

Tesis Doctoral

Transferencia al Río de la Plata de compuestos nitrogenados atmosféricos procedentes del área metropolitana de Buenos Aires

Pineda Rojas, Andrea L.

2007

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Pineda Rojas, Andrea L.. (2007). Transferencia al Río de la Plata de compuestos nitrogenados atmosféricos procedentes del área metropolitana de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Pineda Rojas, Andrea L.. "Transferencia al Río de la Plata de compuestos nitrogenados atmosféricos procedentes del área metropolitana de Buenos Aires". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2007.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Ciencias de la Atmósfera y los Océanos

TRANSFERENCIA AL RIO DE LA PLATA DE COMPUESTOS NITROGENADOS ATMOSFERICOS PROCEDENTES DEL AREA METROPOLITANA DE BUENOS AIRES

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
EN EL AREA CIENCIAS DE LA ATMOSFERA Y LOS OCEANOS

Lic. Andrea L. Pineda Rojas

Directora: Dra. Laura E. Venegas

Dedicada a mi abuelo Noach

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
2. COMPUESTOS NITROGENADOS ATMOSFÉRICOS Y SU TRANSFERENCIA AL MEDIO ACUÁTICO	9
2.1. Introducción	9
2.2. Procesos de depósito atmosférico: métodos de evaluación	10
2.2.1 <i>Depósito húmedo</i>	11
2.2.2 <i>Depósito seco</i>	13
2.3. Compuestos nitrogenados en la atmósfera	16
2.3.1 <i>Óxidos de nitrógeno en la atmósfera</i>	16
2.3.2 <i>Parametrización de las tasas de oxidación de NO_x</i>	24
2.3.3 <i>Parametrización de la formación de NH₄NO₃</i>	29
2.4. Remoción de sustancias de la atmósfera por depósito húmedo	31
2.4.1 <i>Introducción</i>	31
2.4.2 <i>Depósito húmedo de especies gaseosas</i>	32
2.4.3 <i>Depósito húmedo de aerosoles</i>	43
2.5. Remoción de sustancias de la atmósfera por depósito seco	55
2.5.1 <i>Introducción</i>	55
2.5.2 <i>Depósito seco de especies gaseosas</i>	57
2.5.3 <i>Depósito seco de aerosoles</i>	67
2.6. Depósito de N atmosférico en aguas costeras de distintas partes del mundo	73

3. MODELOS DE DISPERSIÓN ATMOSFÉRICA	82
3.1. Introducción	82
3.2. El modelo DAUMOD-RD	84
<i>3.2.1 Módulo de reacciones químicas incluido en el modelo DAUMOD-RD</i>	96
<i>3.2.2 Módulo de depósito húmedo de contaminantes</i>	103
<i>3.2.3 Módulo de depósito seco de contaminantes sobre una superficie libre de agua</i>	104
3.3. El modelo CALPUFF	110
<i>3.3.1 Antecedentes</i>	110
<i>3.3.2 Breve descripción del modelo CALPUFF</i>	113
4. CASO DE ESTUDIO: APORTE DE NITRÓGENO ATMOSFÉRICO AL RÍO DE LA PLATA	122
4.1. El Río de la Plata	122
4.2. Transferencia al Río de la Plata de compuestos nitrogenados atmosféricos procedentes del Área Metropolitana de Buenos Aires	133
<i>4.2.1 Emisiones de NO_x en el AMBA</i>	138
<i>4.2.2 Información meteorológica</i>	147
5. TRANSFERENCIA AL RÍO DE LA PLATA DE COMPUESTOS NITROGENADOS ATMOSFÉRICOS PROCEDENTES DEL ÁREA METROPOLITANA DE BUENOS AIRES: RESULTADOS OBTENIDOS	174
5.1. Parámetros que intervienen en el depósito de N	174
<i>5.1.1 Tasas de transformaciones químicas</i>	175
<i>5.1.2 Coeficientes de limpieza</i>	180
<i>5.1.3 Resistencias y velocidades de depósito</i>	183
5.2. Depósito de nitrógeno inorgánico atmosférico sobre aguas del Río de la Plata	193
<i>5.2.1 Depósito mensual de N atmosférico</i>	193

5.2.2 Depósito anual N atmosférico	222
5.2.3 Comparación con valores de depósito de N obtenidos en aguas costeras en otras partes del mundo	234
6. CONCLUSIONES	238
REFERENCIAS	247
ANEXOS	
Anexo 2.I Aproximación $C \gg C_{eq}$ para el ácido nítrico	264
Anexo 2.II Distribuciones de tamaños de gotas de lluvia	266
Anexo 2.III Expresiones para las velocidades de depósito seco	268
2.III.1 Especies gaseosas	268
2.III.2 Especies en aerosol	269
Anexo 3.I Parámetros estadísticos	271
Anexo 4.I Principales transformaciones químicas del nitrógeno inorgánico en agua	272
Anexo 4.II Efectos del exceso de nitrógeno en el sistema acuático	275
4.II.1 Efectos en la salud humana	275
4.II.2 Efectos en la biota	276
Anexo 4.III Sensibilidad del cálculo del depósito de N a la variación de la concentración de fondo de NH_3	281

RESUMEN

Los contaminantes emitidos a la atmósfera pueden llegar a superficies libres de agua mediante los procesos de depósito seco y húmedo, como parte de los procesos de interacción atmósfera-superficie de agua. De esta forma, la atmósfera es uno de los medios desde el cual, algunas sustancias contaminantes pueden alcanzar el medio acuático (ríos, lagos, estuarios) y afectar la calidad del agua de este sistema. Entre las sustancias que presentan mayor potencial para causar daños en el medio acuático, se encuentran los compuestos de nitrógeno. Gran parte de los compuestos nitrogenados presentes en la atmósfera proviene de la actividad humana que se desarrolla en centros urbanos próximos a las zonas costeras.

El Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) se encuentra entre los diez mayores conglomerados urbanos del mundo y es la tercera mega-ciudad de América Latina. Debido a su ubicación geográfica, cantidades significativas de óxidos de nitrógeno (NO_x) provenientes del gran número de fuentes existentes en la zona urbana pueden ser transportados y transferidos hacia las aguas del Río de la Plata. Anualmente, el viento transporta los contaminantes desde la ciudad hacia el río durante el ~40% del tiempo.

En este trabajo se presenta la primera evaluación de la transferencia de nitrógeno (N) atmosférico proveniente de fuentes de emisión de NO_x en el AMBA, a las aguas costeras del Río de la Plata. Se consideran las emisiones provenientes de las fuentes areales (vehículos, actividades residencial, comercial y de pequeñas industrias, y operaciones de los aviones en los principales aeropuertos) y de fuentes puntuales (chimeneas). Se evalúan los depósitos seco y húmedo de compuestos nitrogenados atmosféricos mediante el desarrollo y la aplicación de modelos de dispersión atmosférica, y se analizan los principales factores que controlan estos procesos en la capa límite atmosférica.

Se desarrolló el modelo de dispersión-reacción-depósito DAUMOD-RD para evaluar las concentraciones en aire de compuestos de N secundarios y el depósito total (seco y húmedo) de estas especies sobre una superficie de agua, cuando las emisiones de NO_x provienen de un gran número de fuentes areales, como por ejemplo, una ciudad costera.

El modelo DAUMOD-RD incluye: (i) un módulo para evaluar las concentraciones en aire de dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido nítrico (HNO_3) gaseoso y nitrato (NO_3^-) aerosol que se generan a partir de las emisiones de NO_x , (ii) un módulo para estimar el

flujo de depósito húmedo, y (iii) un módulo para evaluar el flujo de depósito seco de estas especies sobre una superficie de agua. Las tasas de transformación química para la formación/remoción de estas especies son evaluadas en forma horaria en función de las condiciones atmosféricas. El depósito seco de los compuestos nitrogenados es parametrizado aplicando el método de las resistencias, en función de las condiciones atmosféricas, de las características de las especies (difusividad en aire, solubilidad y reactividad en agua, y velocidad de sedimentación de las partículas de aerosol) y de la rugosidad de la superficie. El flujo de depósito húmedo es calculado aplicando coeficientes de limpieza dependientes de la intensidad de la precipitación y de la especie contaminante.

Asimismo, para estimar el aporte de las emisiones provenientes de las principales fuentes puntuales localizadas en el AMBA, se aplicó el modelo de dispersión atmosférica CALPUFF, recomendado por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (US. EPA). Las parametrizaciones de las reacciones químicas y de los procesos de depósito incluidas en el modelo desarrollado DAUMOD-RD y en el modelo CALPUFF, son similares. Ambos modelos fueron aplicados sobre una superficie de río de $\sim 2339 \text{ km}^2$ frente a la costa del Área Metropolitana de Buenos Aires, con una resolución espacial de 1 km^2 , utilizando tres años (1999-2001) de información meteorológica horaria y datos de emisión de NO_x en el AMBA.

Para el periodo analizado, se obtuvo que el depósito anual medio de N total ($=\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) es $30 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ año}^{-1}$. Los depósitos secos de N-NO_2 , N-HNO_3 y N-NO_3^- contribuyen a este valor con el 44%, 22% y 20%, respectivamente; mientras que los depósitos húmedos de N-HNO_3 y N-NO_3^- , representan el 3% y 11%, respectivamente. El relativamente bajo (14%) aporte del depósito húmedo resulta de la escasa (5.4%) ocurrencia de horas con precipitación en situaciones de viento hacia el río.

Mensualmente, el depósito de N total varía entre $2\text{-}3 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$. Los aportes relativos de las distintas especies de N varían estacionalmente. Durante los meses de invierno, la mayor contribución está dada por los depósitos de NO_2 y NO_3^- aerosol, controlados principalmente por la frecuencia de vientos hacia el río. En el verano, la actividad fotoquímica y la estabilidad de la atmósfera dan lugar a una mayor contribución del depósito de HNO_3 gaseoso. Los resultados muestran que el depósito húmedo mensual de N presenta una variación interanual significativa en función de la variación de la intensidad de la precipitación en horas con viento hacia el río.

Se presentan las distribuciones horizontales del depósito de N en el área de río considerada. El flujo de depósito anual de N total presenta un marcado gradiente, con

valores que se reducen a la mitad de los máximos flujos costeros (de hasta $\sim 137 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ año}^{-1}$) a $\sim 5 \text{ km}$ de la costa. El aporte relativo del depósito húmedo al depósito de N total varía entre el 9% en aguas costeras y el 23% a $\sim 30 \text{ km}$ de distancia de la costa. Los mayores valores de depósito de N total se presentan frente a la Ciudad de Buenos Aires y hacia el Norte, como consecuencia de la mayor frecuencia de vientos provenientes del sector SE-SW. Sin embargo, las zonas del río donde el depósito de N es mayor pueden ser distintas en diferentes meses del año de acuerdo con las rosas de vientos mensuales. Estas variaciones suelen ser significativas en las distribuciones horizontales del depósito húmedo.

Los valores de depósito seco y húmedo de N estimados por los modelos han sido comparados con valores de depósito de N obtenidos para aguas costeras de distintas partes del mundo. Los máximos flujos de depósito seco mensual obtenidos para el depósito en el Río de la Plata varían entre $7\text{-}13 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$, siendo comparables a los obtenidos por otros autores. Sin embargo, los máximos flujos de depósito húmedo obtenidos ($1\text{-}3 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$) son alrededor de un orden de magnitud menor que los valores reportados para otras zonas costeras del mundo. Este resultado se debe a la baja frecuencia de horas con viento hacia el río y ocurrencia de precipitación.

Asimismo, se estimaron los aportes relativos de los distintos tipos de fuentes de emisión al depósito total de N atmosférico total. La contribución de las fuentes areales al depósito de N total varía espacialmente entre el 48-89%, siendo mayor en aguas cercanas a la costa. En toda el área considerada del Río de la Plata (2339 km^2), el 73% del nitrógeno atmosférico depositado proviene de las emisiones de las fuentes areales.

Palabras clave: depósito seco, depósito húmedo, óxidos de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, ácido nítrico gaseoso, nitrato aerosol, modelos de dispersión atmosférica, Río de la Plata, AMBA.

TRANSFER TO DE LA PLATA RIVER OF ATMOSPHERIC NITROGEN COMPOUNDS COMING FROM THE METROPOLITAN AREA OF BUENOS AIRES

Air pollutants emitted to the atmosphere may reach the water surface through dry and wet deposition processes, as part of the atmosphere-water surface interaction processes. In this way, the atmosphere is one of the pathways from which pollutants can reach the aquatic environment (rivers, lakes, estuaries) and affect the water quality of this system. Nitrogen compounds are found between the substances having the greatest potential to cause damage on the aquatic environment. Most of nitrogen compounds present in the atmosphere come from human activities developed at urban centers near coastal zones.

The Metropolitan Area of Buenos Aires (MABA) is considered one of the ten greatest urban conglomerates in the world and the third mega-city in Latin America, following Mexico (Mexico) and Sao Paulo (Brazil). Due to its geographical location, significant amounts of nitrogen oxides (NO_x) coming from the great number of sources existing in the urban zone can be transported and transferred to the waters of the de la Plata River. On the annual average, pollutants are transported from the city towards the river by the wind during ~40% of the time.

In this work, the first evaluation of the transfer of atmospheric nitrogen (N), coming from NO_x emission sources located at MABA, to coastal waters of de la Plata River is presented. Emissions coming from area sources (road transportation, residential, commercial and small industry activities, and aircrafts) and point sources (stacks) are considered. Dry and wet deposition of atmospheric nitrogen compounds are evaluated through the development and application of atmospheric dispersion models, and the main controlling factors of these processes within the atmospheric boundary layer are analyzed.

The dispersion-reaction-deposition model DAUMOD-RD was developed in order to evaluate air concentrations of secondary nitrogen compounds and total (dry and wet) deposition of these species over a water surface, when NO_x emissions come from a great number of area sources such as a coastal city.

The DAUMOD-RD model includes: (i) a module to evaluate the air concentrations of nitrogen dioxide (NO_2), gaseous nitric acid (HNO_3) and nitrate (NO_3^-) aerosol, generated from NO_x emissions, (ii) a module to estimate the wet deposition flux and (iii) a module to estimate the dry deposition flux of these species over a water surface. Chemical transformation rates for the formation/removal of these species are hourly

evaluated as functions of atmospheric conditions. Dry deposition of nitrogen compounds is parameterised applying the resistance method, as a function of atmospheric conditions, species properties (diffusivity in air, solubility and reactivity in water, and particle settling velocity of aerosol species) and surface roughness. Wet deposition flux is calculated applying scavenging coefficients depending on precipitation rate and pollutant species.

To estimate the contribution of the emissions coming from the main point sources located at MABA, the atmospheric dispersion model CALPUFF, recommended by the United States Environmental Protection Agency (US. EPA), was applied. The parameterisations of chemical reactions and deposition processes included in the developed DAUMOD-RD model and in the CALPUFF model are similar. Both models were applied over a river surface of $\sim 2339 \text{ km}^2$ in front of the coast of the Metropolitan Area of Buenos Aires with a spatial resolution of 1 km^2 , using three years (1999-2001) of hourly meteorological information and NO_x emission data in MABA.

For the analyzed period, annual mean deposition of total N ($=\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) is $30 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Dry deposition contributions of N-NO_2 , N-HNO_3 and N-NO_3^- to this value are 44%, 22% and 20%, respectively; while wet depositions of N-HNO_3 and N-NO_3^- , represent 3% and 11%, respectively. The relatively low (14%) contribution of wet deposition results from the low occurrence of hours with precipitation during situations of wind towards the river.

Monthly total N deposition varies between $2\text{-}3 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ month}^{-1}$. The relative contributions of the different N species vary seasonally. During the winter months, the greatest contribution is given by the deposition of NO_2 and NO_3^- aerosol, mainly controlled by the frequency of offshore winds. In summer, photochemical activity and atmospheric stability lead to a greater contribution of gaseous HNO_3 deposition. Results show that monthly wet N deposition presents a significant interannual variation due to the variation of precipitation rate in hours with offshore winds.

Horizontal distributions of N deposition over the considered river surface are presented. Annual total N deposition flux presents a marked gradient, with values decreasing to half of their maximum coastal fluxes (up to $\sim 137 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) at $\sim 5 \text{ km}$ from the coast. The wet deposition relative contribution to total N deposition varies between 9% on coastal waters and 23% at $\sim 30 \text{ km}$ from the coast. Greater total N deposition values occur in front of and towards the North of Buenos Aires City, as a consequence of a greater frequency of winds coming from the SE-SW sector. However, the zones of the river where N deposition is greater may be different in different months of

the year, according to the monthly wind roses. These variations are more significant in wet deposition horizontal distributions.

The dry and wet deposition values estimated by the models have been compared to N deposition values obtained for coastal waters of different parts of the world. Maximum monthly dry deposition fluxes obtained for the de la Plata River vary between 7-13 kg-N km⁻²month⁻¹, being comparable to the values obtained by other authors. However, estimated maximum wet deposition fluxes (1-3 kg-N km⁻²month⁻¹) are around one order of magnitude lower than values reported for other coastal zones of the world. This result is due to the low frequency of hours with wind towards the river and occurrence of precipitation

Furthermore, the relative contributions of the different emission sources to total atmospheric N deposition were estimated. The contribution of area sources to total N deposition varies spatially between 48-89%, being greater on waters near the coast. The 73% of the atmospheric nitrogen deposited on the area of the de la Plata River (2339 km²) comes from the area source emissions.

Keywords: dry deposition, wet deposition, nitrogen oxides, nitrogen dioxide, gaseous nitric acid, nitrate aerosol, atmospheric dispersion models, de la Plata River, AMBA.

1. INTRODUCCIÓN

A principios de la década del '70 la contaminación atmosférica y la contaminación del agua eran consideradas dos problemas ambientales aislados. Sin embargo, hoy existe un mejor conocimiento de la relación entre ambos problemas: contaminantes emitidos a la atmósfera pueden llegar a superficies libres de agua como parte de los procesos de interacción atmósfera-superficie de agua. De esta forma, la atmósfera es uno de los medios desde el cual, algunas sustancias contaminantes pueden alcanzar el medio acuático (ríos, lagos, estuarios) y afectar la calidad del agua de este sistema. La transferencia de sustancias entre la atmósfera y la superficie del agua es de interés no sólo para los estudios de contaminación de ríos, lagos, estuarios y mares, sino también para estudios de contaminación atmosférica, para la biología y en estudios del sistema climático (Sanderson *et al.*, 2006).

Investigadores de diferentes países han dedicado esfuerzos al avance en el conocimiento y la comprensión de los complejos procesos involucrados en el transporte y la transferencia de contaminantes atmosféricos hacia el medio acuático. En la última década se han implementado varios Programas destinados al estudio del intercambio de sustancias entre la atmósfera y el medio acuático. Entre ellos, se encuentran el Proyecto ASGAMAGE (Air-Sea Gas Transfer and Marine Aerosol Generation) realizado en Holanda (Oost, 1998); los Proyectos GASEX (Gas Exchange Experiment), realizados por la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) en el Atlántico Norte (McGillis *et al.*, 2001) y en el Pacífico Ecuatorial (McGillis *et al.*, 2004); el Programa de las Grandes Aguas,

implementado por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (US. EPA: United States Environmental Protection Agency) en cooperación con la NOAA (US. EPA, 2000); el Proyecto ANICE (Atmospheric Nitrogen Inputs into the Coastal Ecosystem) (de Leeuw *et al.*, 2001); el Proyecto SOLAS (Surface Ocean-Lower Atmosphere Study) (Duce y Liss, 2002), el Proyecto LOIS (Land-Ocean Interaction Study) (Neal y Robson, 2000) y el Proyecto BRACE (Bay Region Atmospheric Chemistry Experiment) (Atkeson *et al.*, 2007).

Los contaminantes atmosféricos pueden llegar a la superficie de agua mediante dos procesos de remoción: el depósito seco y el depósito húmedo. El depósito seco tiene lugar cuando las sustancias contaminantes son transportadas hacia la superficie por acción de la gravedad (como en el caso de las partículas) o bien son adsorbidas o absorbidas por la superficie. El depósito húmedo se produce cuando la precipitación (lluvia o nieve) transporta sustancias gaseosas o partículas desde la atmósfera hacia la superficie.

En el depósito seco, la transferencia de contaminantes atmosféricos hacia el medio acuático incluye los siguientes procesos: el transporte turbulento de la sustancia contaminante a través de la capa de superficie de la atmósfera hacia la superficie acuática hasta alcanzar una delgada capa cuasi-laminar cercana a la superficie, la difusión molecular del contaminante a través de esta capa delgada y la transferencia de la sustancia a través de la interfase aire-agua (por ejemplo, la absorción del contaminante o su remoción desde la superficie acuosa por procesos químicos) (Slinn *et al.*, 1978; Liss y Slinn, 1983; Seinfeld y Pandis, 1998; Csanady, 2001, Poor *et al.*, 2006). Estos procesos dependen de las propiedades físicas y químicas del contaminante (tales como su difusividad en aire y su

solubilidad y reactividad en agua) y de su concentración en aire. Dependen también, de los procesos atmosféricos que afectan la distribución de la concentración de la sustancia en aire, incluyendo el transporte y la dispersión producidos por el viento y la turbulencia atmosférica.

Por otra parte, en presencia de precipitación, las gotas de lluvia al caer absorben o “capturan” una fracción de los contaminantes atmosféricos con los que se ponen en contacto. La eficiencia de este mecanismo de remoción depende en parte del tamaño de las gotas, que condiciona la velocidad de caída y por lo tanto el tiempo de permanencia en la atmósfera. Asimismo, para una dada intensidad de precipitación, el tamaño de las gotas determina la relación entre la superficie de la gota y su volumen la cual también afecta la cantidad de material que puede ser removido por la precipitación. La velocidad de intercambio aire-gota de una especie gaseosa depende también de factores tales como la solubilidad del gas en la fase acuosa, la circulación dentro de la gota, la velocidad del aire alrededor de la gota y la tendencia de la especie a reaccionar dentro de la gota (Liss y Slinn, 1983; Seinfeld y Pandis, 1998). En el caso de aerosoles, la captura de los mismos por las gotas de lluvia dependerá también del tamaño de las partículas. Esta “captura” ocurre principalmente mediante los procesos de difusión, impacto e intercepción, los cuales dependen del tamaño de las partículas y del tamaño de las gotas (Seinfeld y Pandis, 1998).

Entre las sustancias que presentan mayor potencial para causar daños en el medio acuático, se encuentran los compuestos de nitrógeno (N). El nitrógeno atmosférico puede ser emitido como óxidos de nitrógeno (NO_x) o como amoníaco (NH_3). La principal fuente antropogénica de NO_x es la combustión de combustibles

fósiles, seguida por la quema de biomasa (Logan, 1983; Hameed y Dignon, 1988; Crutzen, 1990). El NH_3 , en cambio, proviene principalmente de las emisiones de urea desde los desechos de animales domésticos, del uso de fertilizantes nitrogenados, de los cultivos agrícolas y de la quema de biomasa (Warneck, 1988; Galloway *et al.*, 2004). Las fuentes naturales de NH_3 incluyen emisiones desde el suelo y desde superficies acuáticas.

Gran parte de los compuestos de nitrógeno presentes en la atmósfera proviene de la actividad humana que se desarrolla en centros urbanos y áreas industrializadas próximas a las zonas costeras. Las actividades antropogénicas han aumentado considerablemente las emisiones de compuestos nitrogenados a la atmósfera. Globalmente, la producción antropogénica de nitrógeno reactivo ha aumentado en un factor de 10 en los últimos 100 años y se espera que aún aumente un factor de 2 en los próximos 50 años (Galloway *et al.*, 2004).

Cantidades importantes de compuestos de nitrógeno provenientes de las emisiones a la atmósfera desde fuentes ubicadas en tierra, pueden ser transferidas a las aguas a través de la atmósfera (Jickells, 2002; Pryor y Sørensen, 2002). El depósito de nitrógeno atmosférico sobre las superficies de agua es de importancia para estudios de la contaminación de las aguas costeras, en los procesos biogeoquímicos oceánicos y en estudios de cambio climático.

En altas concentraciones, algunos compuestos de nitrógeno tales como los nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-) pueden tener efectos nocivos en los seres humanos. El exceso de NO_3^- en agua potable puede producir efectos adversos sobre la salud, tales como la metahemoglobinemia en los niños. Asimismo, el ácido nítrico (HNO_3) produce acidez del agua superficial y contribuye a la

concentración de NO_3^- en agua (US. EPA, 2000). Los cambios en la acidez del agua pueden dar lugar a importantes cambios en la estructura del ecosistema.

El Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) se encuentra entre los diez mayores conglomerados urbanos del mundo y es la tercera mega-ciudad de América Latina, después de la Ciudad de México (México) y San Pablo (Brasil). La Ciudad de Buenos Aires tiene casi tres millones de habitantes en una superficie de aproximadamente 203 km² y presenta una importante actividad comercial y administrativa. El Gran Buenos Aires tiene una superficie aproximada de 3627 km² y una población de 8684437 habitantes. El AMBA se encuentra a orillas del Río de la Plata, un estuario somero de 327 km de largo y cuyo ancho varía desde 2 km en su nacimiento hasta 227 km en la desembocadura (FREPLATA, 2004). Debido a la ubicación del conglomerado urbano, los contaminantes atmosféricos provenientes del gran número de fuentes existentes en la zona urbana, pueden llegar al Río de la Plata. Anualmente, el viento transporta los contaminantes desde la ciudad hacia el río durante el ~40% del tiempo. Un estudio de la calidad del agua del Río de la Plata (AGOSBA-OSN-SIHN, 1994) menciona que la atmósfera es una de las diferentes vías de entrada de los contaminantes hacia el sistema acuático, señalando que la transferencia de sustancias contaminantes desde la atmósfera hacia el Río de la Plata puede ser importante. Asimismo, Nagy *et al.* (2002) analizaron síntomas de eutrofización en el Río de la Plata y determinaron que el estuario está moderadamente eutroficado. Sin embargo, según estos autores, las tendencias crecientes en las descargas de agua dulce y de nutrientes, junto con el bajo potencial del sistema para diluir nutrientes, sugieren que el estuario presenta una tendencia a empeorar

las condiciones de eutroficación tales como la disminución de oxígeno disuelto y las floraciones de algas nocivas.

En este trabajo se evalúa la transferencia de nitrógeno atmosférico hacia las aguas costeras del Río de la Plata mediante la aplicación de modelos de dispersión-depósito a las emisiones de óxidos de nitrógenos provenientes de las principales fuentes localizadas en el Area Metropolitana de Buenos Aires. Estas fuentes incluyen los automotores (vehículos, camiones, buses); procesos de combustión asociados a la actividad doméstica, comercial y de pequeñas industrias; y el movimiento de aterrizaje-carreteo-despegue de aviones en el Aeroparque Jorge Newbery y el Aeropuerto Internacional Ministro Pistarini en Ezeiza. Estas fuentes serán consideradas como fuentes areales. Además, se incluirán las emisiones provenientes de las principales fuentes puntuales ubicadas en el AMBA cerca de la costa y que corresponden a las chimeneas de las Centrales Térmicas Generadoras de Electricidad y de la petroquímica localizada en Dock Sud.

Los contaminantes atmosféricos de interés en este trabajo son los compuestos de nitrógeno generados a partir de las emisiones de NO_x provenientes de procesos de combustión de las principales fuentes localizadas en el AMBA. Se considera la cantidad de NO_x emitida como masa de dióxido de nitrógeno (NO_2). Una parte del NO_2 puede depositar (en forma “seca”) sobre la superficie del agua y otra parte, puede ser removida de la atmósfera mediante la formación de ácido nítrico (HNO_3) y nitratos orgánicos (Atkinson *et al.*, 1982; Atkinson, 2000; Khoder, 2002). El HNO_3 , a su vez, puede reaccionar con otras especies, tales como el amoníaco, para formar aerosol nitrato (NO_3^-) (Wesely y

Hicks, 2000; Redington y Derwent, 2002). El HNO_3 gaseoso y el NO_3^- aerosol pueden ser transferidos a la superficie del agua por depósitos seco y húmedo.

Se desarrolla un modelo de dispersión-depósito (DAUMOD-RD) que permite evaluar la concentración de contaminantes nitrogenados en aire y el depósito total (seco y húmedo) de nitrógeno atmosférico sobre una superficie de agua, cuando las emisiones provienen de un gran número de fuentes areales, como por ejemplo, una ciudad costera. El modelo propuesto se basa en el modelo para fuentes areales (DAUMOD), evaluado oportunamente utilizando datos provenientes de diferentes ciudades (Nashville, Frankfurt, Bremen, Copenhague, Buenos Aires) (Mazzeo y Venegas, 1991, 2004; Venegas y Mazzeo, 2001, 2002, 2006).

El modelo DAUMOD-RD incluye: (i) un módulo para evaluar la concentración en aire de dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido nítrico gaseoso (HNO_3) y nitrato (NO_3^-) aerosol que se generan a partir de emisiones areales de NO_x , (ii) un módulo para estimar el flujo de depósito húmedo de un contaminante atmosférico gaseoso (ácido nítrico) y de aerosol (nitrato de amonio), sobre una superficie de agua y (iii) un módulo para estimar el flujo de depósito seco de especies gaseosas (dióxido de nitrógeno y ácido nítrico) y de aerosoles (nitrato de amonio) sobre una superficie de agua. El modelo puede ser aplicado con una resolución espacial de 1km^2 y una resolución temporal horaria.

Asimismo, para poder estimar el aporte de las emisiones provenientes de las principales fuentes puntuales (chimeneas) localizadas en el AMBA cerca de la zona costera, se aplicará el modelo de dispersión atmosférica CALPUFF (Scire *et al.*, 2000) recomendado por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados

Unidos de América. Este modelo supone que los contaminantes se distribuyen en forma gaussiana dentro de un volumen de aire que es considerado como una “nube” transportada por el viento. Este modelo incluye la formación de contaminantes secundarios, calcula sus concentraciones en aire y los flujos de depósito húmedo y seco sobre distintos tipos de superficies. Cabe destacar que las parametrizaciones de reacciones químicas y de remoción de contaminantes incluidas en el modelo desarrollado DAUMOD-RD y en el modelo CALPUFF, son similares.

Ambos modelos se aplicarán considerando tres años (1999-2001) de información meteorológica horaria registrados en la Estación Meteorológica Aeroparque Aero (Servicio Meteorológico Nacional) y datos de emisión de NO_x en el AMBA (Pineda Rojas *et al.*, 2007). Asimismo, los modelos DAUMOD-RD y CALPUFF se aplicarán con una resolución espacial de 1 km^2 sobre una superficie de río de aproximadamente 2339 km^2 frente a la costa del Area Metropolitana de Buenos Aires.

De esta forma, este trabajo presenta la primera evaluación de la transferencia de nitrógeno atmosférico proveniente de fuentes de emisión de NO_x en el AMBA a las aguas costeras del Río de la Plata. Se analizarán los aportes relativos de nitrógeno atmosférico a aguas costeras del Río de la Plata, debidos los depósitos seco y húmedo y a cada especie (N-NO_2 , N-HNO_3 y N-NO_3^-) y se estudiarán las variaciones espacial y mensual de estos aportes. Asimismo, se compararán los valores obtenidos del depósito de nitrógeno atmosférico sobre la superficie de agua, con los obtenidos por diferentes autores en otros lugares costeros.

2. COMPUESTOS NITROGENADOS ATMOSFÉRICOS Y SU TRANSFERENCIA AL MEDIO ACUÁTICO

2.1. Introducción

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) emitidos a la atmósfera como producto de las actividades humanas que se desarrollan en zonas urbanas costeras pueden ser transportados por la atmósfera y transferidos a la superficie libre de agua adyacente. Esta transferencia forma parte de los procesos físico-químicos atmosféricos y de los procesos de interacción entre la atmósfera y la superficie de agua. A medida que los NO_x son transportados y dispersados por el viento y la turbulencia atmosférica, reaccionan con otras especies presentes en el aire para dar lugar a otras especies de nitrógeno.

En la atmósfera, la oxidación de los óxidos de nitrógeno da origen al ácido nítrico (HNO_3). Durante horas diurnas, el principal proceso químico responsable de la remoción de NO_x desde la troposfera está dado por la reacción entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el radical oxidrilo (OH), generando HNO_3 gaseoso como producto final. En horas de la noche, el principal mecanismo de remoción de los NO_x atmosféricos lo constituye la reacción entre el NO_2 y el radical nitrato (NO_3), dando origen al pentóxido de nitrógeno (N_2O_5) que, al reaccionar con vapor de agua genera HNO_3 . El ácido nítrico puede luego combinarse con amoníaco (NH_3) gaseoso para formar el aerosol nitrato de amonio (NH_4NO_3) (Seinfeld y Pandis, 1998; Atkinson, 2000; Jenkin y Clemitshaw, 2000).

Cuando el viento se dirige hacia una superficie libre de agua, los contaminantes atmosféricos pueden ser transferidos hacia el cuerpo de agua

mediante los procesos de depósito seco y húmedo. El depósito seco tiene lugar cuando las sustancias contaminantes son transportadas hacia la superficie en ausencia de precipitación, principalmente por la turbulencia atmosférica para luego ser adsorbidas o absorbidas por la superficie o bien son dirigidos hacia la superficie por acción de la gravedad (como en el caso de las partículas). El depósito húmedo se produce cuando la precipitación (lluvia o nieve) transporta sustancias gaseosas o partículas desde la atmósfera hacia la superficie. La importancia relativa de ambos procesos de depósito en la remoción de un contaminante atmosférico depende de las características físicas de la sustancia, de su solubilidad en agua, de la intensidad de la precipitación y de las características de la superficie (tipo de cobertura de la superficie).

En la transferencia de compuestos nitrogenados atmosféricos a la superficie del agua, se evaluarán los depósitos de nitrógeno en NO_2 , en HNO_3 gaseoso y en NO_3^- aerosol. Generalmente, puede considerarse que el depósito de nitrógeno en amonio (NH_4^+) constituye un “retorno” del mismo al cuerpo de agua y por lo tanto, no representa un aporte antropogénico genuino de nitrógeno atmosférico al agua (Castro *et al.*, 2000; Hertel *et al.*, 2002; Clark y Kremer, 2005).

2.2. Procesos de depósito atmosférico: métodos de evaluación

Existen distintas metodologías para evaluar la cantidad de material que se transfiere desde la atmósfera hacia la superficie a través de los procesos de depósito seco y húmedo. En general, estas metodologías pueden ser divididas en

dos categorías: directas e indirectas. En los métodos directos, se hace una determinación explícita del flujo de material depositado sobre la superficie. Estos métodos requieren de pocas suposiciones iniciales pero, generalmente demandan mucho esfuerzo e instrumentación relativamente sofisticada. Los métodos indirectos permiten obtener valores del flujo de depósito a partir de mediciones de otras variables, tales como la concentración media o los gradientes verticales de la concentración media del material depositante (Seinfeld y Pandis, 1998).

Por otra parte, debido a la dificultad de medir concentraciones en aire y variables atmosféricas turbulentas sobre la superficie de agua, sólo algunos de los métodos desarrollados para evaluar flujos de depósito atmosférico pueden ser aplicables sobre superficies acuáticas. En muchos casos, los flujos de depósito seco y húmedo sobre la superficie de agua son considerados como cierta fracción de los valores obtenidos sobre tierra en regiones cercanas (Clark y Kremer, 2005).

2.2.1 Depósito húmedo

- Medición de las concentraciones en agua de lluvia

El flujo de depósito húmedo (F_w) es frecuentemente (Poor *et al.*, 2001; Gao, 2002; Luo *et al.*, 2002; Whitall *et al.*, 2003; Strayer *et al.*, 2007) obtenido a partir de mediciones “in situ” de la concentración de la especie en el agua de lluvia (C_w) y de la intensidad de la precipitación (p_0). De esta forma, el depósito húmedo puede ser evaluado como $F_w = p_0 C_w$ para diferentes periodos de promedio (diario, semanal, etc). En la actualidad, existen procedimientos analíticos de

muestreo y de almacenamiento mediante los cuales muchas especies químicas presentes en la precipitación pueden ser medidas con precisión. Sin embargo, la eficiencia de colección de agua del pluviómetro varía en función de la geometría de la entrada y de la velocidad del viento; y por lo tanto, la cuantificación de la cantidad de precipitación colectada es muchas veces incierta. Consecuentemente, la evaluación de los flujos de depósito húmedo suele tener más error que las correspondientes mediciones de la composición de la precipitación (SOLAS, 2004).

- Aplicación de coeficientes de limpieza

Una metodología ampliamente utilizada (Mircea *et al.*, 2000; Hertel *et al.*, 2002; Chate *et al.*, 2003; Chate y Pranesha, 2004; Loosmore y Cederwall, 2004; Carstensen *et al.*, 2005) para estimar el flujo de depósito húmedo está dada por la aplicación de “coeficientes de limpieza”. Si se supone que el contaminante es irreversiblemente soluble y que el tamaño de las gotas no varía con la altura, el flujo de depósito húmedo puede estimarse en función de un “coeficiente de limpieza” (Λ) y de la concentración media del contaminante en la columna de aire (Liss y Slinn, 1983; Seinfeld y Pandis, 1998). El coeficiente Λ es una función compleja de las características del contaminante (su difusividad en aire, su solubilidad y su reactividad en agua) y de la naturaleza de la precipitación (distribución del tamaño de las gotas e intensidad de la precipitación) (Seinfeld y Pandis, 1998; Mircea *et al.*, 2004, Calderón *et al.*, 2007). Sin embargo, considerando diferentes modelos de tamaños de gotas e intensidades de precipitación, puede obtenerse una expresión para estimar Λ en función de la

intensidad de la precipitación y de un “cociente de lavado” que depende del contaminante (Maul, 1980; Levine y Schwartz, 1982; Scire *et al.*, 2000; Sportisse y du Bois, 2002; Mircea *et al.*, 2004).

2.2.2 Depósito seco

Entre los métodos que se aplican para determinar el flujo de depósito seco (F_d) sobre una superficie, se encuentran: el uso de superficies “sustitutas”, el método de la correlación turbulenta, el método de acumulación turbulenta, el método gradiente y el método de inferencia (Seinfeld y Pandis, 1998; Pryor y Barthelmie, 2000).

- Método de la superficie “sustituta”

El método de la superficie “sustituta” consiste en coleccionar el material depositante sobre una superficie artificial (filtro) durante un periodo de tiempo (generalmente de 24 horas) y analizar luego la cantidad de masa de la especie coleccionada. Los flujos de depósito obtenidos de esta manera serán representativos del depósito seco de la especie siempre que la superficie no sea un factor dominante en el depósito de la sustancia. Debido a ello, esta técnica es usada principalmente para estimar el depósito seco de partículas, en el cual la naturaleza de la superficie no es tan importante como en el caso de los gases. Por otra parte, esta técnica permite obtener flujos de depósito seco

representativos en la escala espacial del elemento de superficie muestreado, típicamente en el orden del metro cuadrado. Por lo tanto, el valor de F_d obtenido será representativo del área total sólo si el elemento muestreado es representativo de la superficie total.

- Método de la correlación turbulenta

El método de la correlación turbulenta se encuentra entre las técnicas de medición directa más comunes para evaluar el depósito seco de especies químicas (Wesely *et al.*, 1982). A partir de mediciones de la velocidad vertical (w) y de la concentración del contaminante en aire (C), se obtienen series temporales de las correspondientes fluctuaciones, w' y C' . Estos valores son utilizados para derivar el flujo turbulento vertical medio de la sustancia contaminante ($-\overline{w'C'}$). Asumiendo que no ocurren reacciones químicas, este transporte turbulento vertical es una medida directa del flujo de depósito local, en el punto de medición. Este método asume condiciones estacionarias durante el periodo de medición. Esta metodología es ampliamente utilizada, por ejemplo, para evaluar el flujo de dióxido de carbono (CO_2) entre el mar y la atmósfera (McGillis *et al.*, 2004).

- Método de acumulación turbulenta

El método de acumulación turbulenta depende esencialmente de las mismas condiciones y suposiciones que la correlación turbulenta. En este método, el aire es colectado en dos filtros (contenedores) separados, donde la velocidad vertical determina qué filtro recibe el aire muestreado (Hicks y McMillen, 1984). Un

filtro es utilizado para las velocidades verticales positivas y el otro para las velocidades verticales negativas. Luego se analiza la concentración de la especie de interés en el aire colectado y de los resultados se calcula el flujo neto del contaminante entre la superficie y la atmósfera (Businger, 1986).

- *Método gradiente*

El método gradiente está basado en la teoría de transporte-gradiente. Mediante este método, el flujo de depósito seco puede expresarse como $F_d = K_z (\partial C / \partial z)$, donde K_z es el coeficiente de difusividad turbulenta vertical para la transferencia de masa (Arya, 1999) y $(\partial C / \partial z)$ es el gradiente vertical de la concentración de la especie en aire. Si bien el método gradiente es bastante simple de entender teóricamente, requiere que los valores de concentración sean determinados en forma precisa en dos o más niveles, debido a que la diferencia entre tales valores puede ser muy pequeña si el flujo de depósito es pequeño y por lo tanto, el error en la estimación del depósito en estos casos sería mayor.

- *Método de inferencia*

Mediante el método de inferencia, el flujo de depósito seco de una especie puede expresarse como el producto entre su concentración en aire cerca de la superficie y una “velocidad de depósito” (v_d), $F_d = v_d C$. De esta forma, el método requiere de valores de la concentración de la especie a una altura de referencia y de la velocidad de depósito de la especie. Frecuentemente, se utilizan valores de

v_d empíricos publicados en la literatura (Imboden *et al.*, 2003; Clark y Kremer, 2005).

Asimismo, entre los métodos más ampliamente utilizados para estimar la velocidad de depósito se encuentra el “método de las resistencias” (Seinfeld y Pandis, 1998; Prior y Balthermie, 2000; Hertel *et al.*, 2002; Luo *et al.*, 2002; Carstensen *et al.*, 2005; Schlünzen y Meyer, 2007), aplicable a la capa límite de superficie atmosférica y a la transferencia de contaminantes a través de la interfase atmósfera-agua. Mediante el principio de la analogía con la resistencia eléctrica, la transferencia de masa de contaminantes desde la atmósfera hacia la superficie se puede expresar en función de distintas “resistencias”. Estas “resistencias” representan la oposición del medio al transporte de una sustancia contaminante hacia la superficie a través de la atmósfera.

2.3. Compuestos nitrogenados en la atmósfera

2.3.1 Óxidos de nitrógeno en la atmósfera

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son compuestos gaseosos de nitrógeno y oxígeno que se forman a través de la oxidación a altas temperaturas de nitrógeno diatómico encontrado en aire de combustión. El nitrógeno molecular diatómico (N_2) es un gas relativamente inerte que constituye cerca del 78% del aire que respiramos. Sin embargo, el elemento químico nitrógeno (N), como átomo simple, puede ser reactivo y formar junto con los iones de oxígeno distintos tipos de

óxidos. A altas temperaturas, usualmente mayores que 1300°C, el nitrógeno molecular y el oxígeno (O₂) en el aire de combustión se disocian a sus estados atómicos y participan en una serie de reacciones, dando lugar a diferentes compuestos de nitrógeno cuyas concentraciones relativas dependen de las características de la combustión.

En la troposfera, los óxidos de nitrógeno más abundantes son el NO, NO₂ y N₂O. En la Tabla 2.1 se presentan estos compuestos y sus características relevantes en la química atmosférica y en la transferencia de nitrógeno atmosférico a una superficie de agua, incluyendo sus reactividades, sus tiempos de residencia en la atmósfera y sus solubilidades en agua.

Las emisiones de NO_x provenientes de los procesos de combustión son principalmente en la forma de NO. La mayor parte del NO emitido a la atmósfera es oxidado a NO₂ dentro de una escala de tiempo de algunos minutos (Janssen *et al.*, 1988; US. EPA, 1999a; Karppinen *et al.*, 2000). El NO₂ es un gas tóxico irritante, afecta principalmente el sistema respiratorio y es precursor del ozono (O₃) y del ácido nítrico (HNO₃), siendo este último una componente importante de la lluvia ácida. Por sus posibles efectos en la salud es el único compuesto gaseoso de nitrógeno regulado por las políticas medioambientales. De esta forma, el término NO_x es usado para indicar la concentración total de monóxido de nitrógeno más dióxido de nitrógeno (NO_x=NO+NO₂). Por otra parte, el término NO_y se usa frecuentemente para indicar los NO_x junto con los compuestos producidos de la oxidación de los NO_x, incluyendo el ácido nítrico (HNO₃), el peroxiacetilnitrato (PAN=C₂H₃O₅N) y otros compuestos. De los compuestos de

NO_y, el HNO₃ y el PAN son las especies troposféricas más importantes (Sandholm *et al.*, 1994).

Tabla 2.1 Principales óxidos de nitrógeno (NO_x) en la atmósfera y sus propiedades (Fuentes: Seinfeld y Pandis, 1998; US. EPA, 1999a)

Compuesto	Propiedades	Tiempo de vida en la atmósfera	Efectos
Monóxido de nitrógeno (NO)	<ul style="list-style-type: none"> - gas incoloro con olor dulce penetrante - altamente inestable - poco soluble en agua 	~pocos minutos*	<ul style="list-style-type: none"> - gas tóxico - absorbe oxígeno en la sangre, pero por su baja solubilidad, no presenta una amenaza real salvo en los niños e individuos muy sensibles
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - gas parduzco con fuerte olor desagradable - moderadamente soluble en agua - se descompone en agua 	<ul style="list-style-type: none"> ~1 día en la troposfera baja ~1 semana en la alta 	<ul style="list-style-type: none"> - gas tóxico irritante - afecta principalmente el sistema respiratorio - precursor del HNO₃
Óxido de dinitrógeno (N ₂ O)	<ul style="list-style-type: none"> - gas incoloro con olor dulce - medianamente reactivo - soluble en agua 	~100-150 años	<ul style="list-style-type: none"> - gas del "efecto invernadero" - sustancia reductora del O₃ tanto en la troposfera como en la estratosfera - ligeramente tóxico - provoca alucinaciones

* dependiendo del carácter oxidante de la atmósfera

A diferencia del NO y NO₂, el N₂O es emitido en gran medida por fuentes biogénicas (bacterias en suelos y océanos). A pesar de su concentración relativamente baja en la atmósfera, el N₂O es el cuarto gas más importante del efecto invernadero, luego del vapor de agua, el dióxido de carbono (CO₂) y el metano (CH₄), dado que absorbe radiación de onda larga y por lo tanto contribuye al calentamiento global. Además, por su tiempo de residencia grande (~100-150

años), puede ser transportado a la estratosfera, donde contribuye a la disminución del espesor de la capa de ozono (US. EPA, 1999a).

Asimismo, la química de la troposfera incluye reacciones que forman y destruyen ozono (O_3). En la atmósfera, el ozono se genera mediante la reacción entre el oxígeno atómico (O) y oxígeno molecular (O_2). Teniendo en cuenta que las longitudes de onda de la luz solar que llega a la troposfera exceden los 290 nm y que el O_2 sólo absorbe radiación de longitudes de onda más cortas que ésta, la fuente de oxígeno atómico en la troposfera no puede ser el O_2 . Esa fuente es provista por la presencia de dióxido de nitrógeno (NO_2) en la atmósfera. En presencia de la radiación ultravioleta (UV) proveniente de la luz solar, el NO_2 reacciona para formar O_3 y NO . Luego, el NO reacciona con radicales libres en la atmósfera, que también son generados por la radiación UV actuando sobre compuestos orgánicos volátiles (COV). Los radicales libres entonces reciclan el NO a NO_2 . En este sentido, cada molécula de NO puede producir ozono múltiples veces. Esto continúa hasta que los COV son reducidos a cadenas cortas de compuestos de carbono que dejan de ser foto-reactivos. Usualmente, una molécula COV puede hacer esto alrededor de 5 veces. Por lo tanto, la concentración de ozono presente en la troposfera es el producto de la contaminación por NO_x y COV.

En presencia de luz solar, la formación de ozono ocurre como resultado de la fotólisis del NO_2 . La fotólisis de NO_2 en longitudes de onda menores que 424 nm produce NO y O , mediante la siguiente reacción:



El átomo de O se combina inmediatamente con una molécula de oxígeno para formar O₃:



M representa N₂ o O₂ u otra tercer molécula que absorba el exceso de energía vibracional y por lo tanto estabilice la molécula de O₃ formada. Una vez formado, el O₃ reacciona con el NO para regenerar NO₂:



El tiempo característico de este ciclo de reacciones es en general suficientemente corto, de forma tal que se alcanza el estado estacionario rápidamente (Seinfeld y Pandis, 1998).

Otras reacciones igualmente importantes en la formación de O₃ son las que involucran monóxido de carbono (CO) y el radical oxidrilo (OH). El monóxido de carbono no reacciona fácilmente con ninguna de las especies presentes en el sistema aire-NO_x. El OH, a diferencia de muchos radicales formados a partir de moléculas que contienen carbono, es no reactivo hacia el oxígeno y por lo tanto “sobrevive” para reaccionar con la mayoría de las especies de traza atmosféricas.

El monóxido de carbono reacciona con el radical oxidrilo para dar dióxido de carbono y el radical HO₂:



Cuando el NO está presente, la reacción atmosférica más importante en la que participa el HO₂ es con el NO:



El radical HO₂ que reconvierte NO a NO₂, da origen en el proceso al radical OH, que luego está disponible para reaccionar con otra molécula de CO. Por lo tanto, la formación neta de O₃ ocurre porque la conversión de NO a NO₂ es lograda por el radical HO₂ (expresión (2.5)) más que por la reacción con el O₃ (expresión (2.3)).

Este sistema de reacciones puede ocurrir repetidamente hasta que una de las moléculas es removida del sistema mediante una “reacción de terminación”. La terminación de la cadena puede ocurrir cuando el NO₂ y el OH reaccionan para formar ácido nítrico (HNO₃) gaseoso de acuerdo con:



El ácido nítrico es un importante contaminante atmosférico. Es asimismo, un componente importante de la lluvia ácida y es precursor de las partículas de nitrato, las cuales por ser muy solubles en agua pueden contribuir significativamente al depósito de nitrógeno sobre superficies acuáticas.

En horas de la noche, el principal mecanismo de remoción de NO_x de la atmósfera está dado por la reacción entre el NO₂ y el radical nitrato (NO₃) para producir pentóxido de nitrógeno (N₂O₅), que reacciona con vapor de agua para generar HNO₃ (Seinfeld y Pandis, 1998). El radical nitrato (NO₃) gaseoso es

formado mediante las siguientes reacciones (Atkinson, 1991; Wayne *et al.*, 1991; Platt y Heintz, 1994):



El N_2O_5 alcanza el equilibrio con el NO_2 y el radical NO_3 relativamente rápido (~1 minuto a 298 K).

Las reacciones homogéneas en la fase gaseosa de N_2O_5 con vapor de agua y otros gases de traza son extremadamente lentas, sin embargo la hidrólisis heterogénea del N_2O_5 :

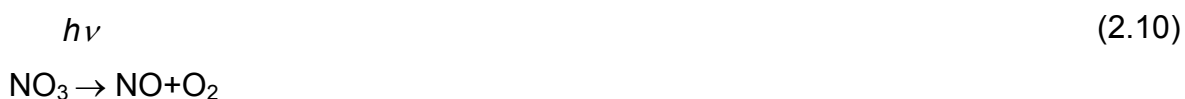


que ocurre en las partículas de aerosol o en las gotas de las nubes es importante (Seinfeld y Pandis, 1998). Por su naturaleza heterogénea, la reacción (2.9) tiene una velocidad de reacción variable y difícil de determinar en condiciones troposféricas.

La reacción (2.9) constituye un camino alternativo a la reacción (2.6) para convertir NO_x en ácido nítrico. En realidad, la reacción (2.9) es, en muchos casos, tan importante como la conversión “fotoquímica” de NO_x a HNO_3 mediante el radical OH (reacción (2.6)). La importancia de la reacción (2.9) surgió luego de la verificación experimental de la presencia de radicales NO_3 en la troposfera. Los tiempos de vida del NO_3 observados en la atmósfera son función de la humedad

relativa (Platt y Heintz, 1994). Para valores de la humedad de relativa (HR) menores que ~50%, el tiempo de vida del NO₃ es de alrededor de 40 minutos, pero si HR es mayor que 50%, el tiempo de vida del NO₃ se reduce a unos pocos minutos. Estos tiempos de vida del NO₃ son consistentes con la pérdida de N₂O₅, mediante la reacción (2.9), que está en equilibrio con el NO₃ (reacción (2.8)).

La reacción (2.9) no es importante en horas diurnas debido a que el NO₃ (precursor del N₂O₅ mediante la reacción (2.8)), es fotolizado rápidamente mediante dos caminos:



con un tiempo de vida (en horas del mediodía) de ~ 5 segundos y además reacciona con el NO:



de forma suficientemente rápida como para que el NO y el NO₃ no puedan coexistir en concentraciones de unas pocas partes por trillón (ppt) o mayor.

El ácido nítrico (HNO₃) que se forma a partir de las reacciones (2.6) y (2.9), puede luego reaccionar con otras especies presentes en la atmósfera para formar partículas o sales de nitrato. El HNO₃ reacciona con el amoníaco (NH₃) presente en la atmósfera en forma reversible para dar nitrato de amonio (NH₄NO₃) sólido o líquido a través de la siguiente reacción (Seinfeld y Pandis, 1998):



Esta reacción resulta un camino importante en la formación de partículas de nitrato en la atmósfera. El nitrato de amonio es formado en áreas con concentraciones altas de amoníaco y ácido nítrico y bajas concentraciones de sulfato, ya que el NH_3 reacciona preferentemente con este último. Dependiendo de la humedad relativa (HR) y de la temperatura del aire (T_a), el nitrato de amonio puede existir como sólido o como una solución acuosa de iones amonio (NH_4^+) y nitrato (NO_3^-). Si la humedad relativa es mayor que la humedad relativa de deliquesencia (HRD), dada por (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$\ln(\text{HRD}) = \frac{723.7}{T_a} + 1.6957 \quad (2.14)$$

entonces el estado de equilibrio del NH_4NO_3 corresponde a partículas líquidas de NH_4NO_3 y en ese caso la correspondiente reacción de disociación está dado por (Seinfeld y Pandis, 1998):



2.3.2 Parametrización de las tasas de oxidación de NO_x

De acuerdo con lo presentado en la Sección anterior, los NO_x pueden ser oxidados a HNO_3 y otros nitratos (tales como el PAN) (Atkinson *et al.*, 1982;

Seinfeld y Pandis, 1998). La formación de nitratos orgánicos es el segundo camino más importante en la oxidación de NO_x (Scire *et al.*, 1984).

Estudios de campo y de laboratorio de foto-oxidaciones de hidrocarburos (HC) y NO_x han dado lugar al desarrollo de modelos detallados de reacciones químicas (Carter *et al.*, 1979; Atkinson *et al.*, 1980) que, aún considerando un solo hidrocarburo, pueden involucrar más de cien reacciones elementales. Atkinson *et al.* (1982) describieron un método para simplificar el esquema completo de reacciones, reduciendo el número de reacciones elementales y obteniendo un mecanismo adecuado para aplicar en ambientes urbanos. El mecanismo de reacciones químicas descrito por Atkinson *et al.* (1982) está basado en datos de la cinética de reacción de una selección de foto-oxidaciones de hidrocarburos/óxidos de nitrógeno/dióxido de azufre (HC/ NO_x / SO_2). En su versión simplificada, el esquema de reacciones (presentado en el Apéndice 1 de Atkinson *et al.*, 1982) incluye 83 reacciones químicas y puede ser utilizado para evaluar las relaciones entre hidrocarburos, NO_x y SO_2 , precursores de la formación de ozono, sulfatos y nitratos. Sin embargo, la inclusión de este “mecanismo de reacciones químicas” en modelos de dispersión atmosférica para áreas urbanas está limitada por la falta de datos apropiados de concentraciones y emisiones de las diversas especies químicas involucradas en el esquema. El uso de esquemas químicos detallados en los modelos de dispersión atmosférica requiere que la información de entrada tenga la misma resolución que el esquema de reacciones químicas. Además, la exactitud de los resultados de los modelos de dispersión atmosférica para especies químicamente reactivas depende no sólo del esquema químico utilizado sino también de las formulaciones del transporte, dispersión y depósito de los contaminantes en el aire. Por ejemplo, en algunos casos, la formulación del

modelo de dispersión atmosférica no permite la inclusión de algoritmos para evaluar especies intermedias y/o de reacciones de segundo orden (Scire *et al.*, 1984).

Debido a que la oxidación del SO₂ y NO₂ depende fuertemente de la fotoquímica de la fase gaseosa, Scire *et al.* (1984) derivaron expresiones para estimar las tasas de formación de los contaminantes a partir de resultados obtenidos de simulaciones con un modelo fotoquímico. Estos autores aplicaron un modelo de la caja fotoquímico, considerando un amplio rango de condiciones ambientales. El modelo fue diseñado para simular plumas de gases dispersándose en y reaccionando con una atmósfera considerada “de fondo”. Scire *et al.* (1984) utilizaron el mecanismo de reacciones fotoquímicas de HC/NO_x/SO₂ propuesto por Atkinson *et al.* (1982) y aplicaron el modelo fotoquímico, variando cinco grupos de parámetros que condicionen las tasas de foto-oxidación de las plumas de gases. Estos parámetros “sustitutos” incluyeron información de la estación del año (valores de radiación solar y temperatura del aire), de la reactividad de la atmósfera “de fondo”, de las condiciones de dispersión atmosférica, de las emisiones y de la masa de NO_x en la pluma de gases. A partir de la aplicación del modelo fotoquímico, Scire *et al.* (1984) generaron una base de datos conformada por 1224 tasas de conversión horarias y las condiciones ambientales asociadas. La base de datos incluyó las tasas de conversión de dióxido de azufre a sulfato aerosol, de los NO_x a todos los productos y de los NO_x a HNO₃, considerando valores de temperaturas ambiente entre 10°C y 30°C, variación diurna de la radiación solar correspondiente a una latitud de 40°, valores de concentración de fondo de ozono variando entre 0.01-0.2 ppm y de HC entre 0.05-2.0 ppmC, velocidad del viento entre 1.5-5.0 m s⁻¹ y

las distintas condiciones de estabilidad atmosférica. Los autores aplicaron regresiones lineales entre las tasas de conversión obtenidas y las distintas variables involucradas, para determinar las variables más importantes y las mejores ecuaciones de regresión. Encontraron que las tasas de oxidación de NO_x predichas por el modelo estaban principalmente correlacionadas con la concentración de fondo de ozono, la estabilidad atmosférica y la concentración media de NO_x en la pluma de gases. Las expresiones de las tasas de transformación diurnas (% h⁻¹) determinadas fueron las siguientes (Scire *et al.*, 1984, 2000):

- para la pérdida de NO₂

$$k_1 = 1206 [O_3]^{1.5} S^{-1.41} [NO_x]_m^{-0.329} \quad (2.16)$$

- para la formación de HNO₃

$$k_2 = 1262 [O_3]^{1.45} S^{-1.34} [NO_x]_m^{-0.122} \quad (2.17)$$

donde k_1 es la tasa de transformación (% h⁻¹) de NO_x (expresado como NO₂) a HNO₃ y nitratos orgánicos (RNO₃, incluyendo el PAN), k_2 es la tasa de transformación (% h⁻¹) de NO_x (como NO₂) a HNO₃ (solamente), [O₃] es la concentración de fondo de ozono (ppm), S es el índice de estabilidad atmosférica que varía entre 2 y 6 (de acuerdo con las clases de estabilidad de Pasquill-Gifford-Turner, 2 para las clases A y B, 3 para la clase C, 4 para la clase D, 5 para la clase E y 6 para la clase F) y [NO_x]_m es la concentración (ppm) media de NO_x en la pluma de contaminantes. Scire *et al.* (1984) obtuvieron coeficientes de

correlación para estas ecuaciones de regresión de 0.89 y 0.87, respectivamente.

Los resultados obtenidos de las aplicaciones del modelo fotoquímico llevadas a cabo por Scire *et al.* (1984) sugirieron que el PAN puede ser considerado como un importante sumidero de NO_x . De esta forma, es de esperar que la tasa de pérdida de NO_x (k_1) sea mayor que la tasa de producción de ácido nítrico (k_2).

Las variaciones de k_1 y k_2 con los parámetros ambientales, dadas por las ecuaciones (2.16) y (2.17), son consistentes con lo esperado físicamente. Por un lado, las tasas k_1 y k_2 varían en forma inversa con el valor del índice de estabilidad (S). Este resultado es consistente con la obtención de mayores tasas de reacción cuanto mayor es la mezcla de la pluma de contaminantes con el aire “de fondo”, condiciones que se ven favorecidas en una atmósfera más inestable (i.e., bajo índice de estabilidad). Asimismo, k_1 y k_2 aumentan con la concentración de fondo de ozono. Esta dependencia es consistente con la suposición de que el ozono puede ser considerado como un “indicador” de la presencia del radical OH en el aire. Por último, k_1 y k_2 tienen una dependencia inversa con la concentración de NO_x , lo cual es consistente con la expectativa de que a mayor concentración de NO_x se reducen las tasas de oxidación (Scire *et al.*, 1984).

Durante el periodo nocturno, las tasas de oxidación de NO_x resultantes de las reacciones heterogéneas (2.7)-(2.9) son generalmente mucho menores que las tasas diurnas típicas. Por otra parte, la naturaleza heterogénea de esta última reacción hace que la velocidad de formación del HNO_3 durante la noche sea muy variable y difícil de determinar en condiciones troposféricas típicas, por lo que suele aproximarse a un valor constante ($k_1 = k_2 = 2.0 \% \text{ h}^{-1}$) (Scire *et al.*, 2000).

La variación de las concentraciones de NO₂ y HNO₃ a partir de la oxidación de NO₂ puede representarse por un decaimiento exponencial correspondiente a reacciones de primer orden:

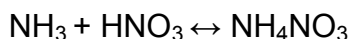
$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_x] \exp(-k_1 \Delta t / 100) \quad (2.18)$$

$$[\text{HNO}_3]_i = [\text{NO}_x] [1 - \exp(-k_2 \Delta t / 100)] \quad (2.19)$$

donde [NO_x] es la concentración (ppm) de NO_x (expresado como NO₂) antes de reaccionar.

2.3.3 Parametrización de la formación de NH₄NO₃

Una vez formado, el HNO₃ puede reaccionar con el amoníaco (NH₃) presente en la atmósfera para dar nitrato de amonio (NH₄NO₃) de acuerdo con la ecuación (2.13):



Para parametrizar la formación de NH₄NO₃ aerosol en modelos de dispersión atmosférica (Scire *et al.*, 1984; 2000), se considera que esta reacción se encuentra en estado de equilibrio y que las masas de amoníaco total ([NH₃]_T) y de nitrato total ([NO₃]_T) en la atmósfera se conservan, de manera que:

$$[\text{NH}_3]_T = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (2.20)$$

$$[\text{NO}_3]_{\text{T}} = [\text{HNO}_3] + [\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (2.21)$$

donde $[\text{NH}_3]$ y $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ son las concentraciones (ppm) de equilibrio de NH_3 y NH_4NO_3 , respectivamente. Scire *et al.* (1984; 2000) parametrizaron la concentración de nitrato aerosol mediante la siguiente expresión:

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = \frac{1}{2} \left\{ [\text{NH}_3]_{\text{T}} + [\text{NO}_3]_{\text{T}} + K - \sqrt{([\text{NH}_3]_{\text{T}} + [\text{NO}_3]_{\text{T}} + K)^2 - 4[\text{NH}_3]_{\text{T}}[\text{NO}_3]_{\text{T}}} \right\} \quad (2.22)$$

donde K es la constante de equilibrio para la reacción (2.13). De esta forma, es posible obtener las concentraciones de equilibrio de NH_3 y HNO_3 gaseosos, conociendo el valor de la constante K y las concentraciones totales de amoníaco y nitrato, como:

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_{\text{T}} - [\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (2.23)$$

$$[\text{HNO}_3] = [\text{NO}_3]_{\text{T}} - [\text{NH}_4\text{NO}_3] \quad (2.24)$$

Stelson y Seinfeld (1982) desarrollaron un método de extrapolación termodinámico para predecir la variación de la constante de disociación del aerosol nitrato de amonio en función de la temperatura del aire y la humedad relativa. Estos autores obtuvieron que la constante K es sensible a los cambios de la temperatura del aire en el rango 0-40°C, pudiendo variar, dependiendo de la humedad relativa, en más de tres órdenes de magnitud. Asimismo, la constante K es más sensible a pequeños cambios de temperatura cuanto mayor es la temperatura del aire. Los menores valores de la constante de equilibrio

corresponden a las menores temperaturas y por lo tanto, a menores valores de concentraciones de equilibrio en la fase-gas de NH_3 y HNO_3 . De esta forma, las menores temperaturas desplazan el equilibrio del sistema hacia la fase aerosol, aumentando la masa de NH_4NO_3 . Por lo tanto, dada una cantidad de amoníaco total y de nitrato total, es de esperar una mayor concentración de NH_4NO_3 aerosol de noche debido a las menores temperaturas y mayores valores de humedad relativa.

2.4. Remoción de sustancias de la atmósfera por depósito húmedo

2.4.1 Introducción

El depósito húmedo se refiere a los procesos naturales mediante los cuales los gases y partículas presentes en la atmósfera son removidos por los hidrometeoros atmosféricos (gotas de nube, gotas de lluvia, nieve, etc) y subsecuentemente transferidos a la superficie.

En presencia de precipitación, las gotas de lluvia al caer pueden absorber o “barrer” los contaminantes atmosféricos con los que se ponen en contacto, en mayor o menor grado dependiendo de la solubilidad de éstos en agua, del tamaño de las gotas y de la intensidad de la precipitación. Asimismo, las sustancias pueden también sufrir transformaciones químicas a medida que son “barridas” por acción de la precipitación. Además, existen procesos que son reversibles. Por ejemplo, la lluvia puede remover partículas presentes debajo de la nube, pero las

gotas que se evaporan producen nuevos aerosoles. De esta forma, la remoción húmeda de sustancias involucra diversos procesos y distintas fases físicas, dado que muchas especies pueden existir en el aire, en las gotas de lluvia y en las partículas de aerosol. Por ejemplo, el nitrato puede existir como ácido nítrico gaseoso, disuelto en la lluvia como nitrato y en varias sales en la fase aerosol. De esta forma, la existencia de múltiples fases y, el transporte y las transformaciones químicas de las especies entre las distintas fases, hacen que el depósito húmedo sea uno de los procesos atmosféricos más complejos.

Resultados de diversos estudios han señalado que, durante eventos de precipitación, la remoción húmeda de contaminantes atmosféricos reactivos y solubles puede ser del orden de la decena de porcentaje por hora (Slinn *et al.*, 1978; Barrie, 1981; Levine y Schwartz, 1982; Scire y Venkatram, 1985). En particular, en lugares costeros, el depósito húmedo de compuestos nitrogenados sobre superficies libres de agua puede ser significativo (Poor *et al.*, 2001; Strayer *et al.*, 2007).

2.4.2 Depósito húmedo de especies gaseosas

El flujo de un gas hacia una gota de nube o de lluvia puede ser evaluado de acuerdo con la siguiente ecuación de transferencia de masa:

$$f_w = k_g(C - C_{eq}) \quad (2.25)$$

donde k_g es el coeficiente de transferencia de masa de la fase aire (cm s^{-1}), C es la concentración del gas en aire (mol cm^{-3}) y C_{eq} es la concentración del gas (mol cm^{-3}) en la superficie de la gota, en equilibrio con la concentración del gas dentro de la gota. La ecuación (2.25) se aplica al caso general de un gas que puede ser transferido en ambas direcciones: desde el aire hacia la gota ($C > C_{\text{eq}}$) y viceversa ($C < C_{\text{eq}}$). Sin embargo, en el caso límite $C \gg C_{\text{eq}}$, es posible despreciar la transferencia del gas desde la gota hacia el aire y asumir que:

$$f_w = k_g C \quad (2.26)$$

Esta simplificación elimina la necesidad de estimar la concentración del gas dentro de la gota (C_{aq}), ya que $C_{\text{eq}} = C_{\text{aq}}/H^*$, donde H^* es el coeficiente de la Ley de Henry efectivo. La ecuación (2.26) es una buena aproximación para especies contaminantes muy solubles en agua; es decir, especies con altos valores de H^* . Un ejemplo de tales especies es el HNO_3 (ver Anexo 2.1) cuya constante de la Ley de Henry es $2.1\text{E}05 \text{ M atm}^{-1}$ a 298 K (Levine y Schwartz, 1982; Seinfeld y Pandis, 1998).

El coeficiente de transferencia de masa de una molécula gaseosa hacia una gota puede ser estimado mediante la ecuación semi-empírica de Frössling (1938) dada por:

$$k_g = \frac{v_g}{D} \left[2 + 0.6 \left(\frac{DU}{v_a} \right)^{1/2} \left(\frac{v_a}{v_g} \right)^{1/3} \right] \quad (2.27)$$

donde v_g es la difusividad del gas en aire ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v_a es la viscosidad cinemática del aire ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), U es la velocidad terminal de la gota (cm s^{-1}) y D es el diámetro

equivalente de la gota (cm) (definido como el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la gota). El primer término de la ecuación (2.27) es un término “difusivo” y el segundo es “convectivo”. La ecuación (2.27) también puede expresarse:

$$k_g = \frac{v_g}{D} \left[2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \right] = \frac{v_g}{D} \text{Sh} \quad (2.28)$$

donde Re es el número de Reynolds ($\text{Re} = DU/v_a$), Sc es el número de Schmidt ($\text{Sc} = v_a/v_g$) y Sh es el número de Sherwood ($\text{Sh} = 2 + 0.6\text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/3}$). En el caso de gotas grandes ($D \geq 0.02$ cm), domina la transferencia por convección inducida por la transferencia de cantidad de movimiento a la gota mientras cae. Para gotas pequeñas, es más importante la transferencia por difusión.

Una forma para estimar la tasa de limpieza de una especie gaseosa durante un evento de precipitación, consiste en considerar las transformaciones que sufre una gota mientras cae y luego generalizar a un caso de N gotas. La tasa de aumento de la concentración de un gas irreversiblemente soluble, dentro de una gota (C_{aq}), puede estimarse mediante un balance de masa que considere la variación de la concentración de la especie gaseosa en la gota y el flujo del gas hacia la gota. Si se supone que el volumen de la gota no varía (el diámetro de la gota, D, permanece constante) este balance de masa está dado por:

$$\frac{1}{6} \pi D^3 \frac{dC_{aq}}{dt} = \pi D^2 f_w \quad (2.29)$$

Reemplazando (2.26) en (2.29), se obtiene:

$$\frac{1}{6} \pi D^3 \frac{dC_{aq}}{dt} = \pi D^2 k_g C \quad (2.30)$$

Dado que la gota cae con una velocidad terminal U , es posible cambiar la variable independiente de tiempo a altura ($dt = U^{-1} dz$), obteniendo:

$$\frac{1}{6} \pi D^3 \frac{dC_{aq}}{dz} = \frac{\pi D^2 k_g}{U} C \quad (2.31)$$

Integrando la ecuación (2.31) sobre la distancia que recorre la gota antes de alcanzar la superficie (entre la altura de la base de nube ($z=0$) y la superficie ($z=z_c$)), se obtiene que la masa total de la especie removida (m_{rem}) por una gota cuando ésta ha alcanzado la superficie está dada por:

$$m_{rem} = \frac{1}{6} \pi D^3 \Delta C_{aq} = \frac{\pi D^2 k_g}{U} \int_0^{z_c} C(z) dz \quad (2.32)$$

y por lo tanto,

$$m_{rem} = \frac{\pi D^2 k_g}{U} z_c C_m \quad (2.33)$$

donde C_m es la concentración (mol cm^{-3}) de la especie gaseosa promediada en la vertical. Asumiendo un mismo diámetro equivalente D (cm) para todas las gotas y que una intensidad de la precipitación p_0 (mm h^{-1}), el número de gotas que cae por unidad de área y por unidad de tiempo, N_D ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), está dado por:

$$N_D = \frac{p_0}{6.0E03 \pi D^3} \quad (2.34)$$

El material total removido por la lluvia debajo de la nube (F_w) se obtiene multiplicando las ecuaciones (2.33) y (2.34):

$$F_w = \frac{p_0 k_g}{6.0E03 \pi D U} z_c C_m \quad (2.35)$$

que también puede escribirse como:

$$F_w = \Lambda z_c C_m \quad (2.36)$$

donde

$$\Lambda = \frac{k_g}{6.0E03 \pi D U} p_0 \quad (2.37)$$

es el coeficiente de limpieza (s^{-1}) y es una medida de la tasa de remoción de la sustancia presente en aire por la precipitación.

De esta forma, toda la complejidad del proceso se resume en el coeficiente de limpieza Λ . De acuerdo con la ecuación (2.37), el coeficiente de limpieza de una especie dada queda expresado en función de la intensidad de la precipitación p_0 y del tamaño de las gotas, a través de los valores de D , k_g y U . En la Tabla 2.2 se incluyen los valores de Λ estimados para el HNO_3 gaseoso, considerando que es lavado irreversiblemente por una lluvia de 1 mm h^{-1} en una atmósfera homogénea, suponiendo distintos valores de D (Seinfeld y Pandis, 1998).

Tabla 2.2 Valores de Λ (s^{-1}) estimados a partir de la ecuación (2.37) para distintos tamaños de diámetros de gotas (D), considerando una atmósfera homogénea ($p_0=1 \text{ mm h}^{-1}$). U: velocidad terminal de la gota, k_g es el coeficiente de transferencia de masa de la fase aire. (Fuente: Seinfeld y Pandis, 1998)

D (cm)	U (cm s ⁻¹)	k _g (cm s ⁻¹)	Λ (s ⁻¹)
1.0E-03	0.3	220	1.2
1.0E-02	26	32	2.1E-02
1.0E-01	300	13	7.2E-05
1.0E00	1000	6	1.0E-06

Si bien de acuerdo con la ecuación (2.37), la tasa de remoción húmeda aumenta con la intensidad de la lluvia, la Tabla 2.2 muestra que Λ disminuye significativamente con el aumento del tamaño de las gotas. De esta forma, cuanto más pequeñas son las gotas, más eficiente es la precipitación para remover gases solubles de la atmósfera. Esto se debe a que el coeficiente de transferencia k_g es mayor en las gotas más pequeñas; la relación entre la superficie y el volumen es mayor; y, al caer más lentamente, las gotas más pequeñas tienen mayor tiempo de permanencia en la atmósfera, durante el cual absorben especies químicas gaseosas.

Suponer que las gotas presentes en un evento de precipitación son del mismo tamaño no es muy realista y, por lo tanto, en la estimación de Λ debería considerarse el espectro completo de gotas. Por el principio de conservación de la masa, si $(\pi D^2 f_w)$ es la masa del contaminante que se transfiere por unidad de tiempo desde el aire hacia una gota de lluvia de diámetro D y $N(D)$ es el número de gotas con diámetros en el rango $[D, D + dD]$ por unidad de volumen, entonces debe cumplirse:

$$\frac{dC}{dt} = - \int_0^{\infty} \pi D^2 f_w N(D) dD \quad (2.38)$$

Siendo $f_w = k_g C$, se obtiene:

$$\frac{dC}{dt} = - \pi \int_0^{\infty} D^2 k_g C N(D) dD = - \Lambda C \quad (2.39)$$

Por lo tanto el coeficiente de limpieza Λ está dado por:

$$\Lambda = \pi \int_0^{\infty} D^2 k_g N(D) dD \quad (2.40)$$

El coeficiente Λ puede calcularse a partir de esta ecuación si se asume una distribución de tamaños de gotas $N(D)$. Desafortunadamente, mientras existen disponibles mediciones rutinarias de p_0 , el conocimiento de distribuciones de tamaños de gotas de lluvia confiables sigue siendo un problema debido a su variabilidad de evento a evento y también durante la misma lluvia. Levine y Schwartz (1982) estudiaron la variación del integrando de (2.40) para el ácido nítrico ($v_g = 0.112 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) en función de D , considerando las distribuciones de tamaños de gotas de Marshall y Palmer (1948), Best (1950) y Sekhon y Srivastava (1971) (ver Anexo 2.II). En la Figura 2.1 se presenta el integrando de (2.40) en función del diámetro de las gotas de lluvia, D , para distintas intensidades de precipitación considerando la distribución de tamaños de gotas de Marshall y Palmer (1948) (Seinfeld y Pandis, 1998)

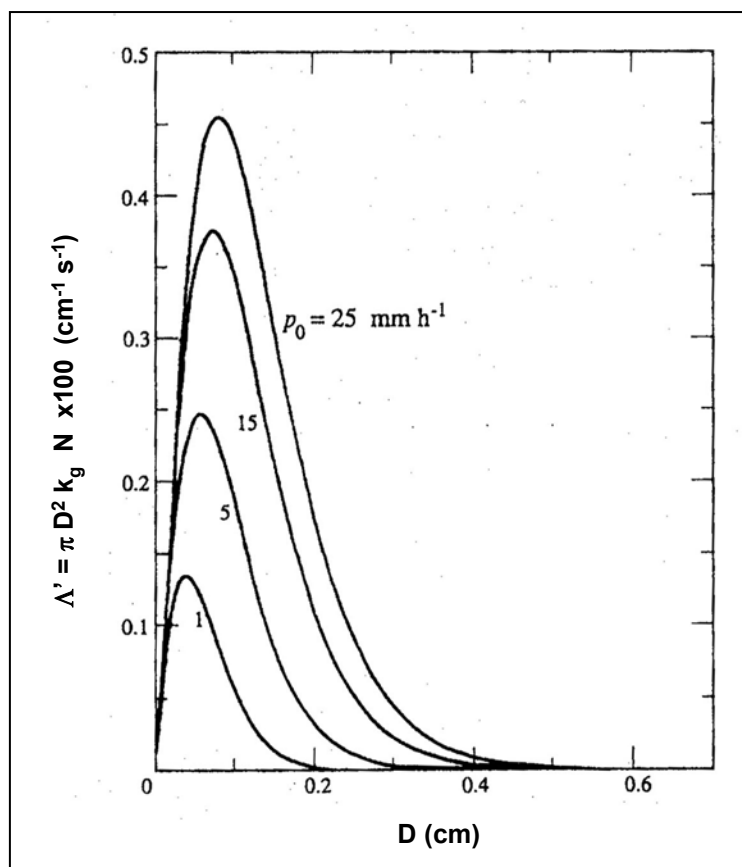


Figura 2.1 Derivada del coeficiente de limpieza [$\Lambda' = \pi D^2 k_g N(D)$] en función del diámetro de la gota (D), para la distribución de tamaños de gotas de Marshall y Palmer (1948). (Fuente: Levine y Schwartz, 1982).

Se observa que, en coincidencia con lo observado en la Tabla 2.2, las gotas pequeñas ($D < 0.1$ cm) son las que más contribuyen al valor de Λ (Λ es proporcional al área bajo la curva). En consecuencia, la elección del límite inferior (D_{\min}) en la integración sobre los diámetros de gotas afectará el valor computado de Λ .

En la Tabla 2.3 se presentan los valores de Λ para el HNO_3 obtenidos por Levine y Schwartz (1982) a partir de las distribuciones de tamaños de gotas de

Marshall y Palmer (1948), Best (1950) y Sekhon y Srivastava (1971), considerando distintos valores de D_{\min} al realizar la integración de la ecuación (2.40).

Tabla 2.3 Valores de Λ (s^{-1}) para el HNO_3 calculados mediante la integración de la expresión (2.40), considerando las distribuciones de tamaños de gotas de: Marshall y Palmer (1948), Best (1950) y Sekhon y Srivastava (1971) y diferentes valores mínimos del diámetro de las gotas (D_{\min}), para diferentes intensidades de la precipitación. (Fuente: Levine y Schwartz, 1982).

p_0 (mm h ⁻¹)	Λ (s ⁻¹)		
	Marshall y Palmer (1948)	Best (1950)	Sekhon y Srivastava (1971)
D_{\min} (cm)	0.00	0.00	0.00
1	1.2E-04	8.8E-05	1.4E-04
5	2.9E-04	2.3E-04	4.5E-04
15	5.9E-04	3.8E-04	1.0E-03
25	7.6E-04	5.1E-04	1.5E-03
D_{\min} (cm)	0.02	0.02	0.02
1	1.2E-04	6.8E-05	1.2E-04
5	2.9E-04	1.9E-04	4.3E-04
15	5.8E-04	3.2E-04	9.6E-04
25	7.5E-04	4.3E-04	1.4E-03
D_{\min} (cm)	0.12	0.025	0.06
1	1.3E-05	6.3E-05	7.0E-05
5	7.7E-05	1.6E-04	2.8E-04
15	2.5E-04	3.3E-04	7.4E-04
25	3.7E-04	4.2E-04	1.1E-03

En la Tabla 2.3 se observa que, para diferentes valores de p_0 , Λ varía en un factor de 3.0-5.4 si se consideran las distintas distribuciones y entre un factor de 2.0-9.2 si se consideran distintos valores de D_{\min} . La gran sensibilidad de Λ al valor de D_{\min} y a la distribución de tamaños de gotas muestra que la elección de ambos parámetros es fundamental en la determinación de su valor en el caso de gases muy solubles como el HNO_3 .

Levine y Schwartz (1982) sugieren que la distribución de Marshall y Palmer (1948) es la más apropiada para utilizar en la evaluación de Λ . Esta recomendación está basada en que funciones exponenciales de este tipo (ver Anexo 2.II) permiten la obtención de buenas aproximaciones de los espectros de tamaños de gotas de lluvia observados (Pruppacher y Klett, 1980). Sin embargo, surgen varios problemas al tratar de seleccionar correctamente el valor de D_{\min} . Por un lado, las gotas pequeñas pueden ser generadas por la evaporación de gotas más grandes y, a su vez, pueden destruirse por acción de la evaporación o al ser capturadas por gotas más grandes. Rogers (1979) mostró que gotas con $D < 0.02$ cm se evaporan poco tiempo después de dejar la nube y, por lo tanto, no tienen mucha posibilidad de convertirse en gotas de lluvia. Entonces, resulta difícil formular una expresión de aplicación general que describa la distribución de las gotas de lluvia más pequeñas. De hecho, la distribución de Marshall y Palmer (1948) es sólo aplicable al rango de gotas con diámetros mayores que 0.12 cm. Por otro lado, aunque se pudieran incluir gotas de diámetros muy pequeños en los cálculos, éstas se saturarían rápidamente y por lo tanto, dejaría de ser válida la suposición de "captura irreversible".

Levine y Schwartz (1982) consideran que $D_{\min} = 0.02$ cm es un límite razonable entre las gotas de nube y lluvia. Sin embargo, el alto límite de corte (0.12 cm) recomendado para el uso de la distribución de Marshall y Palmer excluye un gran número de gotas pequeñas, responsables del 50-90% de las tasas de lavado. Por otra parte, Marshall y Palmer (1948) indicaron que su distribución sobreestima hasta en un 50% el número de gotas en el rango de diámetros 0.02-0.12 cm respecto del espectro observado por Laws y Parsons (1943). En base a estos argumentos, Levine y Schwartz (1982) calcularon los

valores de Λ considerando $D_{\min}=0.02$ cm y aplicando una reducción del 50% a la fracción de valores de Λ que corresponde a las contribuciones de gotas en el rango de tamaños 0.02-0.12 cm.

Resolviendo la integral en (2.40) para el HNO_3 , considerando intensidades de precipitación de 1, 5, 15 y 25 mm h^{-1} , Levine y Schwartz (1982) obtuvieron valores de Λ de $0.65\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$, $1.8\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$, $4.2\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$ y $5.6\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Estos coeficientes de limpieza sugieren que los gases solubles, tales como el ácido nítrico, pueden ser removidos significativamente de la atmósfera por la precipitación durante eventos de lluvia.

Una aproximación simple, que ha mostrado dar estimaciones realistas del depósito húmedo, está expresada por (Maul, 1980; Levine y Schwartz, 1982; Scire *et al.*, 2000; Sportisse y du Bois, 2002; Mircea *et al.*, 2004):

$$\Lambda = \lambda (p_0 / p_1) \quad (2.41)$$

donde λ es el “coeficiente de lavado” (s^{-1}) que sólo depende del contaminante y p_1 es una intensidad de precipitación de referencia de (generalmente de 1 mm h^{-1}).

Integrando la expresión (2.39) se obtiene una expresión para estimar la concentración media del contaminante en aire (C'), luego de efectuada la remoción húmeda del mismo por acción de la lluvia durante un tiempo Δt :

$$C' = C \exp(-\Lambda \Delta t) \quad (2.42)$$

Este análisis, si bien es ampliamente utilizado en los modelos de dispersión atmosférica incluye, como se ha descrito, suposiciones y simplificaciones. Por ejemplo, durante la caída de la gota, la disolución de la especie gaseosa puede

alterar el pH del agua y por lo tanto, cambiará la constante de la Ley de Henry efectiva de la especie que se disocia. Además, tampoco se ha considerado la posibilidad de que ocurran reacciones en la fase acuosa, lo que resultaría en una aceleración del proceso de limpieza.

2.4.3 Depósito húmedo de aerosoles

En el caso del proceso de la remoción húmeda de aerosoles, hay que considerar que a medida que una gota de lluvia cae, impacta con las partículas de aerosol que encuentra en su camino y las colecta. En su recorrido hacia la superficie, la gota de lluvia “barre” un volumen por unidad de tiempo, llamado “volumen de colisión”, que está dado por:

$$\text{volumen de colisión de una gota} = \frac{\pi}{4} (D + d_p)^2 [U - u_p] \quad (2.43)$$

donde d_p es el diámetro de la partícula y u_p es la velocidad de caída de la partícula. Al caer, la gota perturba el aire que la rodea, creando un campo cuyas líneas de corriente divergen alrededor de la gota. A medida que la gota se acerca a la partícula, ésta experimenta una fuerza sobre sí que modifica su trayectoria. Si ocurrirá o no la colisión, depende de los tamaños de la gota (D) y de la partícula (d_p) y de sus posiciones relativas. La predicción de la trayectoria real de la partícula es un problema complejo de la mecánica de fluidos. Las soluciones son expresadas en función de la eficiencia de colisión $E(D, d_p)$, la cual está definida

como la fracción de partículas de diámetros d_p colectada dentro del volumen de colisión de una gota de diámetro D . De esta forma, E puede ser interpretado como un “factor de corrección” que incluye la interacción entre la gota que cae y la partícula de aerosol. Un valor de $E=1$ implica que todas las partículas en el volumen geométrico barrido por una gota durante su caída serán colectadas.

Las partículas atmosféricas pueden ser colectadas por una gota que cae como resultado de la difusión Browniana, del impacto inercial y de la intercepción; y todos estos efectos están incluidos en la eficiencia de colisión. La difusión Browniana de las partículas tiende a poner a algunas de ellas en contacto con la gota, aumentando la eficiencia de colección E . Debido a que la difusión Browniana de las partículas disminuye rápidamente a medida que aumenta el tamaño de las partículas, este mecanismo de remoción es más importante para las partículas más pequeñas ($d_p < 0.1 \mu\text{m}$). El impacto inercial ocurre cuando una partícula es incapaz de seguir las líneas de corriente que se curvan rápidamente alrededor de la gota esférica que cae y, debido a su inercia, continua moviéndose hacia la gota y eventualmente es capturada por ésta. El impacto inercial aumenta en importancia a medida que aumenta el tamaño del aerosol y acelera el lavado de las partículas con diámetros mayores que $1 \mu\text{m}$. Finalmente, la intercepción ocurre cuando una partícula, que sigue las líneas de corriente del flujo alrededor de un obstáculo, entra en contacto con la gota de lluvia, debido a su tamaño. La intercepción ocurrirá si la línea de corriente sobre la cual se encuentra el centro de la partícula está dentro de una distancia igual o menor que $d_p/2$ de la superficie de la gota. El impacto inercial y la intercepción están íntimamente relacionados, pero en la intercepción importa el tamaño de la partícula y no su masa, mientras que en el impacto inercial importa la masa de partícula y no su tamaño.

Estos argumentos indican que el “lavado” de las partículas grandes y de las pequeñas es eficiente. En cambio, la remoción de las partículas con diámetros en el rango de 0.1 a 1 μm es relativamente lenta. En la literatura, este mínimo es algunas veces referido como el “mínimo de Greenfield”, debido a que Greenfield (1957) lo identificó por primera vez.

Si la distribución de tamaños del aerosol está dada por $n(d_p)$, el número de colisiones entre partículas de diámetros en el rango $[d_p, d_p+dd_p]$ y una gota de diámetro D está dado por:

$$\frac{\pi}{4} (D + d_p)^2 [U - u_p] E(D, d_p) n(d_p) dd_p \quad (2.44)$$

La tasa de acumulación de masa de estas partículas por una sola gota que cae, puede ser evaluada reemplazando la distribución de número $n(d_p)$ por la distribución de masa $n_M(d_p)$:

$$\frac{\pi}{4} (D + d_p)^2 [U - u_p] E(D, d_p) n_M(d_p) dd_p \quad (2.45)$$

Por lo tanto, la tasa total (W_{bc}) de remoción de masa, debida a la colección de las partículas con diámetros en el rango $[d_p, d_p+dd_p]$, se obtiene integrando la expresión (2.45) sobre la distribución de tamaños de las gotas colectoras ($N(D)$):

$$-\frac{dn_M}{dt} dd_p = W_{bc} = n_M dd_p \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} (D + d_p)^2 [U - u_p] E(D, d_p) N(D) dD \quad (2.46)$$

A partir de esta expresión, pueden hacerse dos aproximaciones: a) la velocidad de caída de las partículas es despreciable comparada con la de las

gotas de lluvia, por lo tanto, $(U-u_p) \approx U$ y b) el diámetro de las gotas es considerablemente mayor que el de las partículas, entonces $(D + d_p)^2 \approx D^2$. De esta forma, la ecuación (2.46) se transforma en:

$$-\frac{dn_M}{dt} dd_p = W_{bc} = n_M dd_p \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D^2 U E(D, d_p) N(D) dD \quad (2.47)$$

Definiendo al coeficiente de limpieza $\Lambda_p(d_p)$ para cada tamaño de partícula como:

$$\Lambda_p = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D^2 U E(D, d_p) N(D) dD \quad (2.48)$$

y reemplazando (2.48) en (2.47), se obtiene que la tasa de limpieza de la masa de partículas de aerosol de diámetro en el rango $[d_p, d_p+dd_p]$, puede ser escrita como:

$$\frac{dn_M}{dt} dd_p = -\Lambda_p n_M dd_p \quad (2.49)$$

La tasa de limpieza de la masa total de aerosol (dM_{aer}/dt) puede ser calculada integrando la ecuación (2.49) sobre la distribución de tamaños del aerosol:

$$\frac{dM_{aer}}{dt} = \int_0^{\infty} \frac{dn_M}{dt} dd_p = -\int_0^{\infty} \Lambda_p n_M dd_p \quad (2.50)$$

Por lo tanto, los cálculos del coeficiente de limpieza (Λ_p) para un diámetro de aerosol dado (d_p) y de la tasa de limpieza (dM_{aer}/dt) requieren del conocimiento

de las distribuciones de tamaños de las gotas $[N(D)]$ y de los aerosoles $[n(d_p)]$ debajo de la nube y de la eficiencia de colisión $[E(D,d_p)]$.

Mediante el análisis dimensional, Slinn (1983) obtuvo la siguiente expresión para la eficiencia de colisión $E(D,d_p)$:

$$E(D,d_p) = \frac{4}{Re Sc} \left[1 + 0.4Re^{1/2} Sc^{1/2} (0.4 + Sc^{2/3}) \right] + 4\varphi \left[\varpi^{-1} + (1 + 2Re^{1/2})\varphi \right] + \left(\frac{St - S^*}{St - S^* + 2/3} \right)^{3/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_a} \right)^{1/2} \quad (2.51)$$

donde Re es el número de Reynolds de la gota ($Re = DU\rho_a / 2\mu_a$), Sc es el número de Schmidt de la partícula colectada ($Sc = \mu_a / \rho_a v_p$), ρ_a es la densidad del aire, v_p es la difusividad del aerosol, St es el número de Stokes de la partícula colectada ($St = 2\tau(U - u_p)/D$), τ [$\tau = ((\rho_p - \rho_a)d_p^2 C_c)/(18\mu_a)$, con C_c el factor de corrección de Cunningham, para partículas pequeñas] es el tiempo característico de relajación, φ es el cociente entre el diámetro de la partícula y el de la gota ($\varphi = d_p / D$), μ_a es la viscosidad dinámica del aire, μ_w es la viscosidad dinámica del agua, ϖ el cociente entre μ_w y μ_a ($\varpi = \mu_w / \mu_a$), ρ_p es la densidad de la partícula y S^* está dado por:

$$S^* = \frac{1.2 + \frac{1}{12} \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)} \quad (2.52)$$

El primer término en la expresión (2.51) representa la contribución de la difusión Browniana, el segundo es debido a la intercepción y el tercero representa el impacto inercial. La Figura 2.2 muestra la variación del coeficiente de colisión

estimado mediante la expresión (2.51) con el radio de las partículas colectadas ($d_p/2$), para radios de gota de lluvia ($D/2$) de 0.01 y 0.1 cm.

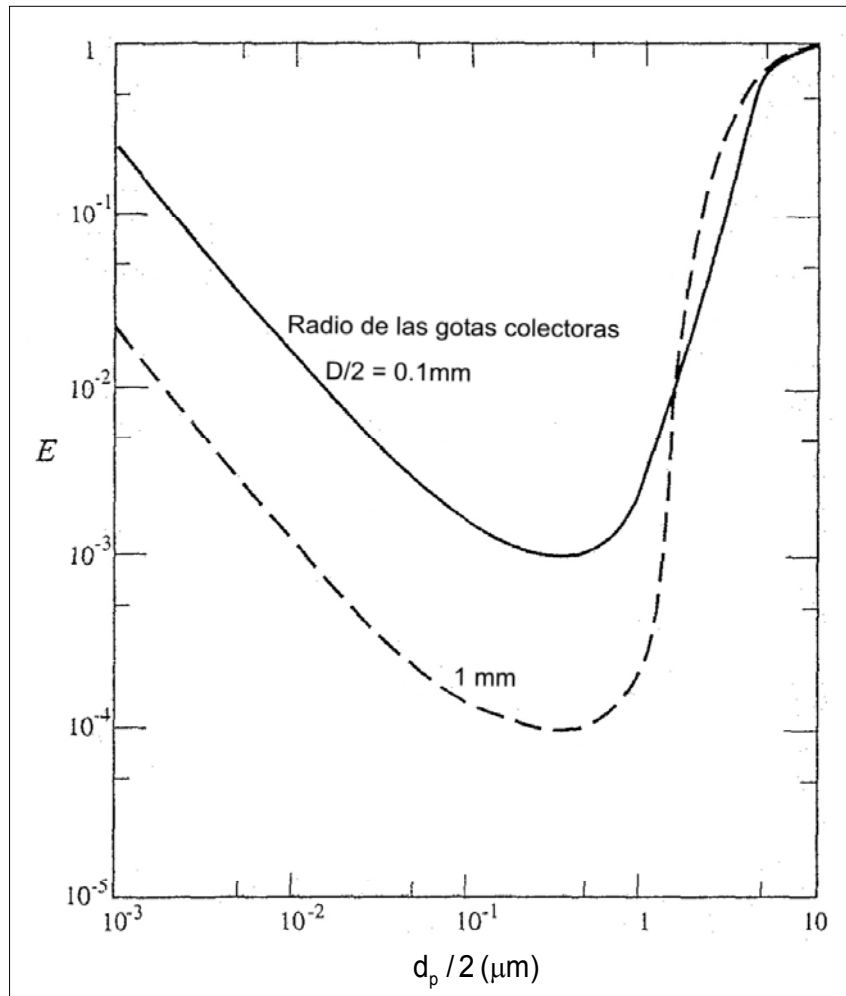


Figura 2.2 Variación de la eficiencia de colisión (E) con el radio de las partículas colectadas ($d_p/2$), para dos tamaños de gotas colectoras (Slinn, 1983). (Fuente: Seinfeld y Pandis, 1998).

Como es de esperar, la difusión Browniana domina el proceso de remoción para partículas pequeñas cuyo diámetro $d_p < 0.1 \mu\text{m}$, mientras que el impacto y la intercepción controlan la remoción de las partículas grandes. Los menores valores de E ocurren en el régimen donde las partículas son demasiado grandes para ser

afectadas por la difusión Browniana y demasiado pequeñas para ser colectadas en forma efectiva mediante el impacto o la intercepción. Para partículas de aerosol muy grandes ($d_p > 10 \mu\text{m}$) o extremadamente pequeñas, la eficiencia de colección se aproxima a la unidad. Sin embargo, para partículas cuyo diámetro es cercano a $d_p \approx 1 \mu\text{m}$ (correspondiente al valor mínimo de E) la lluvia sólo “barre” las partículas que están muy cerca del centro del volumen barrido por la gota.

Si se asume que todas las gotas tienen un mismo diámetro equivalente D y una concentración de gotas N (cm^{-3}), entonces la expresión (2.48) se reduce a:

$$\Lambda_p = \frac{\pi}{4} D^2 U E(D, d_p) N \quad (2.53)$$

donde E es el único parámetro que depende del tamaño del aerosol d_p .

La concentración de gotas puede ser estimada en función de la intensidad de la precipitación (p_0) mediante la expresión (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$N = \frac{6 p_0}{\pi D^3 U} \quad (2.54)$$

Reemplazando la ecuación (2.54) en (2.53), el coeficiente de limpieza se expresa:

$$\Lambda_p = \frac{3}{2} \frac{E(D, d_p) p_0}{D} \quad (2.55)$$

En la Figura 2.3 se presenta el coeficiente de limpieza para este escenario simplificado, considerando $p_0 = 1 \text{ mm h}^{-1}$ y gotas de diámetro $D = 0.02 \text{ cm}$ y 0.2 cm . Esta Figura permite observar la sensibilidad del coeficiente de limpieza a tamaños

de aerosoles y de gotas de lluvia, sugiriendo la necesidad de conocer sus correspondientes distribuciones de tamaños para obtener mejores estimaciones de las tasas de limpieza ambientales.

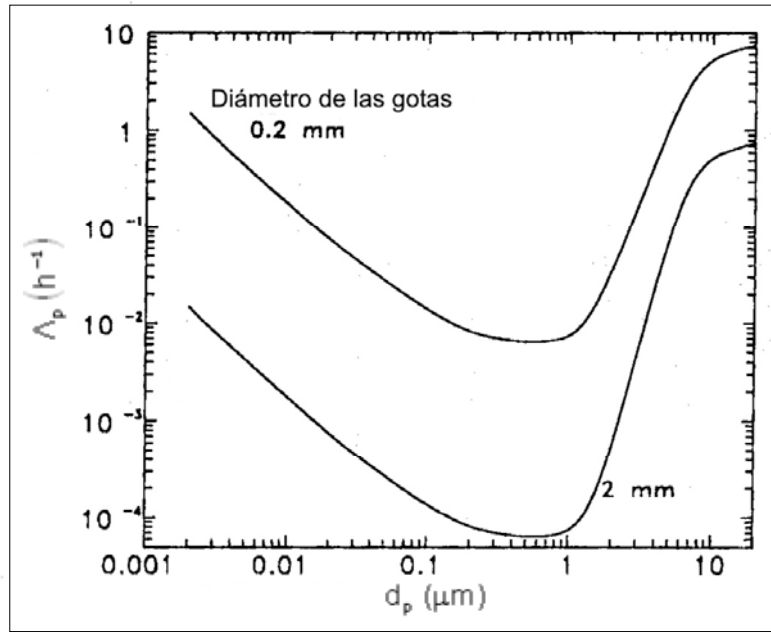


Figura 2.3 Coeficiente de limpieza (Λ_p) para partículas en función de los diámetros de las partículas colectadas (d_p) por gotas mono-dispersivas de diámetros de 0.2mm y 2 mm, asumiendo una intensidad de la precipitación de 1 mm h^{-1} . (Fuente: Seinfeld y Pandis, 1998).

Considerando que las distribuciones de masa (n_M) y número (n) de partículas de aerosol se relacionan mediante:

$$n_M = \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3 n \quad (2.56)$$

La tasa de limpieza de masa total, dada por la ecuación (2.50), se puede escribir como:

$$\frac{dM_{\text{aer}}}{dt} = - \int_0^{\infty} \Lambda_p \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3 n(d_p) dd_p \quad (2.57)$$

Los cálculos pueden ser simplificados si se define un coeficiente de limpieza de masa medio, Λ_m , de forma tal que se verifique la siguiente igualdad:

$$\frac{\pi}{6} \rho_p \int_0^{\infty} \Lambda_p d_p^3 n(d_p) dd_p = \Lambda_m \frac{\pi}{6} \rho_p \int_0^{\infty} d_p^3 n(d_p) dd_p \quad (2.58)$$

Por lo tanto, Λ_m deberá ser:

$$\Lambda_m = \frac{\int_0^{\infty} \Lambda_p d_p^3 n(d_p) dd_p}{\int_0^{\infty} d_p^3 n(d_p) dd_p} \quad (2.59)$$

y la ecuación (2.57) puede expresarse:

$$\frac{dM_{aer}}{dt} = -\Lambda_m M_{aer} \quad (2.60)$$

En la Figura 2.4 se presenta la variación del coeficiente de limpieza de masa medio (Λ_m) calculado mediante la integración numérica de la expresión (2.59), normalizado por la intensidad de la precipitación, en función del radio medio geométrico de la partícula ($\bar{d}_p/2$) para diferentes valores de desvíos estándares geométricos (σ_p) de la distribución de tamaños de las partículas. Se observa que el coeficiente de limpieza medio para la masa de partículas normalizado varía más de tres órdenes de magnitud dependiendo de los parámetros de la distribución de tamaños del aerosol. Para una lluvia con $p_0=10$ mm h⁻¹, los valores de Λ_m varían de 0.01 a 20 h⁻¹.

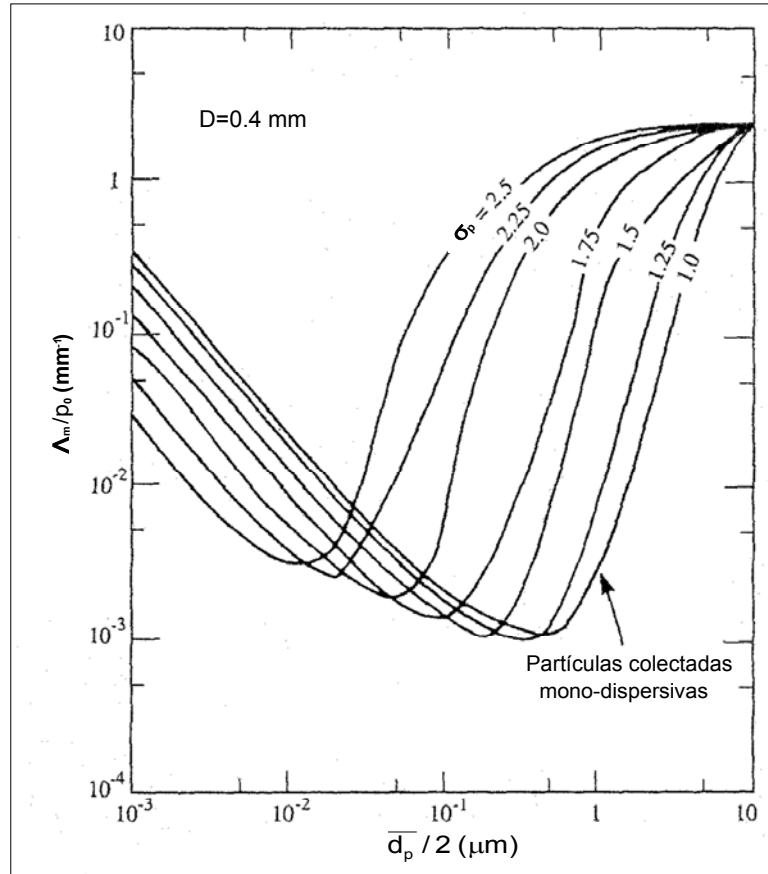


Figura 2.4 Coeficiente de limpieza medio (Λ_m) para la masa de partículas, normalizado por la tasa de precipitación (ρ_0) en función del radio medio geométrico ($\bar{d}_p/2$) de las partículas colectadas, para distintos valores de desvío estándar geométrico (σ_p) de las partículas colectadas. El diámetro de las gotas colectoras es $D=0.4$ mm. (Fuente: Seinfeld y Pandis, 1998).

La Figura 2.4 también permite observar la complicada dependencia del coeficiente de limpieza de masa con el desvío estándar de la distribución de tamaños de partículas. Este comportamiento resulta de las formas funcionales del coeficiente de colisión y del producto $[d_p^3 n(d_p)]$. Si una fracción significativa de la masa de aerosol se encuentra en el rango donde E es mínimo ($0.1-1 \mu\text{m}$), la tasa de limpieza será pequeña. Sin embargo, si la distribución de tamaños de aerosol es tal que, gran parte de la masa de aerosol está asociada a partículas cuyo tamaño cae fuera de esta región (ya sea en partículas muy pequeñas o muy

grandes) entonces la limpieza será rápida. Por ejemplo, considerando una distribución con un diámetro medio geométrico de $1 \mu\text{m}$, si bien muchas partículas estarán en el rango del “mínimo de Greenfield”, a medida que la distribución de los diámetros de las partículas se ensancha (mayores σ_p), más partículas de aerosol tendrán diámetros fuera de este rango y por lo tanto, una mayor fracción de masa de aerosol. A medida que σ_p aumenta, el aerosol presenta partículas más grandes y por lo tanto éstas serán removidas en forma más eficiente. Por lo tanto, si $\overline{d_p} = 1 \mu\text{m}$, Λ aumenta con el aumento de σ_p . Para partículas ultrafinas ($\overline{d_p} < 0.01 \mu\text{m}$) sucede lo contrario. En este caso la distribución de número se encuentra a la izquierda del “mínimo de Greenfield”, pero a medida que σ_p aumenta la distribución de masa se acerca al rango del “mínimo de Greenfield” y la eficiencia de limpieza de masa disminuye. Por lo tanto, en este caso, es de esperar que la eficiencia de limpieza disminuya con el aumento de σ_p . Finalmente, para partículas muy grandes, toda la distribución de masa se encuentra muy a la derecha del “mínimo de Greenfield” y la eficiencia de limpieza no está tan afectada por el valor del desvío estándar.

Uno de los informes más completos sobre valores del coeficiente de limpieza fue elaborado por McMahon y Denison (1979), incluyendo los resultados provenientes de 20 de experimentos de campo. Los valores medidos de Λ para material particulado, presentaron un valor de la mediana de $1.5\text{E}-04 \text{ s}^{-1}$ y variaron entre $0.4\text{E}-05 \text{ s}^{-1}$ y $3.0\text{E}-03 \text{ s}^{-1}$. En este trabajo, los autores también presentan valores del cociente (W_c) entre la concentración de las sustancias contaminantes en el agua de lluvia y la concentración de la misma sustancia en aire. Los valores de estos cocientes variaron entre $3.0\text{E}+05$ y $1.0\text{E}+06$ con un valor de la mediana

de $6.0E+05$. Los autores mencionan que puede haber variaciones de los valores de este cociente dependiendo del tipo de contaminante, sin embargo, señalan que los rangos observados de W_c para los distintos contaminantes generalmente se superponían sin poder verificar la existencia de diferencias estadísticamente significativas.

En el caso de estudiar el depósito húmedo de una especie aerosol en particular, el rango de variación del tamaño de las partículas a considerar se reduce y es posible parametrizar el valor del coeficiente de lavado (λ), con un valor “representativo” del aerosol de interés. Un análisis (Hosker, 1980, Hanna *et al.*, 1982) de la microfísica del proceso de lavado por la lluvia, permite relacionar el coeficiente de limpieza Λ , con el cociente W_c , mediante $\Lambda = \lambda(p_0/p_1) = W_c \cdot p_0/z_c$ (donde z_c es la extensión vertical de la atmósfera “lavada” por la lluvia) (Hanna *et al.*, 1982). El orden de magnitud del coeficiente de lavado, λ , correspondiente al radical sulfato (SO_4^-), puede estimarse a partir de los resultados de McMahon y Denison (1979) ($W_c = 6.0E+05$) y suponiendo $p_1 = 1 \text{ mm h}^{-1}$ y $z_c \cong 500\text{m}$, obteniéndose que $\lambda \cong 3.3E-04 \text{ s}^{-1}$, que concuerda con los resultados encontrados por Maul (1980).

En el caso del coeficiente de lavado para el nitrato (NO_3^-), puede suponerse que $\lambda \cong 1.0E-04 \text{ s}^{-1}$, similar al obtenido para el (SO_4^-) (Scire *et al.*, 2000).

2.5. Remoción de sustancias de la atmósfera por depósito seco

2.5.1 Introducción

El depósito seco se produce cuando especies gaseosas o particuladas son transportadas desde de la atmósfera hacia la superficie en ausencia de precipitación. Los principales factores que controlan el depósito seco de una especie gaseosa o de una partícula son la turbulencia atmosférica, las propiedades químicas de la especie depositante y la naturaleza de la superficie misma. La turbulencia atmosférica, especialmente en la capa de la atmósfera más cercana al suelo, afecta la tasa a la cual la especie es transferida hacia la superficie. Para sustancias gaseosas, su solubilidad y reactividad química pueden afectar su captura por la superficie. En el caso de material particulado, el tamaño y la densidad de las partículas afectan la ocurrencia de la captura de partículas atmosféricas por la superficie. Asimismo, las características de la superficie son también factores de importancia en la magnitud del depósito seco. Por ejemplo, una superficie no reactiva puede no permitir la absorción o adsorción de ciertos gases; mientras que, por otro lado, una superficie lisa puede originar el rebote de partículas sobre la misma (Seinfeld y Pandis, 1998).

En la parametrización utilizada universalmente en los modelos atmosféricos de dispersión-depósito para estimar el depósito seco, se asume que el flujo de depósito seco (F_d) (masa area^{-1} tiempo^{-1}) es directamente proporcional a la concentración (C) de la especie depositante en aire a una altura de referencia cerca de la superficie. De manera que,

$$F_d = v_d C \quad (2.61)$$

donde la constante de proporcionalidad entre el flujo de depósito seco y la concentración, v_d , es conocida como “velocidad de depósito”.

La ecuación (2.61) es usualmente incorporada en los modelos de dispersión atmosférica para poder estimar el depósito seco de contaminantes. Si bien la inclusión de la velocidad de depósito, v_d , puede resultar una ventaja, ya que todas las complejidades del proceso de depósito seco estarán contenidas en un solo parámetro, la “desventaja” es que resulta difícil de especificar la parametrización explícita de todos los procesos físicos y químicos contenidos en v_d .

El proceso de depósito seco de gases y partículas incluye generalmente tres etapas: (1) el transporte aerodinámico del contaminante a través de la capa de superficie atmosférica desde una altura de referencia donde la concentración C es especificada, hasta una capa de aire muy delgada adyacente a la superficie; (2) el transporte molecular (para gases) o Browniano (para partículas) a través de la delgada subcapa cuasi-laminar hasta la superficie; y (3) la captura del contaminante por la superficie. Cada una de estas etapas condiciona el valor de la velocidad de depósito v_d . En el caso de material particulado, también contribuye la sedimentación de las partículas por acción de la gravedad.

El transporte aerodinámico a través de la capa de superficie atmosférica hasta la subcapa cuasi-laminar ocurre por difusión turbulenta. Ambos, gases y partículas están sujetos al mismo transporte turbulento en la capa de superficie.

La capa de aire adyacente a la superficie tiene un espesor del orden del milímetro. En esta capa, llamada “subcapa cuasi-laminar”, el transporte de contaminantes está controlado principalmente por la difusión molecular (gases y partículas) y por el movimiento Browniano y la sedimentación (partículas).

La etapa final en el proceso de depósito seco es la captura de la sustancia por la superficie. Las especies gaseosas pueden absorberse reversible o irreversiblemente en la superficie mientras que las partículas simplemente se adhieren. El contenido de humedad de la superficie y su “pegajosidad” son factores importantes en esta etapa. Para gases moderadamente solubles (por ejemplo, el SO_2 o el O_3), la existencia de humedad sobre la superficie puede condicionar si la molécula del gas es o no removida. Para gases altamente solubles y químicamente reactivos (tales como el HNO_3), el depósito es rápido e irreversible sobre casi cualquier superficie. Por otra parte, las partículas sólidas pueden rebotar en una superficie lisa; mientras que las partículas líquidas son más probables de adherirse con el contacto.

Como se presentó en la Sección 2.2.2, la velocidad de depósito puede ser parametrizada utilizando el “método de las resistencias”.

2.5.2 Depósito seco de especies gaseosas

De acuerdo con el método de las resistencias, el transporte vertical del contaminante hacia la superficie está condicionado por la presencia de tres

resistencias en serie asociada a cada una de las tres etapas mencionadas anteriormente: la resistencia aerodinámica (r_a), la resistencia de la capa cuasi-laminar (r_d) y la resistencia de la superficie (r_w).

En la Figura 2.5, se presenta el modelo conceptual básico para el depósito de especies gaseosas desde la atmósfera sobre una superficie de agua.

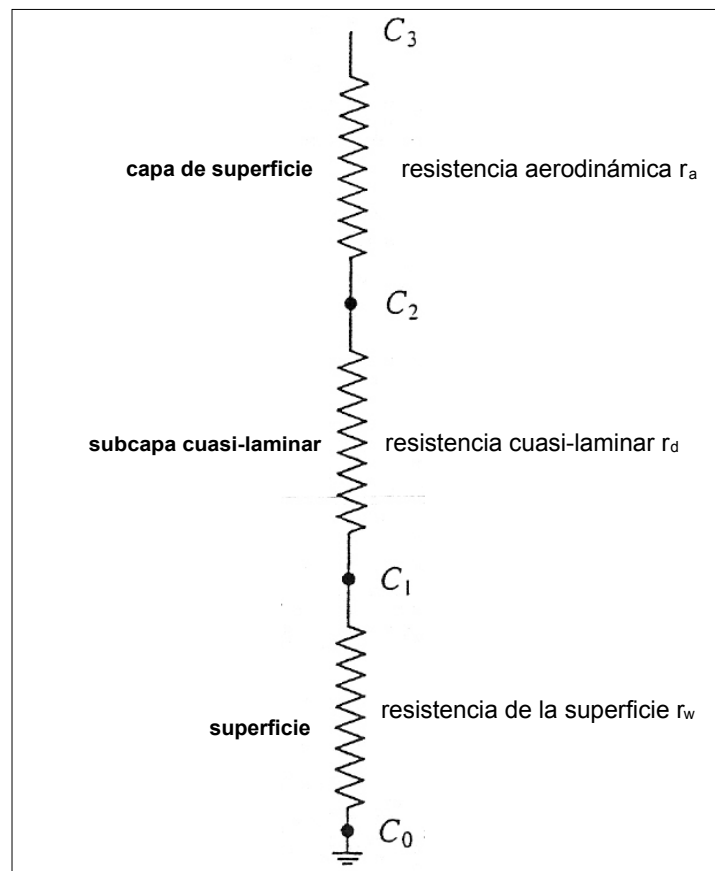


Figura 2.5 Modelo de las resistencias para el depósito seco de especies gaseosas sobre una superficie de agua (Fuente: Seinfeld y Pandis, 1998).

En la Figura 2.5, C_3 representa la concentración del gas en la capa de superficie a la altura de referencia a la que se refiere la ecuación (2.61); C_2 es la concentración en el tope de la subcapa cuasi-laminar; C_1 es la concentración en la base de la subcapa cuasi-laminar; y C_0 es la concentración en la superficie del

agua. En condiciones estacionarias, el flujo de depósito seco de una especie gaseosa (F_{dg}) está relacionado con las diferencias de concentración y las resistencias a través de las diferentes zonas que atraviesa el flujo de contaminantes antes de llegar a la superficie mediante:

$$F_{dg} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} = \frac{C_2 - C_1}{r_{dg}} = \frac{C_1 - C_0}{r_w} = \frac{C_3 - C_0}{r_{tg}} \quad (2.62)$$

donde r_{dg} y r_{tg} son las resistencias ($s \text{ cm}^{-1}$) de la capa cuasi-laminar y total para una especie gaseosa, respectivamente. Considerando que la concentración en la superficie de agua no limita el flujo de la sustancia, entonces $C_0=0$ y la ecuación (2.62) combinada con la expresión (2.61) se reduce a:

$$F_{dg} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} = \frac{C_2 - C_1}{r_{dg}} = \frac{C_1}{r_w} = \frac{C_3}{r_{tg}} = v_{dg} C \quad (2.63)$$

Resolviendo las tres ecuaciones independientes para las tres incógnitas, C_1 , C_2 , C_3 , se obtiene (ver Anexo 2.III) la siguiente expresión para la velocidad de depósito para una sustancia gaseosa:

$$v_{dg} = \frac{1}{r_{tg}} = \frac{1}{r_a + r_{dg} + r_w} \quad (2.64)$$

De esta forma, la resistencia total al depósito de especies gaseosas (r_{tg}) puede expresarse como la suma de las tres resistencias individuales.

- Resistencia aerodinámica (r_a)

La resistencia aerodinámica es la resistencia que ofrece el aire al flujo de depósito seco de un contaminante dentro de la capa de superficie de la atmósfera. El transporte en la capa de superficie atmosférica se produce principalmente por acción de la difusión turbulenta, por lo tanto, el mecanismo que determina la resistencia aerodinámica es el transporte turbulento vertical atmosférico.

La intensidad de la turbulencia depende de la velocidad del viento, de la estabilidad de la atmósfera y de la rugosidad de la superficie y puede ser determinada mediante mediciones micrometeorológicas u observaciones de variables meteorológicas de superficie tales como la velocidad del viento, la temperatura del aire, la radiación solar y la longitud de rugosidad de la superficie. En horas diurnas, en condiciones convectivas, la intensidad de la turbulencia es grande y la presencia de una capa atmosférica de superficie bien mezclada favorece el flujo de depósito hacia la superficie. En el periodo nocturno, la estratificación estable de la atmósfera cerca de la superficie reduce la intensidad y extensión vertical de la turbulencia atmosférica, disminuyendo el flujo de depósito seco hacia la superficie. La resistencia aerodinámica suele ser mayor durante la noche que en horas diurnas. En condiciones de viento débil y atmósfera estable, r_a domina el proceso de depósito seco, mientras que en una atmósfera neutral o inestable, r_a no es generalmente la resistencia que controla el flujo de depósito. La resistencia aerodinámica no depende del tipo de sustancia (gases o partículas).

Una expresión para estimar la resistencia aerodinámica (r_a) puede ser obtenida basándose en la teoría de transporte-gradiente. Esta teoría asume que el transporte turbulento vertical de contaminantes se produce por mecanismos

similares a los del transporte turbulento de calor o cantidad de movimiento (Arya, 1999). Partiendo de esta hipótesis, el flujo de depósito seco de un contaminante a través de la capa de superficie (F_d) se puede expresar como un coeficiente de difusividad turbulento (K_z) multiplicado por el gradiente vertical de la concentración del contaminante en aire:

$$F_d = K_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.65)$$

donde F_d es constante a través de la capa de superficie de la atmósfera.

La aplicación de la teoría de la semejanza al transporte turbulento vertical a través de la capa de superficie considera que el coeficiente de difusividad turbulento es proporcional a la velocidad de fricción (u_*) y a la altura sobre la superficie (z). Del análisis dimensional, los coeficientes de difusividad turbulenta para la cantidad de movimiento (K_M) y para el calor (K_T) pueden ser expresados como (Arya, 1999):

$$K_M = \frac{k u_* z}{\phi_M(\zeta)} \quad (2.66)$$

$$K_T = \frac{k u_* z}{\phi_T(\zeta)} \quad (2.67)$$

donde k es la constante de von Kármán ($k=0.41$) y ϕ_M y ϕ_T son los perfiles verticales adimensionales para la cantidad de movimiento y la temperatura, respectivamente, $\zeta = z/L$ y L es la longitud de Monin-Obukhov. Luego, por analogía, K_z puede ser expresado de forma similar a las ecuaciones (2.66) y (2.67)

si se define un perfil vertical adimensional de la concentración de contaminantes dado por ϕ_C . Por lo tanto, sustituyendo la forma de K_z en (2.65) se obtiene:

$$F_d = \frac{k u_* z}{\phi_C(\zeta)} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.68)$$

Integrando F_d verticalmente en la capa de superficie entre dos niveles z_2 y z_3 con $F_d = \text{constante}$, se obtiene:

$$F_d = (C_3 - C_2) \left(\int_{z_2}^{z_3} \frac{\phi_C(\zeta)}{k u_* z} dz \right)^{-1} \quad (2.69)$$

Por lo tanto, si se considera sólo el segundo miembro de la (2.63) y $F_{dg} = F_d$, se encuentra que la resistencia aerodinámica está dada por:

$$r_a = \int_{z_2}^{z_3} \frac{\phi_C(\zeta)}{k u_* z} dz \quad (2.70)$$

Algunas evidencias experimentales indican que ϕ_C resulta ser próximo a ϕ_T (Wesely y Hicks, 1977). Considerando la forma de ϕ_T dada por Wieringa (1980):

$$\phi_T = \begin{cases} 1 + 9.2\zeta & \zeta > 0 \text{ (atmósfera estable)} \\ 1 & \zeta = 0 \text{ (atmósfera neutral)} \\ (1 - 13\zeta)^{-1/2} & \zeta < 0 \text{ (atmósfera inestable)} \end{cases} \quad (2.71)$$

reemplazando ϕ_C por ϕ_T en (2.70) e integrando entre la base de la capa de superficie (en $z_2 = z_0$) y una altura de referencia $z_3 = z_r$ (z_r altura de referencia implícita en la definición de v_d) se obtienen las siguientes expresiones para r_a :

$$r_a = \begin{cases} \frac{1}{k u_*} \left[\ln\left(\frac{z_r}{z_0}\right) + 9.2(\zeta_r - \zeta_0) \right] & \zeta_r > 0 \quad (\text{atmósfera estable}) \\ \frac{1}{k u_*} \ln\left(\frac{z_r}{z_0}\right) & \zeta_r = 0 \quad (\text{atmósfera neutral}) \\ \frac{1}{k u_*} \left[\ln\left(\frac{z_r}{z_0}\right) - 2 \ln\left(\frac{\eta_r + 1}{\eta_0 + 1}\right) \right] & \zeta_r < 0 \quad (\text{atmósfera inestable}) \end{cases} \quad (2.72)$$

donde $\eta_0 = (1 - 13\zeta_0)^{1/2}$, $\eta_r = (1 - 13\zeta_r)^{1/2}$, $\zeta_0 = z_0/L$, $\zeta_r = z_r/L$ y z_0 es la longitud de rugosidad de la superficie.

- Resistencia cuasi-laminar (r_{dg})

Adyacente a la superficie existe una capa cuasi-laminar, a través de la cual la resistencia a la transferencia de contaminantes atmosféricos hacia la superficie depende de las propiedades moleculares de la sustancia y de características de la superficie. El espesor de esta capa varía constantemente en respuesta a las tensiones cortantes turbulentas adyacentes a la superficie o elementos de la superficie. De hecho, esta capa existe en forma intermitente sobre superficies tales como las hojas de las plantas, que en general, están en constante movimiento. La existencia de una capa cuasi-laminar, depende de la rugosidad y forma de la superficie (o elementos de la superficie) y, en cierta manera, de la variabilidad de la turbulencia atmosférica cerca de la superficie.

La presencia de una capa límite viscosa adyacente a la superficie de algún obstáculo sobre el que se deposita una especie contaminante en forma seca, es un impedimento para la transferencia de la especie depositante hacia la superficie, sin importar la orientación de la superficie ya que la difusión molecular ocurre independientemente de la dirección.

El flujo a través de la subcapa cuasi-laminar puede expresarse proporcional al producto entre un coeficiente de transferencia adimensional (B) y la diferencia de concentración a través de esta capa ($C_2 - C_1$). Dado que, en condiciones estacionarias, este flujo es igual al de la capa de superficie (Seinfeld y Pandis, 1998), en esta capa se verifica

$$F_{dg} = B u_* (C_2 - C_1) \quad (2.73)$$

y la resistencia de la capa cuasi-laminar está dada por:

$$r_{dg} = \frac{1}{B u_*} \quad (2.74)$$

La resistencia cuasi-laminar (r_{dg}) para gases depende de la difusividad molecular del contaminante considerado. Esta dependencia está incluida en el coeficiente B, mediante el número adimensional de Schmidt ($Sc = \nu_a / \nu_g$). Una expresión para r_{dg} que incluye el número de Schmidt está dada por (Shepherd, 1974; Slinn *et al.*, 1978; Hicks, 1982; Wesely, 1989):

$$r_{dg} = \frac{d_1 Sc^{d_2}}{k u_*} \quad (2.75)$$

donde d_1 y d_2 son constantes.

- Resistencia de la superficie (r_w)

En esta etapa, las características de la especie gaseosa y las propiedades de la superficie condicionan el flujo de depósito seco de una especie gaseosa. En general, la resistencia de la superficie (r_w) depende de la solubilidad y reactividad del contaminante. Para gases moderadamente solubles, tales como el dióxido de nitrógeno, una superficie húmeda puede ofrecer gran resistencia. Para gases químicamente reactivos y altamente solubles, tales como el ácido nítrico, el depósito es rápido y generalmente irreversible. Slinn *et al.* (1978) parametrizaron la resistencia de la fase líquida para una especie gaseosa depositante, en términos de su solubilidad y reactividad, mediante:

$$r_w = \frac{H}{\alpha_* d_3 u_*} \quad (2.76)$$

donde H es la constante de la Ley de Henry, α_* es un factor de “incremento de la transferencia” debido a la disociación del contaminante en la fase acuosa y d_3 es una constante ($\sim 4.8E-04$) (Scire *et al.*, 2000).

- Valores de velocidades de depósito

Las resistencias aerodinámica y de la capa cuasi-laminar están afectadas por la velocidad del viento, la rugosidad de la superficie y la estabilidad atmosférica. En general, $r_a + r_{dg}$ disminuye con el aumento de la velocidad del viento y la rugosidad de la superficie. Asimismo los valores de las resistencias serán menores en condiciones atmosféricas inestables que en atmósferas estables y neutrales.

Por otra parte, la magnitud absoluta de r_{dg} no cambia significativamente sobre la mayoría de las condiciones, pero las magnitudes de r_a y r_w sí. Bajo condiciones estables, especialmente con vientos débiles, r_a domina el proceso de depósito seco, mientras que en condiciones neutrales e inestables, r_a no es, generalmente, la resistencia dominante. De esta forma, durante el periodo diurno, los valores de r_a tienden a ser relativamente bajos y en la noche son más elevados pudiendo ser un factor dominante en el flujo de depósito total. Cuando r_a es elevada, resulta generalmente difícil de evaluar, sin embargo, afortunadamente, en estos casos, los flujos de depósito seco son muy bajos y el error en su estimación tiene una importancia relativa en la estimación de la magnitud total de sustancia depositada. Sobre el agua, r_a no presenta un ciclo diurno fuerte, típico sobre tierra. Cuanto más grande es el cuerpo de agua y cuanto más alejado está de la costa, menor es el ciclo diurno en r_a .

En la Tabla 2.4 se incluyen valores de velocidades de depósito seco de algunas sustancias gaseosas nitrogenadas sobre superficies libres de agua. En esta tabla se observa que los valores de v_d para el dióxido de nitrógeno varían entre $0-0.25 \text{ cm s}^{-1}$, mientras que la velocidad de depósito seco del ácido nítrico varía entre $0.3 -1.85 \text{ cm s}^{-1}$. Como es de esperar, los mayores valores de v_d para el HNO_3 se deben a su mayor solubilidad en agua.

Tabla 2.4 Velocidades de depósito seco de compuestos nitrogenados atmosféricos sobre superficies de agua reportados en la literatura.

Especie	V_d (cm s⁻¹)	Fuente
NO ₂	0.02	Hauglustaine <i>et al.</i> , 1994
	0 - 0.25	Holloway <i>et al.</i> , 2002
	0.2	Kelly, 1987
HNO ₃	1	Hauglustaine <i>et al.</i> , 1994
	0.3 - 1.5	Holloway <i>et al.</i> , 2002
	1.85	Luo <i>et al.</i> , 2002
	1	Kelly, 1987
	0.64	Tarnay <i>et al.</i> , 2001
	0.4 - 1.5	Sickles II y Shadwick, 2002

2.5.3 Depósito seco de aerosoles

En la capa de superficie atmosférica, las partículas son transportadas hacia la superficie por acción de la turbulencia vertical atmosférica en forma similar a lo presentado para las especies gaseosas. Para partículas grandes, este proceso es aumentado por acción de la sedimentación gravitacional. A través de la capa cuasi-laminar, las partículas ultrafinas ($d_p < 0.05 \mu\text{m}$) son transportadas principalmente por la difusión Browniana. Por otra parte, las partículas de mayor tamaño poseen inercia, la cual puede aumentar el flujo de depósito seco a través de la subcapa cuasi-laminar (Davidson y Wu, 1989).

El modelo de las resistencias para el depósito seco de material particulado es similar al de las especies gaseosas, excepto que la sedimentación gravitacional de las partículas actúa en “paralelo” con las resistencias en serie correspondientes a las etapas descriptas anteriormente.

El flujo de depósito gravitacional está dado por el producto entre la velocidad de sedimentación de la partícula (v_s) y la concentración de la partícula en aire. Generalmente se asume que el material particulado se adhiere a la superficie con el contacto, de forma tal que la resistencia de la superficie puede suponerse nula ($r_w=0$). En este caso, el flujo de depósito seco de las partículas de aerosol (F_{dp}) está dado por (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$F_{dp} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} + v_s C_3 = \frac{C_2 - C_1}{r_{dp}} + v_s C_2 = \frac{C_3 - C_1}{r_{tp}} \quad (2.77)$$

donde, r_a es la resistencia aerodinámica, r_{dp} es la resistencia de la capa cuasi-laminar para el material particulado y r_{tp} es la resistencia total para el material particulado. Si se asume remoción perfecta, $C_1=0$, entonces:

$$F_{dp} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} + v_s C_3 = \frac{C_2}{r_{dp}} + v_s C_2 = \frac{C_3}{r_{tp}} = v_{dp} C_3 \quad (2.78)$$

Resolviendo las dos ecuaciones independientes para eliminar C_2 y C_3 , se obtiene la siguiente expresión de la velocidad de depósito para el material particulado (ver Anexo 2.III):

$$v_{dp} = \frac{1}{r_{tp}} = \frac{1}{r_a + r_{dp} + r_a r_{dp} v_s} + v_s \quad (2.79)$$

Por lo tanto, la velocidad de depósito de las partículas puede ser expresada en términos de tres resistencias en serie (r_a , r_{dp} y $r_a r_{dp} v_s$) y la velocidad de sedimentación en paralelo (v_s). La tercera resistencia en serie ($r_a r_{dp} v_s$) es una resistencia "virtual" que surge como resultado del desarrollo matemático necesario

para obtener la igualdad (2.79) y por lo tanto, no representa ninguna resistencia física real.

Como se presentó en la Sección 2.5.2, la resistencia aerodinámica (r_a) no depende del tipo de especie (gas o partícula) y por lo tanto, para la estimación de la velocidad de depósito del material particulado, r_a puede ser evaluada mediante la expresión (2.72).

- Resistencia cuasi-laminar (r_{dp})

La remoción de partículas dentro de la subcapa cuasi-laminar ocurre por intercepción cuando las partículas, movidas por el movimiento medio del aire, pasan suficientemente cerca de un obstáculo como para impactar con éste. El depósito de partículas por impacto inercial ocurre también cuando las partículas no pueden seguir los cambios rápidos de dirección del flujo de aire medio y su inercia las lleva hacia la superficie. En esta capa, las partículas son transportadas por movimiento Browniano, análogo a la difusión molecular gaseosa. Debido a que de la difusividad Browniana que afecta a la partícula depende del tamaño de ésta, la tasa de transferencia del material particulado hacia la superficie también dependerá del tamaño de la partícula. Para las partículas más pequeñas ($d_p < 0.1 \mu\text{m}$), la transferencia es rápida y por lo tanto, la resistencia de esta capa es baja. A medida que aumenta el tamaño de la partícula, disminuye la difusividad Browniana y la transferencia es más lenta. La resistencia de la capa cuasi-laminar es mayor para partículas cuyos diámetros se encuentran en el rango 0.1 a 1 μm . Como se mencionó en la Sección 2.4.3, para partículas de diámetros mayores que 1 μm , su inercia limita la velocidad con la cual las partículas pueden seguir

cambios abruptos en los movimientos del aire que ocurren a medida que el aire circula sobre los obstáculos; y por lo tanto, éstas son depositadas sobre sus trayectorias. Como resultado, para partículas de “gran tamaño”, la resistencia de la capa cuasi-laminar al flujo de depósito disminuye a medida que aumenta el tamaño de la partícula. A partir de datos experimentales, se observó un mínimo en la velocidad de depósito dentro del rango de diámetros 0.1 a 1 μm , indicando la importancia que tiene r_{dp} en el valor de la resistencia total al depósito seco de partículas.

La resistencia de la capa cuasi-laminar para partículas (r_{dp}) puede estimarse mediante (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$r_{dp} = \frac{1}{u_* (\text{Sc}^{-2/3} + 10^{-3/\text{St}})} \quad (2.80)$$

que incluye los efectos de la difusión Browniana, a través del número de Schmidt (Sc) y del impacto inercial, a través del número de Stokes (St), el cual está definido como:

$$\text{St} = \frac{v_s u_*^2}{g v_a} \quad (2.81)$$

Por otra parte, la velocidad de sedimentación gravitatoria (v_s) se estima por la Ley de Stokes:

$$v_s = \frac{\rho_p d_p^2 g C_c}{18 \mu_a} \quad (2.82)$$

donde g es la aceleración de la gravedad y C_c es el factor de Cunningham dado por:

$$C_c = 1 + \frac{2\chi}{d_p} \left(1.257 + 0.4 \exp\left(-0.55 \frac{d_p}{\chi}\right) \right) \quad (2.83)$$

siendo χ el recorrido libre medio de las partículas.

- Velocidades de depósito de material particulado

En la Figura 2.6 se presenta la variación de la velocidad de depósito de partículas sobre una superficie de agua en función del tamaño de la partícula, obtenidos por distintos autores (Slinn *et al.*, 1978). Los valores incluidos en la Figura 2.6 muestran un mínimo característico de la velocidad de depósito en el rango de diámetros de partículas entre 0.1 a 1.0 μm . De acuerdo con lo discutido en la Sección 2.4.3, esto se debe a que las partículas pequeñas ($d_p < 0.05 \mu\text{m}$) presentan un comportamiento similar al de las sustancias gaseosas y son transportadas eficientemente a través de la capa cuasi-laminar por difusión Browniana. Para partículas con diámetros mayores que 0.05 μm , la difusión Browniana deja de ser un mecanismo de transporte efectivo. Partículas moderadamente grandes, en el rango de diámetros 2 a 20 μm , son transportadas por impacto inercial a través de la subcapa cuasi-laminar en forma eficiente; mientras que el depósito de partículas de mayor tamaño ($d_p > 20 \mu\text{m}$) es controlado principalmente por el depósito gravitacional debido a que la velocidad de sedimentación aumenta con el cuadrado del diámetro de la partícula. Por otra parte, no hay mecanismos de transporte efectivos para partículas con diámetros

comprendidos entre 0.05 y 2 μm , correspondientes al rango de tamaños denominado “modo de acumulación de aerosoles” en la atmósfera. Los tiempos de vida de tales partículas en la atmósfera pueden ser de varios días y por lo tanto estas partículas pueden viajar grandes distancias antes de ser removidas de la atmósfera.

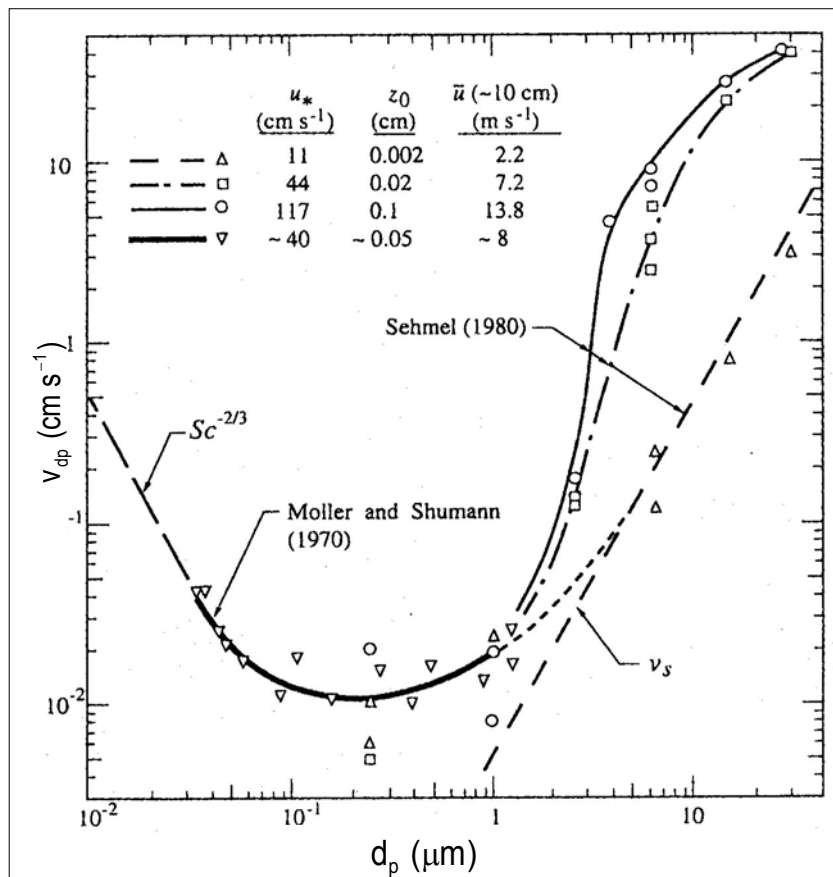


Figura 2.6 Velocidad de depósito seco de partículas sobre una superficie de agua en un túnel de viento. (Fuente: Slinn *et al.*, 1978).

2.6. Depósito de N atmosférico en aguas costeras de distintas partes del mundo

En muchas regiones costeras, descargas excesivas de nitrógeno a aguas superficiales pueden dar origen a una excesiva producción de fitoplancton y una asociada degradación del ecosistema (Nixon, 1995; Paerl, 1985, 2002; Larsen *et al.*, 2001; Paerl *et al.*, 2002). Los efectos del exceso de nitrógeno en el medio acuático incluyen las floraciones de algas, la eutroficación, la anoxia, la pérdida de diversidad de especies y cambios fundamentales en la estructura del ecosistema. En las últimas décadas, numerosos estuarios y aguas costeras oligotróficas (aguas no productivas, pobres en nutrientes y con poca vida acuática) han sufrido una marcada transformación hacia condiciones más eutróficas y mesotróficas. En algunos casos, esta transformación ha sido acompañada por la aparición y persistencia de floraciones de algas nocivas (Paerl, 1997). Efectos similares se han observado en distintos lagos del mundo. Bergström y Jansson (2006) compilaron datos clorofila a (indicador de la biomasa de fitoplancton) y de depósito de N inorgánico en diferentes lagos de Norte América y Europa, y demostraron que la eutroficación observada en numerosos lagos resulta del elevado depósito de nitrógeno atmosférico.

Globalmente, los estuarios, las aguas costeras someras y las aguas de plataforma continental representan sólo el 15% de la superficie oceánica mundial, pero contribuyen con alrededor de la mitad de la producción primaria oceánica global. Esta desproporcionalidad en la distribución espacial de la producción oceánica total, está parcialmente atribuida a la creciente descarga de N

antropogénico y a la eutroficación (Wollast, 1991; Nixon, 1995). Entre las fuentes de N antropogénico más rápidamente crecientes, se encuentra el depósito atmosférico. En la Tabla 2.5 se presentan los aportes relativos del depósito atmosférico a la descarga total de nitrógeno en distintos cuerpos de agua del mundo. Se observa que la contribución de la atmósfera a la descarga total de N “nuevo” a las aguas costeras, varía entre el 10-70%, virtualmente todo atribuible a las crecientes emisiones urbanas, industriales y agrícolas (Duce, 1986; Prado-Fiedler, 1990; Loye-Pilot *et al.*, 1990; Fisher y Oppenheimer, 1991; Paerl, 1993a, b, 1995).

Tabla 2.5. Contribuciones relativas del depósito atmosférico de N estimadas por distintos autores en diversos cuerpos de agua. (D: seco, W: húmedo, I: inorgánica, O: orgánica). (Fuente: Paerl, 1997)

Lugar	Aporte relativo	Depósito	Forma	Referencia
Mar Báltico	>25%	D+W	I	Rodhe <i>et al.</i> (1980) Elmgren (1989) Ambio (1990)
Bahía Kiel (norte del Mar Báltico)	60%	D+W	I	Prado-Fiedler (1990)
Mar del Norte (costero)	20-40%	D+W	I	GESAMP (1989)
Mar Mediterráneo Oeste	10-60%	W	I	Martin <i>et al.</i> (1989) Loye-Pilot <i>et al.</i> (1990)
Océano Pacífico Norte	40-70%	D+W	I (NO _x)	Prospero y Savoie (1989)
Mar Sargasso	~25%	W	I	Duce (1986)
Bahía de Waquoit (EE.UU.)	29%	W	I+O	Valiela <i>et al.</i> (1997)
Bahía Narragansett (EE.UU.)	12%	W	I+O	Nixon (1995)
Bahía de New York (EE.UU.)	38%	W	I+O	Valigura <i>et al.</i> (1996)
Río Rhode (EE.UU.)	40%	W	I+O	Correll and Ford (1982)
Río Neuse (EE.UU.)	38%	D+W	I	Paerl y Fogel (1994)
Océano Atlántico (aguas costeras de EE.UU.)	35-60%	D+W	I	Paerl y Fogel (1994)
Bahía de Tampa (EE.UU.)	28%	D+W	I	TBNEP (1996)
Bahía Sarasota (EE.UU.)	26%	D+W	I	TBNEP (1996)
Bahía Chesapeake (EE.UU.)	27%	W	I	(1)
Long Island Sound (EE.UU.)	20%	W	I+O	(2)

(1) Chesapeake Bay Program. 1996. US. EPA / NOAA

(2) Long Island Sound Bay Program. 1996. US. EPA / NOAA

La importancia relativa del depósito atmosférico en los balances de N en aguas costeras podría aumentar substancialmente durante la próxima década, si se tiene en cuenta que cerca del 70% de la población de los Estados Unidos y más del 60% de la población de Europa residirá dentro de los 75 km de la costa. En los países en vías de desarrollo, existe una migración continua desde áreas rurales internas hacia áreas urbanas costeras y estas tendencias son incrementadas por el aumento exponencial de la población (Paerl, 1997; de Jonge *et al.*, 2002).

Globalmente, el depósito atmosférico de N ($\text{NO}_y + \text{NH}_x$) en los océanos aumentó 4 veces desde 1860 hasta principios de los '90 (siendo el depósito de NO_y alrededor de dos veces el de NH_x) y se proyecta que aumente en un factor de 2 en los próximos 50 años (Galloway *et al.*, 2004). Asimismo, la importancia relativa de la atmósfera, relativa a los ríos, en transferir N a los ecosistemas marinos, también está cambiando con el tiempo. En 1980, el ~24% del N continental liberado a los océanos provenía del depósito atmosférico y el 76% provenía de los ríos. Para comienzos de los '90, la importancia relativa del depósito atmosférico había aumentado al 41%; y para el 2050, las proyecciones indican que el depósito atmosférico constituirá el ~50% de la descarga total (Galloway *et al.*, 2004). Esto se debe a que las emisiones de nitrógeno ($\text{NO}_x + \text{NH}_3$) a la atmósfera, están aumentando más rápidamente que la descarga de nitrógeno de los ríos a la zona costera. Las razones de esta respuesta relativamente lenta son probablemente la habilidad de los ecosistemas terrestres a acumular nitrógeno y el hecho de que cantidades significativas de nitrógeno descargadas en los sistemas terrestres son desnitrificadas, ya sea dentro del sistema o en el río antes de alcanzar la costa. Esto significa que, a medida que

aumentan las emisiones de N, la atmósfera se hace cada vez más importante en relación a los ríos, en transferir N antropogénico hacia el sistema acuático (Galloway *et al.*, 2004).

Debido a la importancia del nitrógeno en los procesos biogeoquímicos oceánicos, esta creciente contribución del depósito atmosférico podría tener implicancias en el sistema climático. Para los ecosistemas acuáticos, se espera que el aumento de las descargas antropogénicas de N a los ríos y estuarios aumente las emisiones de óxido nitroso (N_2O), un importante gas del efecto invernadero. Según las proyecciones realizadas por Galloway *et al.* (2004), las emisiones de N_2O desde ríos aumentarían en un factor de 3.3 para el año 2050 respecto de 1990 y las emisiones desde estuarios en un factor de 4.5.

Por otra parte, la producción biológica marina en presencia de nutrientes como el N es uno de los factores clave que controlan la fuerza de la bomba de carbono biológico oceánico y por lo tanto la presión parcial de CO_2 atmosférico (pCO_2) (Gruber, 2004). En un trabajo reciente, Krishnamurthy *et al.* (2007) realizaron un estudio de sensibilidad para evaluar el impacto del depósito atmosférico de N inorgánico en la biogeoquímica marina y en el intercambio mar-atmósfera de CO_2 . Estos autores realizaron simulaciones considerando tres escenarios de depósito de N atmosférico: el pre-industrial, el de los años '90 y la predicción del IPCC (Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático) para el año 2100. Los resultados obtenidos por estos autores mostraron que, globalmente, el efecto del depósito atmosférico de N aumentado antropogénicamente puede ser modesto; sin embargo, los impactos regionales pueden ser significativos. Krishnamurthy *et al.* (2007) sugieren que la perturbación antropogénica en el

depósito de N, junto con otras perturbaciones antropogénicas tales como el aumento del transporte de nutrientes por los ríos y el posible aumento del depósito atmosférico de N orgánico y otros nutrientes, pueden tener un efecto significativo en la $p\text{CO}_2$ atmosférica y por lo tanto en el clima de la Tierra.

Poor *et al.* (2001) estimaron los flujos de depósito seco y húmedo de especies de nitrógeno inorgánico en la Bahía de Tampa (EE.UU.). El flujo de depósito húmedo fue medido directamente, colectando y analizando las especies inorgánicas solubles presentes en muestras de agua de lluvia, obtenidas en el periodo 1996-1999. El flujo de depósito seco fue estimado mediante la aplicación del método de inferencia. Las velocidades de depósito de las especies gaseosas y particuladas fueron calculadas en función de la velocidad del viento, la temperatura del aire, la temperatura del agua y la humedad relativa, aplicando el método de inferencia “buoy” de la National Oceanic and Atmospheric Administration (Valigura, 1995). Asimismo, estos autores midieron las concentraciones en aire de HNO_3 y NH_3 gaseosos y NH_4^+ y NO_3^- particulado. El depósito medio de N total obtenido por estos autores para la Bahía de Tampa resultó $60.8 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. El depósito seco contribuye con el 44% ($26.7 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$) a este valor. Las contribuciones relativas de cada especie son: 58% ($35.3 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$) para el $\text{N-NH}_3+\text{N-NH}_4^+$ y 42% ($25.5 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$) para el $\text{N-HNO}_3+\text{N-NO}_3^-$. Asimismo, Poor *et al.* (2001) encontraron que el depósito húmedo varió considerablemente en el periodo, desde casi cero hasta $130 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$.

Como parte del proyecto ANICE (Atmospheric Nitrogen Inputs into the Coastal Ecosystem), Hertel *et al.* (2002) evaluaron el depósito de N atmosférico

en el Mar del Norte, aplicando el modelo atmosférico lagrangeano ACDEP (Atmospheric Chemistry and Deposition) de dispersión-depósito. Este modelo incluye el método de las resistencias para estimar la velocidad de depósito de distintas especies de nitrógeno y coeficientes de limpieza específicos para cada contaminante para evaluar el flujo de depósito húmedo. Para la aplicación del modelo ACDEP, estos autores usaron datos de emisión de NO_x y NH_3 con una resolución de $17\text{km} \times 17\text{km}$ y datos meteorológicos horarios. De acuerdo con los resultados presentados por Hertel *et al.* (2002), los valores de depósito N total (= $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{NO}_y + \text{NO}_3^-$) en aguas del Mar del Norte frente a las costas de diferentes países se encuentran en el rango $67\text{-}125 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$, con contribuciones de los depósitos seco y húmedo del 25% ($17\text{-}31 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$) y el 75% ($50\text{-}94 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$), respectivamente.

Asimismo, con el objeto de evaluar los flujos de nitrógeno inorgánico y sus relaciones con las floraciones de algas de verano en el Estrecho de Kattegat, Carstensen *et al.* (2005) aplicaron el modelo ACDEP a un periodo de 11 años (1989-1999), considerando una resolución espacial de $30\text{km} \times 30\text{km}$. El depósito medio de N total obtenido por estos autores fue de $84.3 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$, con una contribución relativa del depósito seco del 21% ($17.7 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$) y del depósito húmedo del 79% ($66.6 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$).

Por otra parte, Gao (2002) midió concentraciones de NO_3^- y NH_4^+ aerosol en aire y en la precipitación colectada en un sitio de la Bahía de Barnegat (EE.UU.) para estimar los depósitos húmedo y seco de estas especies. Para evaluar el depósito húmedo, analizó muestras de precipitación colectadas dos veces por semana durante un año (1999), obteniendo valores de depósito de N total (= N-

$\text{NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) en el rango $3\text{-}192 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. El depósito seco de estas especies fue estimado como $F_d=v_d C$, donde las concentraciones en aire (C) de los aerosoles fueron muestreadas en intervalos de 24 horas y las correspondientes velocidades de depósito fueron evaluadas en función del tamaño de las partículas de acuerdo al modelo de Slinn y Slinn (1980). Gao (2002) obtuvo que los valores de depósito seco de N total varían entre $2 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ y $11 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$.

Luo *et al.* (2002) realizaron mediciones de concentraciones de compuestos nitrogenados (HNO_3 , NO_3^- , NH_4^+ y NOD: nitrógeno orgánico disuelto) en aire y en agua de lluvia colectada, en dos sitios costeros de Connecticut (EE.UU.), para estimar los depósitos húmedo y seco de nitrógeno en Long Island Sound. El depósito seco de cada especie fue estimado aplicando el método de inferencia. La velocidad de depósito seco para el HNO_3 fue computada aplicando el método de las resistencias; mientras que los valores de v_d para las especies de N en aerosol fueron evaluados en función de la resistencia aerodinámica y de la velocidad de fricción, de acuerdo con la metodología descrita por Hicks *et al.* (1987) y Geigert (1991). El flujo de depósito húmedo fue estimado a partir de la intensidad de la precipitación y de las concentraciones de las especies en la precipitación colectada una vez por semana. En la zona estudiada, Luo *et al.* (2002) obtuvieron un valor medio de depósito seco de N total de $25.6 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ para el periodo 1991-1994, cuyo principal aporte (91%) estuvo dado por el depósito de HNO_3 gaseoso; el depósito húmedo medio fue de $97.4 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ y la mayor contribución (44%) estuvo dada por el NO_3^- aerosol. En el periodo 1997-1999, el depósito seco medio de N total resultó en $17.2 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$, con un aporte del HNO_3 del 72%; mientras que el depósito húmedo fue de 94.6 kg-N

$\text{km}^{-2}\text{mes}^{-1}$, con una contribución del NO_3^- aerosol del 65%. De esta forma, se observa que en ambos periodos, los mayores aportes de N atmosférico en la zona de Long Island Sound, estuvieron dados por el depósito húmedo.

Imboden *et al.* (2003) realizaron estimaciones del flujo de depósito seco de N inorgánico en el Lago Greenwood, (EE.UU.). Las estimaciones estuvieron basadas en el método de inferencia. Para ello, realizaron mediciones de concentración de especies nitrogenadas atmosféricas gaseosas y particuladas (NO_2 , HNO_3 , NO_3^- , NH_3 y NH_4^+) en un sitio costero (a 10 m de la costa) del lago, durante tres meses (de Enero a Marzo de 2001). Estos autores consideraron valores de velocidad de depósito (v_d) para cada especie reportados en la literatura. De esta forma, Imboden *et al.* (2003) obtuvieron flujos de depósito seco de N total en el rango $7.5\text{-}145 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Las principales contribuciones a estos valores estuvieron dadas por el HNO_3 (31%) y el NO_2 (23%). Teniendo en cuenta los valores de flujo de depósito húmedo de N monitoreados por el NADP (National Atmospheric Deposition Program) para el área ($33.3 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$), estos autores concluyen que los depósitos seco y húmedo contribuyen igualmente a la descarga de nitrógeno al Lago Greenwood.

Whitall *et al.* (2003) midieron el flujo de depósito húmedo de nitrógeno total ($=\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+ + \text{N-NOD}$), a partir del análisis de muestras de agua de lluvia, en sitios costeros del Río Neuse (EE.UU.) durante 4 años (1996-2000). Los valores de depósito húmedo obtenidos por estos autores variaron entre $60\text{-}104 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$. Los valores de depósito seco de N inorgánico ($=\text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) obtenidos a partir de estudios de modelado y monitoreo en los

mismos sitios, se encuentran en el rango 12.5-26.7 kg-N km⁻² mes⁻¹, correspondiendo el 80% al depósito de las especies oxidadas (US. EPA, 2000).

En un estudio reciente, Clark y Kremer (2005) establecieron rangos para los flujos de depósito seco y húmedo de nitrógeno inorgánico (HNO₃, NO₃⁻, NH₃ y NH₄⁺) en la Bahía de Waquoit, (EE.UU.). Para estimar el depósito seco, estos autores consideraron por separado las especies de nitrógeno reducido (N-NH₃+N-NH₄⁺) de las especies de nitrógeno oxidado (N-HNO₃+N-NO₃⁻). En el primer caso, consideraron que el depósito sobre el agua era una fracción (1/3) del depósito sobre tierra. Para el segundo grupo de especies de N, consideraron valores de velocidad de depósito publicados por Slinn y Slinn (1980) y Williams (1982), los cuales varían entre 0.001-2 cm s⁻¹ y rangos de concentraciones de las especies reportados para el área. En cuanto al depósito húmedo de nitrógeno, Clark y Kremer (2005) asumieron que los valores de depósito sobre la Bahía de Waquoit son similares a los del resto de la cuenca. Los valores de depósito de N total obtenidos de esta manera estuvieron en el rango 58.3-129.2 kg-N km⁻²mes⁻¹.

3. MODELOS DE DISPERSION ATMOSFERICA

3.1. Introducción

La atmósfera desempeña un papel integral en el transporte y la dispersión de contaminantes del aire en su trayectoria desde las fuentes de emisión hasta el medio receptor. Para estimar cuantitativamente la concentración de contaminantes en la atmósfera se pueden utilizar modelos de dispersión atmosférica (Pasquill y Smith, 1983; Arya, 1999; Schnelle y Partha, 2000). Los modelos de dispersión atmosférica constituyen una herramienta útil en un número de aplicaciones, asociadas con la evaluación y el control de la calidad del aire. Los modelos de dispersión atmosférica pueden ser utilizados para calcular la dilución de los contaminantes emitidos, estimar la fracción aportada por diferentes fuentes de emisión a la concentración de contaminantes en un lugar y contribuir a la elaboración de la evaluación de impactos ambientales atmosféricos, entre otras aplicaciones.

Existen diferentes clases de modelos de dispersión atmosférica, que varían desde simples modelos empíricos hasta complejos modelos tridimensionales (ver Arya, 1999). Muchas veces, en las aplicaciones prácticas, la calidad de la información de entrada necesaria (por ejemplo, datos de emisión detallados) no es suficiente para justificar la aplicación de herramientas numéricas muy complejas. En estos casos, los modelos simples de contaminación de fondo urbana constituyen una alternativa para proveer resultados tan confiables como los obtenidos con modelos más sofisticados (Hanna, 1971; Berkowicz, 2000).

Una clasificación de los modelos de dispersión atmosférica responde al tipo

de fuente: a) modelos de dispersión atmosférica aplicables a emisiones desde fuentes múltiples y distribuidas en área y b) modelos de dispersión atmosférica para emisiones desde fuentes puntuales. En la primera clase se incluyen los modelos de dispersión atmosférica urbana, que consideran fuentes distribuidas en ciudades. Algunos ejemplos de modelos de dispersión atmosférica urbana pueden ser el ATDL (Gifford y Hanna, 1973), el modelo DAUMOD (Mazzeo y Venegas, 1991); el modelo UAM (US. EPA, 1999b), el ADMS-urban (McHugh *et al.*, 1997) y el modelo urbano danés (Berkowicz; 2000). En el segundo caso se encuentran el ISCST3 (US. EPA, 1995a); el modelo CALPUFF (Scire *et al.*, 2000) y el AERMOD (US. EPA, 2002), entre otros.

En este trabajo, para evaluar el depósito de nitrógeno, proveniente de fuentes de emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) ubicadas en el Área Metropolitana de Buenos Aires, sobre aguas costeras del Río de la Plata, se desarrolló el modelo DAUMOD-RD (Modelo de Dispersión Atmosférica Urbana con Reacción y Depósito), como una nueva versión del modelo DAUMOD. El desarrollo propuesto incluye: 1) un esquema de reacciones químicas que permite estimar la concentración de dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido nítrico (HNO_3) gaseoso y nitrato de amonio (NH_4NO_3) aerosol a partir de la oxidación de los NO_x ; 2) un algoritmo para evaluar el flujo de depósito húmedo de especies gaseosas y aerosoles; y 3) un módulo para estimar el depósito seco de estas sustancias sobre una superficie libre de agua. El modelo DAUMOD-RD se aplica a las emisiones de contaminantes provenientes de fuentes areales. Si además de las fuentes areales se desea evaluar el impacto de las emisiones provenientes de fuentes puntuales, se recomienda aplicar el modelo DAUMOD-RD a las fuentes areales y el modelo CALPUFF a las puntuales, debido a que ambos modelos

incluyen parametrizaciones similares de los algoritmos para evaluar la formación de compuestos nitrogenados secundarios y su depósito seco y húmedo.

A continuación se presenta la descripción del desarrollo del modelo DAUMOD-RD y una breve descripción del modelo CALPUFF.

3.2. El modelo DAUMOD-RD

El modelo de dispersión-reacción-depósito DAUMOD-RD constituye una extensión del modelo de dispersión atmosférica DAUMOD. El modelo de dispersión atmosférica urbana DAUMOD (Mazzeo y Venegas, 1991, 2005; Venegas y Mazzeo, 1998, 2002, 2006) se aplica a emisiones de contaminantes provenientes de fuentes distribuidas en áreas urbanas para estimar las concentraciones de fondo de los contaminantes. El modelo DAUMOD no incluye reacciones químicas ni procesos de remoción de contaminantes de la atmósfera como los depósitos seco y húmedo de contaminantes sobre la superficie.

En el desarrollo del modelo DAUMOD (Mazzeo y Venegas, 1991), se considera un volumen de aire semi-infinito limitado por los planos $z=0$ y $x=0$. De acuerdo con Gifford (1970), en condiciones estacionarias, con el eje x en la dirección del viento medio y el eje z en la dirección vertical, la concentración (C) de contaminantes emitidos desde una fuente areal semi-infinita ubicada en la superficie, satisface la ecuación semi-empírica bidimensional de dispersión (Arya, 1999):

$$u(z) \frac{\partial C(x,z)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_z(z) \frac{\partial C(x,z)}{\partial z} \right] \quad (3.1)$$

debido a que sólo la dispersión vertical contribuye significativamente al proceso. En la ecuación (3.1), u es la velocidad del viento ($m s^{-1}$) y K_z es el coeficiente ($m^2 s^{-1}$) de difusividad turbulenta vertical de contaminantes. Las variaciones verticales de u y K_z en la capa de superficie pueden ser expresadas mediante las siguientes ecuaciones (Arya, 1999):

$$u(z) = \frac{u_*}{k} \left[\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) + \psi \left(\frac{z}{L} \right) \right] \quad (3.2)$$

$$K_z(z) = \frac{k u_* (z + z_0)}{\phi_M(z/L)} \quad (3.3)$$

donde u_* es la velocidad de fricción ($m s^{-1}$), z_0 es la longitud de rugosidad (m), k es la constante de von Karman ($=0.41$), L es la longitud de Monin-Obukhov (m), ϕ_M es el perfil adimensional del viento y la función ψ determina la corrección por estabilidad atmosférica debida a la estratificación. Las expresiones de ϕ_M y ψ están dadas por (Wieringa, 1980, Gryning *et al.*, 1987):

$$\phi_M(z/L) = \begin{cases} 1 + 6.9 z/L & z/L \geq 0 \\ (1 - 22 z/L)^{-1/4} & z/L < 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\psi(z/L) = \begin{cases} 6.9 z/L & z/L \geq 0 \\ 1 - \phi_M^{-1}(z/L) & z/L < 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

donde $z/L=0$ corresponde a atmósfera neutral, $z/L>0$ estable y $z/L<0$ inestable.

Si los contaminantes son emitidos continuamente desde una fuente areal ubicada en superficie con una intensidad Q_A ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), se verifica la siguiente condición límite inferior:

$$K_z(z) \frac{\partial C(x,z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -Q_A \quad (3.6)$$

Asimismo, el límite superior del modelo coincide con la extensión vertical (h) de la pluma de contaminantes. Asumiendo que no existe transporte de masa a través del límite superior de la pluma de contaminantes, se verifica que:

$$C(x, h(x)) = 0 \quad (3.7)$$

y por lo tanto, la condición de contorno superior se expresa:

$$K_z(z) \frac{\partial C(x,z)}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0 \quad (3.8)$$

La condición de contorno dada por la expresión (3.7) también es satisfecha si se supone que la solución de la ecuación (3.1) está dada por la siguiente forma polinómica:

$$C(x,z) = C(x,0) \sum_{\alpha=0}^6 A_{\alpha} \left(\frac{z}{h} \right)^{\alpha} \quad (3.9)$$

Los coeficientes A_{α} se obtuvieron (Mazzeo y Venegas, 1991) mediante una regresión estadística de la ecuación (3.9) a la siguiente expresión exponencial general (Pasquill y Smith, 1983; Arya, 1999):

$$C(x,z) = C(x,0) \exp \left[-4.605 \left(\frac{z}{z_m} \right)^s \right] \quad (3.10)$$

donde s es un factor de forma que depende de las condiciones de estabilidad atmosférica y de la rugosidad de la superficie y z_m es la altura a la cual se verifica $C(z_m) = 0.01 C(0)$, generalmente considerada como el límite superior de la pluma de contaminantes (Gryning *et al.*, 1987). Considerando que $h=z_m$ y diferentes condiciones de estabilidad atmosférica, Mazzeo y Venegas (1991) ajustaron las curvas dadas por la expresión (3.10) a funciones polinómicas de grado 6. En la Figura 3.1 se ejemplifican los ajustes obtenidos para $C(x,z)/C(x,0)$ en función de z/z_m , para $s=0.92$ (condición inestable), $s=1.3$ (neutral) y $s=1.8$ (estable). De esta forma se obtuvieron los coeficientes A_0, A_1, \dots, A_6 correspondientes a los mejores ajustes para cada clase de estabilidad. Los valores de A_0, A_1, \dots, A_6 se presentan en la Tabla 3.1.

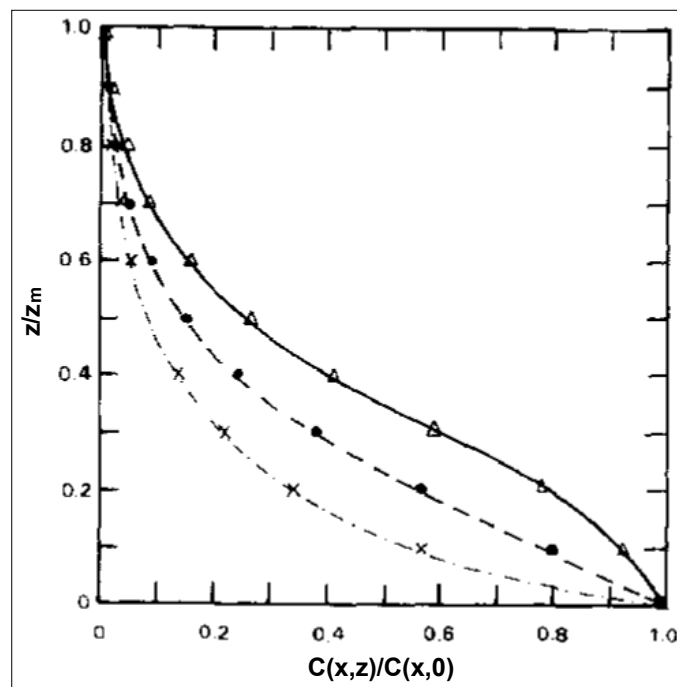


Figura 3.1 Variación de $C(x,z)/C(x,0)$ con z/z_m . Neutral: ---- exponencial, • ajuste polinomial. Estable: ——— exponencial, Δ ajuste polinomial. Inestable: exponencial, x ajuste polinomial. (Fuente: Mazzeo y Venegas, 1991).

Tabla 3.1 Valores de A_α obtenidos al ajustar las funciones polinómicas dadas por (3.9) a las funciones exponenciales dadas por (3.10) considerando distintos valores de z_0/L . r : coeficiente de correlación. a y b son parámetros incluidos en la expresión (3.14) (Fuente: Mazzeo y Venegas, 1991).

	Valores de z_0/L						
	-1.0E-02	-1.0E-03	-1.0E-04	0	1.0E-04	1.0E-03	1.0E-02
s	0.920	1.100	1.250	1.300	1.400	1.700	1.800
A₀	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
A₁	-5.711	-3.378	-2.007	-1.654	-1.075	-0.168	-0.055
A₂	18.005	2.609	-4.923	-6.523	-8.671	-8.899	-7.677
A₃	-36.455	6.390	24.104	27.036	29.652	19.680	12.929
A₄	44.856	-16.121	-38.025	-40.723	-41.279	-18.070	-5.866
A₅	-29.783	13.706	27.684	28.913	27.877	7.684	-1.955
A₆	8.100	-4.194	-7.819	-8.036	-7.492	-1.214	1.638
r²	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
a	2.520	1.998	1.429	1.391	1.355	0.750	0.581
b	0.444	0.430	0.428	0.421	0.402	0.379	0.361

Sustituyendo las expresiones (3.3) y (3.9) en (3.6) y derivando se obtiene la siguiente ecuación:

$$C(x,0) = \frac{Q_A h(x)}{|A_1| k u_* z_0} \quad (3.11)$$

$C(x,0)$ puede ser estimado a partir de la expresión (3.11) si se conoce la forma de $h(x)$. Para obtener la variación de h con la distancia en la dirección x se considera la siguiente ecuación de continuidad de la masa de contaminantes (Pasquill y Smith, 1983):

$$\int_0^x Q_A(x) dx = \int_{z_0}^h u(z) C(x,z) dz \quad (3.12)$$

Considerando las expresiones (3.2), (3.9) y (3.11), junto con la condición límite dada por (3.7), puede obtenerse la siguiente ecuación, teniendo en cuenta que la emisión Q_A se mantiene uniforme en el área:

$$\frac{x}{z_0} = \frac{1}{|A_1|k^2} \left(\frac{h}{z_0} \right)^2 F_* \left(\frac{z_0}{h}; \frac{h}{L} \right) \quad (3.13)$$

La forma funcional de $F_*(z_0/h; h/L)$ no es simple (Mazzeo y Venegas, 1991); sin embargo, los valores de (h/z_0) estimados a partir de la expresión (3.13) pueden ser ajustados con gran exactitud a funciones potenciales de la forma (Mazzeo y Venegas, 1991):

$$\frac{h}{z_0} = a \left(\frac{x}{z_0} \right)^b \quad (3.14)$$

donde a y b dependen de la estabilidad atmosférica y también se incluyen en la Tabla 3.1.

Combinando las ecuaciones (3.11) y (3.14) se obtiene:

$$C(x,0) = \frac{aQ_A}{|A_1|ku_*} \left(\frac{x}{z_0} \right)^b \quad (3.15)$$

que es la expresión de la concentración (C) para una fuente areal semi-infinita que emite continuamente con intensidad uniforme Q_A . La expresión para una fuente continua y finita, ubicada entre $x=0$ y $x=x_1$, con una intensidad Q_A , puede ser obtenida a partir de la ecuación (3.15), restándole la expresión correspondiente a la concentración de contaminantes aportada por una fuente

continua semi-infinita de intensidad Q_A , que se extiende para $x > x_1$, de manera que:

$$C(x, 0) = \frac{a Q_A \left[x^b - (x - x_1)^b \right]}{|A_1| k z_0^b u_*} \quad (3.16)$$

En un área urbana, puede considerarse que existe una distribución horizontal de fuentes areales de emisión de acuerdo con un reticulado específico. Si el caudal másico de emisión de contaminantes es constante dentro de cada retículo y está dado por Q_{A_i} con $i=0, 1, 2, \dots, N$, donde N es el número de fuentes viento arriba del receptor, la variación de la concentración con la distancia x , para $x > x_i$ puede obtenerse mediante:

$$C(x, 0) = \frac{a \left[Q_{A_0} x^b + \sum_{i=1}^N (Q_{A_i} - Q_{A_{i-1}}) (x - x_i)^b \right]}{|A_1| k z_0^b u_*} \quad (3.17)$$

La ecuación (3.17) es la expresión que utiliza el modelo DAUMOD para estimar la concentración de contaminantes inertes en aire a nivel del suelo. Una versión reciente del modelo DAUMOD (Venegas y Mazzeo, 2002) puede ser aplicada en forma horaria e incluye funciones continuas de a , b y $|A_1|$ dependientes de la estabilidad atmosférica. Las formas funcionales de estos parámetros se incluyen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Expresiones de $|A_1|$, $a(z_0/L)$ and $b(z_0/L)$ incluidas en el modelo DAUMOD. (Fuente: Venegas y Mazzeo, 2002).

Estabilidad atmosférica	Expresiones de $ A_1 $, $a(z_0/L)$ y $b(z_0/L)$
$z_0/L < -10^{-4}$	$ A_1 = 9.254667 + 0.8043134 \ln(z_0/L)$ $a = 3.618833 + 0.2369076 \ln(z_0/L)$ $b = 0.5356147 + 0.0234187 \ln[(z_0/L) + 0.01]$
$-10^{-4} \leq z_0/L \leq 10^{-4}$	$ A_1 = -3853.31(z_0/L) + 1.461$ $a = -384.73 (z_0/L) + 1.4$ $b = -130.0 (z_0/L) + 0.415$
$10^{-4} < z_0/L$	$ A_1 = 0.05478233 + 0.0001021171 / \ln[(z_0/L) + 1]$ $a = 0.6224632 + 7.37387 \times 10^{-5} / \ln [(z_0/L) + 1]$ $b = 0.5065736 - 1.196137 / \ln [2802.315 + 9 / (z_0/L)]$

A partir de las aplicaciones de la ecuación (3.17), se ha observado que las concentraciones estimadas en cualquier receptor provienen principalmente de las fuentes ubicadas en el retículo donde se encuentra el receptor. Este resultado se debe principalmente a que la distribución de las emisiones de las fuentes areales en las ciudades varía generalmente en forma gradual y suave y las contribuciones de las emisiones provenientes de las fuentes areales ubicadas viento arriba de un receptor disminuyen rápidamente con la distancia al mismo. Esta suposición fue denominada “hipótesis de la pluma estrecha” y fue utilizada en otros modelos de dispersión atmosférica urbana (Gifford, 1970; Gifford y Hanna, 1973; Arya, 1999; Berkowicz, 2000).

Los resultados obtenidos por el modelo DAUMOD han sido verificados con valores de concentración de contaminantes obtenidos en distintas ciudades de Estados Unidos y Alemania (Mazzeo y Venegas, 1991), en Dinamarca (Venegas y Mazzeo, 2002) y en la Ciudad de Buenos Aires (Venegas y Mazzeo, 2006). Los resultados de las comparaciones realizadas con mediciones de concentración

media anual de dióxido de azufre (SO₂) llevadas a cabo en Bremen (Alemania), Frankfurt (Alemania) y Nashville (EE.UU.) se presentan en Mazzeo y Venegas (1991). La evaluación de la primera versión del modelo con las observaciones en estas tres ciudades dio un coeficiente de correlación de 0.967, un error fraccional medio de -0.045 y un error cuadrático medio normalizado de 0.070 (en el Anexo 3.1 se incluye la definición de los estadísticos). Los bajos errores fraccional y cuadrático medio normalizado, junto con el hecho de que el 100% de los resultados se encontraron dentro de un factor de 2 de las observaciones, indican que a pesar de que los valores observados son levemente sobreestimados por el modelo, el desempeño del modelo resultó satisfactorio.

Los resultados de la aplicación de la versión actual del modelo DAUMOD a las emisiones de NO_x en la ciudad de Copenhague (Dinamarca) para estimar concentraciones de fondo de NO_x y su evaluación se presentan en Venegas y Mazzeo (2001, 2002). En este caso, el modelo fue aplicado en forma horaria durante dos años (1994 y 1995), considerando un inventario de emisiones de NO_x con resolución espacial de 2km x 2km. Los resultados se analizaron para los periodos de promedio horario, diario y mensual. El 95.8% de los valores horarios de concentración de NO_x estimados por el modelo estuvo dentro de un factor de 2 de los valores observados. La comparación de valores horarios estimados y observados mostró que el modelo levemente subestima los valores bajos y sobreestima los altos. En el caso de las concentraciones de NO_x diarias se obtuvo que el modelo sobreestima las concentraciones bajas y subestima las altas; mientras que el 86.8% de las estimaciones se encontró dentro de un factor de 2 de las observaciones. Por otro lado, el modelo DAUMOD mostró una tendencia a sobreestimar levemente las concentraciones medias mensuales. Sin embargo, el

100% de los valores estimados medios mensuales de la concentración estuvo dentro de un factor de 2 de los valores observados (Venegas y Mazzeo, 2002).

La validación del modelo DAUMOD en la Ciudad de Buenos Aires se presenta en Mazzeo y Venegas (2005) y Venegas y Mazzeo (2006). En estos trabajos se estimaron las concentraciones de CO y NO_x en la ciudad aplicando el modelo DAUMOD a las emisiones areales y el modelo ISCST3 (US. EPA, 1995a) (modelo recomendado en Argentina para estudios de impacto ambiental atmosférico) a las emisiones provenientes de las fuentes puntuales. Los valores obtenidos fueron comparados con las observaciones de concentraciones de estas especies en diferentes lugares de la ciudad, considerando periodos de promedio diario y mensual. Se encontró que los valores estimados son consistentes con los observados. Considerando ambos contaminantes, más del 95% de las estimaciones mensuales y el 90% de los valores diarios estuvieron dentro de un factor de 2 de los valores observados (Venegas y Mazzeo, 2006).

En la Figura 3.2 se presenta el diagrama de dispersión de las concentraciones de NO_x estimadas y observadas en la Ciudad de Buenos Aires. En la Tabla 3.3 se incluyen los parámetros estadísticos (Anexo 3.1) obtenidos para los valores presentados en la Figura 3.2. En esta Tabla se observa que las estimaciones mensuales de las concentraciones de NO_x tienen un error fraccional (fb) de -3.3%, mientras que las concentraciones medias diarias de NO_x tienen un error fraccional de -1.2%, indicando una leve tendencia del modelo a sobreestimar las concentraciones de NO_x en ambos casos. Por otra parte, el 100% de las concentraciones medias diarias de NO_x y el 94.7% de los valores medios

mensuales se encuentran dentro de un factor de 2 (fa2) de los valores observados (Venegas y Mazzeo, 2006).

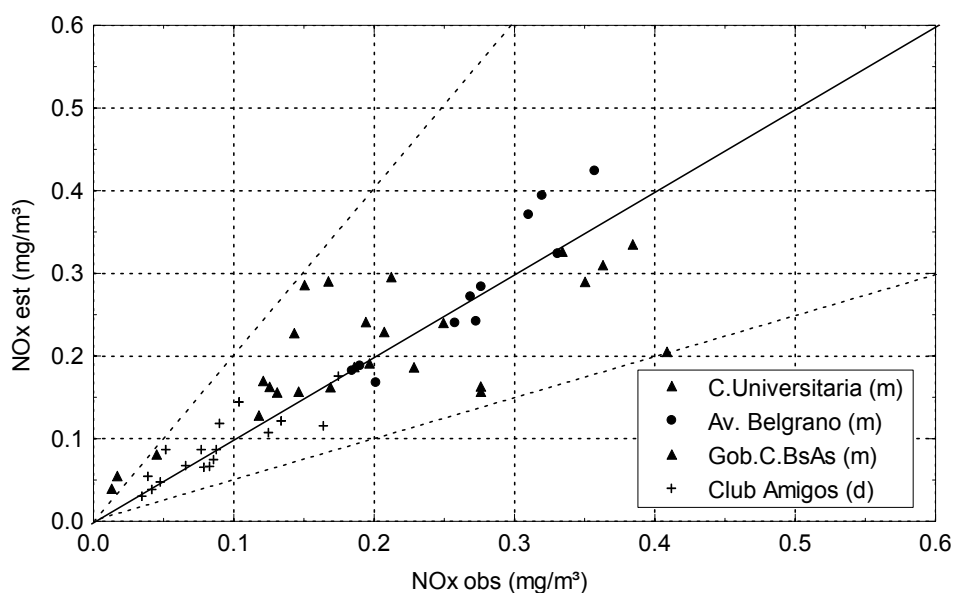


Figura 3.2 Diagrama de dispersión de las concentraciones observadas y estimadas de NO_x , mensualmente (m) y diariamente (d), en cuatro sitios de la Ciudad de Buenos Aires. (Fuente: Venegas y Mazzeo, 2006).

Tabla 3.3 Medidas estadísticas para la comparación entre valores de concentración estimados y observados en distintos sitios de la Ciudad de Buenos Aires indicados en la Figura 3.2. n: número de datos, ecmn: error cuadrático medio normalizado, r: coeficiente de correlación, fa2: fracción dentro de un factor de 2, fb: error fraccional, fs: varianza fraccional. (Fuente: Venegas y Mazzeo, 2006).

	Media (mg m^{-3})	Desviación estándar (mg m^{-3})	Desvío (mg m^{-3})	ecmn	r	fa2	fb	fs
Oxidos de nitrógeno								
Estimaciones diarias n=20								
OBS	0.084	0.040	-	-	-	-	-	-
EST	0.085	0.040	-0.001	0.062	0.861	1.000	-0.012	0.008
Estimaciones medias mensuales n=38								
OBS	0.220	0.097	-	-	-	-	-	-
EST	0.227	0.086	-0.007	0.074	0.790	0.947	-0.033	0.118

Estas evaluaciones permiten concluir que el modelo DAUMOD es adecuado para estimar las concentraciones de contaminantes gaseosos primarios emitidos en áreas urbanas. Los resultados de las evaluaciones muestran que la capacidad del DAUMOD para estimar las concentraciones correspondientes a períodos cortos de promedio (horario y diario) es buena y que mejora cuando estima valores medios de concentración para períodos de promedio más largos (mensual y anual) (Mazzeo y Venegas, 1991, 2005; Venegas y Mazzeo, 2002, 2006).

Por otra parte, cabe mencionar que el modelo de dispersión atmosférica urbana DAUMOD ha sido aplicado en diversos estudios relacionados con la calidad del aire en la Ciudad de Buenos Aires. Entre las aplicaciones más recientes se encuentran: el estudio de las distribuciones espacio-temporales de la concentración de fondo de CO y NO_x (Venegas y Mazzeo, 2006) y de material particulado total en suspensión (Venegas y Martin, 2004); el análisis de la población expuesta a diferentes valores de concentración de NO₂ (Venegas y Mazzeo, 2005); la implementación de una metodología objetiva para el diseño de una red de monitoreo de contaminantes en un área urbana (Mazzeo y Venegas, 2007); y el estudio del impacto de las emisiones de NO_x y CO generadas por fuentes localizadas en la Ciudad de Buenos Aires sobre la calidad del aire en los municipios vecinos del Gran Buenos Aires (Mazzeo *et al.*, 2006).

3.2.1 Módulo de reacciones químicas incluido en el modelo DAUMOD-RD

La oxidación de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera involucra un conjunto de reacciones y especies químicas. Sin embargo, es posible considerar un subsistema que incluye la formación/pérdida de NO_2 , HNO_3 gaseoso y NO_3^- aerosol, donde las transformaciones químicas son parametrizadas como reacciones de pseudo-primer-orden. La Figura 3.3 ilustra los caminos químicos considerados en la oxidación de los NO_x , incluidos en el modelo DAUMOD-RD.

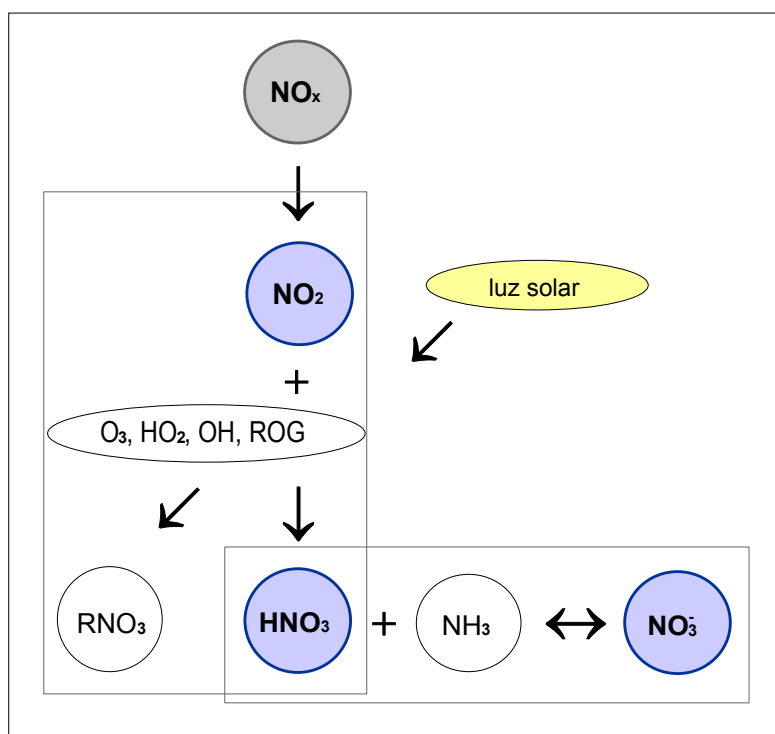


Figura 3.3 Caminos en la oxidación de los NO_x .

En principio, se considera que las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) a la atmósfera provenientes de la combustión, se transforman en su totalidad en dióxido de nitrógeno (NO_2). La mayor parte del monóxido de nitrógeno emitido

desde los vehículos automotores se transforma a NO₂ dentro de una escala temporal de unos pocos minutos (Karppinen *et al.*, 2000), mientras que para las emisiones provenientes de las fuentes puntuales, esta escala temporal es del orden de 10-20 minutos (Janssen *et al.*, 1988; Karppinen *et al.*, 2000). Lejos de las fuentes de emisión de NO_x, se alcanza un equilibrio fotoquímico aproximado que da por resultado una relación NO₂/NO_x≈90% (Karppinen *et al.*, 2000). En la atmósfera de la ciudad de Buenos Aires, debido a que las concentraciones de ozono son particularmente bajas (Bogo *et al.*, 1999), esta fracción puede ser menor. Por lo tanto, la suposición de que los NO_x se transforman en su totalidad en NO₂ es conservativa.

En presencia de luz solar, el NO₂ se oxida a HNO₃ y nitratos orgánicos (RNO₃). Estas transformaciones químicas son consideradas como reacciones de primer orden. El HNO₃ se combina con amoníaco (NH₃) gaseoso para formar NH₄NO₃ sólido o acuoso, mediante un proceso reversible (ver Sección 2.3).

Las concentraciones de dióxido de nitrógeno, [NO₂] y ácido nítrico inicial, [HNO₃]_i, en el aire luego de la oxidación de los óxidos de nitrógeno son calculadas mediante las ecuaciones (2.18) y (2.19), respectivamente:

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_x] \exp(-k_1 \Delta t / 100) \quad (3.18)$$

$$[\text{HNO}_3]_i = [\text{NO}_x] [1 - \exp(-k_2 \Delta t / 100)] \quad (3.19)$$

donde Δt es el intervalo temporal del modelo (considerado igual a 1h) y [NO_x] es la concentración (ppm) de NO_x (expresada como NO₂) antes de reaccionar, calculada mediante la ecuación (3.17). Las constantes de reacción para la pérdida

de NO_2 (k_1) y la formación de HNO_3 (k_2), necesarias para obtener tales concentraciones, son estimadas mediante las ecuaciones dadas por (Sección 2.3.2):

$$k_1 = 1206 [\text{O}_3]^{1.5} S^{-1.41} [\text{NO}_x]_m^{-0.329} \quad (3.20)$$

$$k_2 = 1262 [\text{O}_3]^{1.45} S^{-1.34} [\text{NO}_x]_m^{-0.122} \quad (3.21)$$

donde $[\text{O}_3]$ es la concentración (ppm) de fondo de ozono, S es el índice de estabilidad atmosférica que varía entre 2 y 6 (de acuerdo con la clasificación de Pasquill-Gifford-Turner, 2: extremada o moderadamente inestable, 3: levemente inestable, 4: neutra, 5: levemente estable y 6: moderadamente estable) y $[\text{NO}_x]_m$ es la concentración (ppm) de NO_x promediada verticalmente en la pluma de contaminantes. La concentración promediada verticalmente en la pluma de contaminantes (C_m) puede ser calculada como:

$$C_m = \frac{1}{h} \int_0^h C(x,z) dz \quad (3.22)$$

Reemplazando la forma polinómica de $C(x,z)$ dada por la ecuación (3.9) en la ecuación (3.22) e integrando se obtiene:

$$C_m = C(x,0) \sum_{\alpha=0}^6 \left(\frac{A_\alpha}{\alpha+1} \right) \quad (3.23)$$

donde $C(x,0)$ es calculada mediante la expresión (3.17). Las formas funcionales de los coeficientes A_α en función de z_0/L se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Expresiones de los parámetros $A_\alpha(z_0/L)$.

Estabilidad atmosférica	Expresiones de $A_\alpha(z_0/L)$
$z_0/L < -10^{-2}$	$A_\alpha = A_\alpha(z_0/L = -0.01)$ $A_0 = 1.0$ $A_1 = -9.254667 - 0.8043134 \ln(z_0/L)$ $A_2 = -26.88303107 - 197.989893 [\ln(1.2146 z_0/L)]^{-1}$ $A_3 = -38.00005 + \exp[4.16612 - 373.1065 z_0/L]$ $A_4 = -84.48740174 - 333.915544 [\ln(7.5651 z_0/L)]^{-1}$ $A_5 = -33.25054 + \exp[4.13875 - 289.5308 z_0/L]$ $A_6 = -14.47563571 - 43.4735075 [\ln(14.5776 z_0/L)]^{-1}$
$-10^{-2} \leq z_0/L < -10^{-4}$	$A_0 = 1.0$ $A_1 = 3853.3 (z_0/L) - 1.461$ $A_2 = -18740 (z_0/L) - 6.797$ $A_3 = 27740 (z_0/L) + 26.931$ $A_4 = -16270 (z_0/L) - 39.652$ $A_5 = 965 (z_0/L) + 27.781$ $A_6 = 1635 (z_0/L) - 7.655$
$-10^{-4} \leq z_0/L \leq 10^{-4}$	$A_0 = 1.0$ $A_1 = -0.05478233 - 0.0001021171 [\ln((z_0/L)+1)]^{-1}$ $A_2 = -6.55023478 + 0.02035983 [\ln(z_0/L)]^3 + 0.00191583[\ln(z_0/L)]^4$ $A_3 = 12.9282233 + \exp[2.917612 - 1007.8064 (z_0/L)]$ $A_4 = -0.59677391 + 0.05583574 [\ln(z_0/L)]^3 + 0.00040899[\ln(z_0/L)]^4$ $A_5 = -1.9551195 + \exp[3.5211141 - 1255.2843 (z_0/L)]$ $A_6 = 2.66883478 + 0.00810494[\ln(z_0/L)]^3 - 0.00053199[\ln(z_0/L)]^4$
$10^{-4} < z_0/L$	$A_0 = 1.0$ $A_1 = -0.05478233 - 0.0001021171 [\ln((z_0/L)+1)]^{-1}$ $A_2 = -6.55023478 + 0.02035983 [\ln(z_0/L)]^3 + 0.00191583[\ln(z_0/L)]^4$ $A_3 = 12.9282233 + \exp[2.917612 - 1007.8064 (z_0/L)]$ $A_4 = -0.59677391 + 0.05583574 [\ln(z_0/L)]^3 + 0.00040899[\ln(z_0/L)]^4$ $A_5 = -1.9551195 + \exp[3.5211141 - 1255.2843 (z_0/L)]$ $A_6 = 2.66883478 + 0.00810494[\ln(z_0/L)]^3 - 0.00053199[\ln(z_0/L)]^4$

La clase de estabilidad atmosférica (S) y la concentración de fondo de ozono ($[O_3]$) son variables de entrada para el modelo. Como se presentó en la Sección 2.3, los NO_x son precursores del O_3 y éste es a su vez precursor del OH, necesario para la remoción de NO_2 y formación de HNO_3 (reacción (2.6)). Por lo tanto, el O_3 no interviene en forma directa en esta reacción pero sí lo hace indirectamente y en las ecuaciones (3.20) y (3.21) hace de sustituto de la concentración del radical oxidrilo. La fotólisis del NO_2 es una reacción “conducida” por la radiación solar, cuyo efecto en k_1 y k_2 se manifiesta a través de S y $[O_3]$. En

el caso de no disponer de observaciones horarias de la concentración de ozono, pueden utilizarse valores medios mensuales (Scire *et al.*, 2000).

En horas de la noche, se supone que el principal mecanismo de remoción de los NO_x de la baja atmósfera está dado por las reacciones (2.7)-(2.9), cuyo producto final es el HNO₃ gaseoso. Sin embargo, la naturaleza heterogénea de este mecanismo de reacciones hace que éste sea difícil de medir en condiciones atmosféricas típicas. Forrest *et al.* (1981) obtuvieron tasas de conversión de NO_x a nitrato inorgánico total que variaron entre 0.1 y 3.0 % h⁻¹ en horas de la noche y de la mañana temprano. Debido a que estas tasas son bastante menores que las tasas diurnas y teniendo en cuenta que las reacciones (2.7)-(2.9) no son tan comprendidas como la oxidación de NO_x de la fase gas, Scire *et al.* (1984, 2000) recomiendan tasas de oxidación constantes $k_1 = k_2 = 2.0 \text{ \% h}^{-1}$ para las condiciones nocturnas.

Por otra parte, de acuerdo con lo expuesto en la Sección 2.3, el HNO₃ inicial formado a partir de la oxidación de los NO_x, puede reaccionar con el NH₃ presente en el aire mediante un proceso reversible (reacción (2.13)) para formar nitrato de amonio (NH₄NO₃) aerosol. La concentración de nitrato de amonio aerosol en equilibrio con el NH₃ y el HNO₃ gaseosos es estimada mediante la ecuación (2.22), presentada en la Sección 2.3.3 y dada por:

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = \frac{1}{2} \left\{ [\text{NH}_3]_{\text{T}} + [\text{NO}_3]_{\text{T}} + K - \sqrt{([\text{NH}_3]_{\text{T}} + [\text{NO}_3]_{\text{T}} + K)^2 - 4[\text{NH}_3]_{\text{T}}[\text{NO}_3]_{\text{T}}} \right\} \quad (3.24)$$

donde [NH₃]_T es la concentración de amoníaco total (= [NH₃] + [NH₄NO₃]), [NO₃]_T es la concentración de nitrato total (= [HNO₃] + [NH₄NO₃]) y K es la constante de equilibrio. En el modelo DAUMOD-RD, la concentración de nitrato total, [NO₃]_T,

está dada por la concentración inicial de HNO_3 calculada mediante la ecuación (3.19). Por lo tanto, se asume que, una vez formado el HNO_3 , se establece el equilibrio entre éste y el nitrato aerosol. La concentración de amoníaco total, $[\text{NH}_3]_T$, está dada por la concentración de fondo de amoníaco y es un valor de entrada del modelo. Si no se dispone de observaciones horarias de concentración de fondo de amoníaco, se pueden emplear valores medios mensuales (Scire *et al.*, 2000). Como se presentó en la Sección 2.3.3, la constante de equilibrio K depende de la temperatura del aire (T_a) y de la humedad relativa (HR). Basándose en principios termodinámicos, Stelson y Seinfeld (1982) obtuvieron la variación de K con T_a y HR. En la Tabla 3.5 se incluyen los valores de la constante de equilibrio de la reacción (2.13) para distintos valores de temperatura y humedad relativa.

Tabla 3.5 Valores de K (ppb) obtenidos para distintos valores de la temperatura del aire (T_a) y de la humedad relativa (HR). (Fuente: Scire *et al.*, 2000).

T_a (K)	HR (%)									
	0	50	60	70	75	80	85	90	95	100
273	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.02	0.012	0.008	0.003	0.0001
283	0.535	0.535	0.535	0.535	0.400	0.300	0.240	0.150	0.040	0.001
293	8.00	8.00	8.00	7.00	6.00	4.00	3.00	1.50	0.40	0.01
303	99.6	99.6	98.0	75.0	60.0	40.0	28.0	13.0	4.0	0.02
313	1047.	1047.	1000.	700.	500.	400.	250.	120.	20.	0.05

En el modelo DAUMOD-RD, el valor K se estima mediante un algoritmo de interpolación lineal doble de los valores de la constante de equilibrio presentados en la Tabla 3.5 sobre la temperatura del aire y la humedad relativa. Mediante este algoritmo, primero se interpola linealmente el valor de K sobre la humedad relativa,

considerando los valores inferior (T_i) y superior (T_s) que acotan la temperatura del aire de esa hora (T_a):

$$K(T_i, HR) = K(T_i, HR_i) + \left[\frac{K(T_i, HR_s) - K(T_i, HR_i)}{HR_s - HR_i} \right] [HR - HR_i] \quad (3.25)$$

$$K(T_s, HR) = K(T_s, HR_i) + \left[\frac{K(T_s, HR_s) - K(T_s, HR_i)}{HR_s - HR_i} \right] [HR - HR_i] \quad (3.26)$$

donde HR_i y HR_s son los valores de humedad relativa que contienen el valor de esa hora (HR). Luego, el valor de K es obtenido interpolando linealmente los valores dados por las ecuaciones (3.25) y (3.26) sobre la temperatura:

$$K(T_a, HR) = K(T_i, HR) + \left[\frac{K(T_s, HR) - K(T_i, HR)}{T_s - T_i} \right] [T_a - T_i] \quad (3.27)$$

La fracción de nitrato aerosol (γ) que se encuentra en equilibrio con la concentración de HNO_3 y NH_3 a una temperatura y humedad dadas, es calculada como:

$$\gamma = \frac{[NH_4NO_3]}{[NO_3]_T} \quad (3.28)$$

y de esta forma, las concentraciones (ppm) de HNO_3 gaseoso y NO_3^- aerosol pueden estimarse mediante:

$$[HNO_3] = (1 - \gamma)[HNO_3]_i \quad (3.29)$$

$$[NO_3^-] = \gamma [HNO_3]_i \quad (3.30)$$

donde el valor de $[\text{HNO}_3]_i$ está dado por la expresión (3.19).

3.2.2 Módulo de depósito húmedo de contaminantes

El flujo de depósito húmedo (F_w) de las especies contaminantes se estima de acuerdo con la expresión (2.36), considerando que la lluvia removerá los contaminantes presentes en la pluma cuya extensión vertical es h :

$$F_w = \Lambda h C_m \quad (3.31)$$

donde la extensión vertical de la pluma de contaminantes (h) es estimada mediante la ecuación (3.14) y la concentración del contaminante promediada verticalmente (C_m) es computada a partir de (3.23), considerando que $C(x,0)$ es la concentración al nivel del suelo de cada especie antes del lavado por la lluvia. El coeficiente de limpieza Λ (s^{-1}) es parametrizado en función de la intensidad de la precipitación (p_0) mediante la siguiente expresión:

$$\Lambda = \lambda(p_0/p_1) \quad (3.32)$$

donde $p_1 = 1 \text{ mm h}^{-1}$ y el coeficiente de lavado λ (s^{-1}) depende de la especie a considerar. Debido a la baja solubilidad del dióxido de nitrógeno en agua, la captura del NO_2 por las gotas de lluvia ocurre a través de reacciones que, en condiciones ambientales, son demasiado lentas; y por lo tanto, la remoción de NO_2 por la precipitación resulta despreciable (Lee y Schwartz, 1981; Seinfeld y Pandis, 1998). Por otra parte, de acuerdo con Scire *et al.* (1984, 2000), el

coeficiente de limpieza del NO_3^- es similar al del sulfato. Basados en los trabajos de Garland (1978), Maul (1980) y Levine y Schwartz (1982), Scire *et al.* (1984, 2000) sugieren los siguientes valores para el coeficiente de lavado λ : 0 s^{-1} para el NO_2 , $6.0\text{E-}05 \text{ s}^{-1}$ para el HNO_3 gaseoso y $1.0\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$ para el NO_3^- aerosol.

Finalmente, la concentración en aire de cada especie al nivel del suelo, remanente luego del lavado por la precipitación (C') es estimada mediante la siguiente expresión:

$$C' = C \exp(-\Lambda \Delta t) \quad (3.33)$$

donde C representa la concentración de cada especie antes de la remoción por la precipitación; es decir, las concentraciones de HNO_3 gaseoso y NO_3^- aerosol obtenidas a partir de las ecuaciones (3.29) y (3.30), respectivamente.

3.2.3 Módulo de depósito seco de contaminantes sobre una superficie libre de agua

De acuerdo con lo presentado en la Sección 2.5, en el modelo DAUMOD-RD, el flujo de depósito seco (F_d) de cada especie es estimado mediante:

$$F = v_d C'(x,0) \quad (3.34)$$

donde $C'(x,0)$ es la concentración de cada especie en aire al nivel del suelo, remanente luego del lavado por la lluvia. Para calcular la velocidad de depósito para las especies gaseosas (v_{dg}) y para el aerosol (v_{dp}), se considera el método de

las resistencias, presentado en la Sección 2.5. En el caso del NO_2 y el HNO_3 , v_{dg} (m s^{-1}) es calculada mediante la expresión dada por:

$$v_{dg} = \frac{1}{r_a + r_{dg} + r_w} \quad (3.35)$$

donde r_a es la resistencia aerodinámica (s cm^{-1}), r_{dg} es la resistencia de la capa cuasi-laminar para las especies gaseosas (s cm^{-1}) y r_w es la resistencia de la superficie de agua (s cm^{-1}). Para el aerosol nitrato, la velocidad de depósito v_{dp} es estimada a partir de la siguiente ecuación:

$$v_{dp} = \frac{1}{r_a + r_{dp} + r_a r_{dp} v_s} + v_s \quad (3.36)$$

donde r_{dp} es la resistencia de la capa cuasi-laminar para la especie aerosol (s cm^{-1}) y v_s es la velocidad de sedimentación gravitacional del aerosol (cm s^{-1}).

La resistencia aerodinámica (r_a), que no depende del tipo de especie sino de las condiciones atmosféricas, es estimada mediante (Wieringa, 1980; Seinfeld y Pandis, 1998):

$$r_a = \begin{cases} \frac{1}{k u_*} \left[\ln\left(\frac{z_r}{z_0}\right) + 9.2(\zeta_r - \zeta_0) \right] & \text{si } \zeta_r > 0 \quad (\text{atmósfera estable}) \\ \frac{1}{k u_*} \ln\left(\frac{z_r}{z_0}\right) & \text{si } \zeta_r = 0 \quad (\text{atmósfera neutral}) \\ \frac{1}{k u_*} \left[\ln\left(\frac{z_r}{z_0}\right) - 2 \ln\left(\frac{\eta_r + 1}{\eta_0 + 1}\right) \right] & \text{si } \zeta_r < 0 \quad (\text{atmósfera inestable}) \end{cases} \quad (3.37)$$

donde z_r es un nivel de referencia (en el modelo se considera $z_r=1$ m), $\eta_r = (1-13\zeta_r)^{1/2}$, $\eta_0 = (1-13\zeta_0)^{1/2}$, $\zeta_0 = z_0/L$ y $\zeta_r = z_r/L$. Sobre el agua, debido al efecto del viento sobre la altura de las olas, la longitud de rugosidad de la superficie (z_0) varía en función de la velocidad del viento y es evaluada considerando la parametrización propuesta por Hosker (1974):

$$z_0=2.0E-06u^{2.5} \quad (3.38)$$

donde u es la velocidad del viento ($m\ s^{-1}$) a 10 m de altura y z_0 está expresada en metros.

La resistencia de la capa cuasi-laminar para las especies gaseosas es calculada mediante la relación:

$$r_{dg} = \frac{d_1 Sc^{d_2}}{ku_*} \quad (3.39)$$

donde d_1 y d_2 son constantes y Sc es el número de Schmidt dado por:

$$Sc = \frac{v_a}{v_g} \quad (3.40)$$

donde v_a es la viscosidad cinemática del aire ($=0.15\ cm^2\ s^{-1}$) y v_g es la difusividad ($cm^2\ s^{-1}$) molecular del gas. Diferentes estudios experimentales (Hicks, 1982) sugieren un rango de valores de 1.6 a 16.7 para la constante d_1/k y de 0.4 a 0.8 para d_2 . Basados en los trabajos de Shepherd (1974), Slinn *et al.* (1978) y Hicks (1982), Scire *et al.* (2000) recomiendan los siguientes valores: $d_1/k=5$ y $d_2=2/3$. La

difusividad molecular del NO₂ es 0.1656 cm² s⁻¹ y la del HNO₃ gaseoso es 0.1628 cm² s⁻¹.

La resistencia de la superficie de agua para las especies gaseosas es calculada a partir de la ecuación (2.76), dada por:

$$r_w = \frac{H}{\alpha_* d_3 u_*} \quad (3.41)$$

donde H es la constante de la Ley de Henry, d₃ es una constante (=4.8E-04) y α_{*} es un factor relacionado con la disociación del contaminante en la fase acuosa. En el modelo DAUMOD-RD se considera que H=3.5 para el NO₂, H=8.0E-08 para el HNO₃ (Scire *et al.*, 2000) y α_{*}=10 para ambas las especies (se consideraron valores de α_{*} para los cuales los valores de las velocidades de depósito seco fueran consistentes con los reportados en la literatura).

La resistencia de la capa cuasi-laminar para el aerosol nitrato (r_{dp}) es calculada mediante la expresión (2.80) dada por:

$$r_{dp} = \frac{1}{u_* (Sc^{-2/3} + 10^{-3/St})} \quad (3.42)$$

donde el número de Stokes, St, es estimado mediante:

$$St = \frac{v_s u_*^2}{g v_a} \quad (3.43)$$

donde g es la aceleración de la gravedad (981 cm s⁻²) y la velocidad de sedimentación gravitacional (v_s) está dada por la Ley de Stokes:

$$v_s = \frac{\rho_p d_p^2 g C_c}{18\mu_a} \quad (3.44)$$

donde μ_a es la viscosidad dinámica del aire ($1.81E-04 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$), d_p es el diámetro equivalente de las partículas (μm) y C_c es el factor de Cunningham dado por:

$$C_c = 1 + \frac{2\chi}{d_p} \left(1.257 + 0.4 \exp\left(-0.55 \frac{d_p}{\chi}\right) \right) \quad (3.45)$$

χ es el recorrido libre medio de las partículas ($=6.53E-06 \text{ cm}$). En el caso de aerosoles, el número de Schmidt (Sc) está dado por:

$$Sc = \frac{v_a}{v_p} \quad (3.46)$$

donde la difusividad del aerosol (v_p) depende del tamaño de las partículas y puede ser obtenida en función del diámetro de las partículas de aerosol como:

$$v_p = \frac{d_4}{3\pi\mu_a d_p} \left\{ 1 + \frac{2\chi}{d_p} \left[1.257 + 0.4 \exp\left(-0.55 \frac{d_p}{\chi}\right) \right] \right\} \quad (3.47)$$

donde $d_4=4.045E-14$.

A partir de las ecuaciones anteriores se observa que tanto la resistencia de la capa cuasi-laminar (r_{dp}) como la velocidad de sedimentación de las partículas (v_s) dependen del tamaño de las partículas (d_p). En el modelo DAUMOD-RD se considera que el NO_3^- tiene una distribución log-normal de masa de aerosol en

función de los tamaños de las partículas, con un diámetro medio geométrico (\bar{d}_p) y un desvío estándar geométrico (σ_p). Asimismo, se considera que la distribución puede ser dividida en N_{int} intervalos de tamaños de diámetros. La resistencia r_{dp} y la velocidad de sedimentación v_s son evaluadas para cada intervalo (j) de la distribución, considerando a d_{pj} como el valor medio de cada intervalo. De esta forma, se obtiene una velocidad de depósito seco “efectiva” para cada intervalo j dada por:

$$v_{dp}(j) = \frac{1}{r_a + r_{dp}(j) + r_a r_{dp}(j) v_s(j)} + v_s(j) \quad (3.48)$$

Luego, la velocidad de depósito seco total v_{dp} es calculada como promedio pesado de las velocidades de depósito seco efectivas:

$$v_{dp} = \sum_{j=1}^{N_{int}} v_{dp}(j) f_p(j) \quad (3.49)$$

donde $f_p(j)$ es la fracción de partículas que se encuentra en el intervalo j , dada por la expresión:

$$f_p(j) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{\ln(d_{ps} / \bar{d}_p)}{\sqrt{2} \ln \sigma_p} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{\ln(d_{pi} / \bar{d}_p)}{\sqrt{2} \ln \sigma_p} \right] \right\} \quad (3.50)$$

d_{pi} y d_{ps} son los valores de los diámetros correspondientes a los límites inferior y superior del intervalo j , respectivamente, dados por:

$$d_{pi} = \bar{d}_p \sigma_p^{-4+(j-1)\Delta d_p} \quad (3.51)$$

$$d_{ps} = \bar{d}_p \sigma_p^{-4+j\Delta d_p} \quad (3.52)$$

donde $\Delta d_p = (N_{int} - 1) / N_{int}$. En el caso del nitrato aerosol, se considera $\bar{d}_p = 0.48 \mu\text{m}$ y $\sigma_p = 2.0 \mu\text{m}$ (Scire *et al.*, 2000).

3.3. El modelo CALPUFF

3.3.1 Antecedentes

El modelo de dispersión atmosférica CALPUFF (Scire *et al.*, 2000) es uno de los tres componentes principales del Sistema de Modelado CALPUFF. El Sistema de Modelado CALPUFF ha sido distribuido por la compañía Earth Tech, Inc. y adoptado por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (US. EPA) en su Guía sobre Modelos de Calidad de Aire, como el modelo preferido para evaluar el transporte de contaminantes a grandes distancias y sus impactos sobre la calidad del aire (US. EPA, 1998a). Este sistema incluye el pre-procesador meteorológico CALMET que permite generar campos de las variables meteorológicas a partir de la información disponible en distintas estaciones de observación; el modelo de dispersión atmosférica CALPUFF; y el post-procesador CALPOST que sintetiza los resultados de las simulaciones realizadas de acuerdo con los requerimientos específicos.

El modelo de dispersión atmosférica CALPUFF (Scire *et al.*, 2000) es un modelo de tipo gaussiano, lagrangiano y no estacionario, capaz de simular los

efectos de las condiciones meteorológicas sobre el transporte y la dispersión de un contaminante, sus transformaciones químicas y su remoción de la atmósfera mediante procesos de depósito. Este modelo considera que los contaminantes se distribuyen en forma gaussiana en un volumen de aire que es considerado como una “nube” (o puff) que es transportada por el viento. Los modelos de “nube” pueden representar una pluma de contaminantes continua mediante la integración de un número discreto de “nubes” sucesivas (que conforman un “paquete”) de material contaminante.

El modelo CALPUFF puede ser aplicado en escalas espaciales de decenas a cientos de kilómetros de distancia de la fuente. Este modelo también permite simular las emisiones procedentes de fuentes areales y lineales. Asimismo, el modelo CALPUFF incluye procesos de remoción química y los depósitos seco y húmedo sobre distintos tipos de superficies.

En condiciones de estudiar la dispersión de contaminantes sobre una superficie relativamente homogénea y para distancias inferiores a los 50 km, el modelo CALPUFF puede ser aplicado considerando la información meteorológica de una estación de observación “representativa” del área de estudio. Esta forma de aplicación del modelo CALPUFF se denomina de “modo screening”.

Un análisis de las diferencias que pueden ocurrir en las concentraciones obtenidas si se ejecuta el modelo CALPUFF en modo screening y en modo detallado (considerando el CALMET), se presenta en US. EPA (1998b). En ese estudio, se utilizó un año de datos meteorológicos horarios y se aplicó el modelo CALPUFF en modo screening considerando una región de 600km x 600km de Estados Unidos, donde las influencias del terreno pueden ser consideradas

mínimas. Las comparaciones de los resultados de esas simulaciones con los obtenidos por el modelo al utilizar un campo de vientos completamente desarrollado (obtenido por el CALMET) muestra que no es posible identificar claramente una tendencia a la sobre-estimación o subestimación de los resultados de un modo respecto del otro (US. EPA., 1998b).

El sistema de modelado CALPUFF es ampliamente utilizado en estudios de dispersión de contaminantes y su impacto en la calidad del aire. Entre los trabajos más recientes se encuentran los de Levy *et al.* (2002) y Ames *et al.* (2002), que aplicaron el modelo CALPUFF en escala regional para evaluar el impacto de las emisiones de material particulado fino (de diámetro menor que 2.5 μm) proveniente de fuentes puntuales en Illinois (EE.UU.). Por otra parte, Jiang *et al.* (2003) utilizaron el modelo CALPUFF acoplado con el modelo MM5 (PSU/NCAR Mesoscale Model) y el CALGRID (California Photochemical Grid Model) para determinar los factores dominantes en la formación de ozono troposférico en un área urbana de Seattle (EE.UU.). Zhou *et al.* (2003; 2006) y Hao *et al.* (2007) aplicaron el modelo CALPUFF para estudiar el riesgo de la salud pública a las emisiones de NO_x , dióxido de azufre y material particulado provenientes de fuentes puntuales ubicadas en Pekín (China). Asimismo, López *et al.* (2005) aplicaron el modelo CALPUFF a una de las centrales de generación de energía de mayor extensión en México, para evaluar el impacto de las emisiones de material particulado fino sobre la salud de la población.

3.3.2 Breve descripción del modelo CALPUFF

El modelo CALPUFF considera que los contaminantes se distribuyen en forma gaussiana en un volumen de aire, que es considerado como una “nube” (puff), a medida que es transportado por el viento. La ecuación básica de la concentración de contaminantes de una “nube” en un receptor determinado está dada por (Scire *et al.*, 2000):

$$C = \frac{Q_m}{2\pi\sigma_x\sigma_y} G \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\left(\frac{d_x}{\sigma_x}\right)^2 + \left(\frac{d_y}{\sigma_y}\right)^2\right]\right\} \quad (3.53)$$

donde G es el término vertical de la ecuación gaussiana, dado por:

$$G = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\left(\frac{H_e + 2nz_i}{2\sigma_z}\right)^2\right\} \quad (3.54)$$

Q_m es la masa de contaminantes en la “nube” (g), σ_x , σ_y y σ_z son las desviaciones estándar de la distribución gaussiana de los contaminantes en las direcciones del viento (x), transversal al viento (y) y vertical (z), d_x y d_y son las distancias entre el centro de la “nube” de contaminantes y el receptor en las direcciones x e y, respectivamente, H_e es la altura efectiva del centro de la “nube” y z_i es la altura de la capa de mezcla de la atmósfera.

Para una “nube” simétrica, $\sigma_x = \sigma_y$ y la ecuación (3.53) se reduce a:

$$C = \frac{Q_m}{2\pi\sigma_y^2} G \exp\left[-\frac{R^2}{2\sigma_y^2}\right] \quad (3.55)$$

donde R es la distancia desde el centro de la “nube” al receptor ($R^2 = d_x^2 + d_y^2$). Para obtener la concentración promediada en el intervalo de tiempo Δt_s , la ecuación (3.55) es integrada con la distancia recorrida por la “nube” durante ese tiempo. La Figura 3.4 ilustra el movimiento de una “nube” desde su posición inicial en (x_1, y_1) hasta la posición final (x_2, y_2) , considerando a la trayectoria como una línea recta.

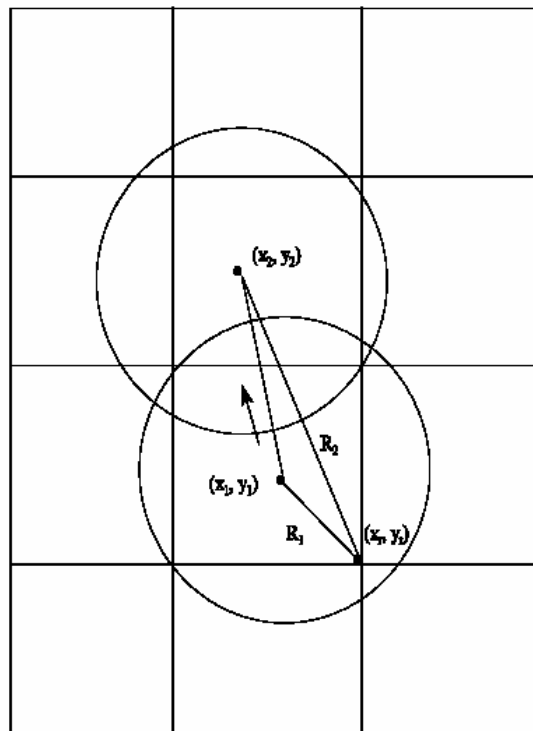


Figure 3.4 Ilustración del movimiento del puff durante el intervalo de muestreo y cambios asociados en la distancia puff-receptor. (Fuente: Scire *et al.*, 1984).

Un inconveniente tradicional de los modelos de “nube” es la necesidad de “liberar” un gran número de “nubes” para representar adecuadamente una pluma continua cerca de la fuente (Figura 3.5). Ludwig *et al.* (1977) mostraron que se pueden obtener resultados erróneos si la distancia entre “nubes” excede un máximo de alrededor de $2\sigma_y$. Si la superposición entre las “nubes” no es suficiente,

las concentraciones en los receptores que están ubicados entre las “nubes” son subestimadas, mientras que aquéllas evaluadas en los centros de las “nubes” son sobreestimadas. Por ejemplo, para un receptor ubicado a 100 m de la fuente, se requiere una tasa de generación de 1300 “nubes” h^{-1} si la clase de estabilidad es F (estable) y la intensidad del viento es 3 m s^{-1} para poder obtener un valor estimado de la concentración confiable. En el caso de viento de 10 m s^{-1} y clase de estabilidad D (neutral), se requerirían 2200 “nubes” h^{-1} . Por lo tanto, la estimación confiable de la concentración cerca de la fuente requiere de la generación de un número extremadamente grande de “nubes”.

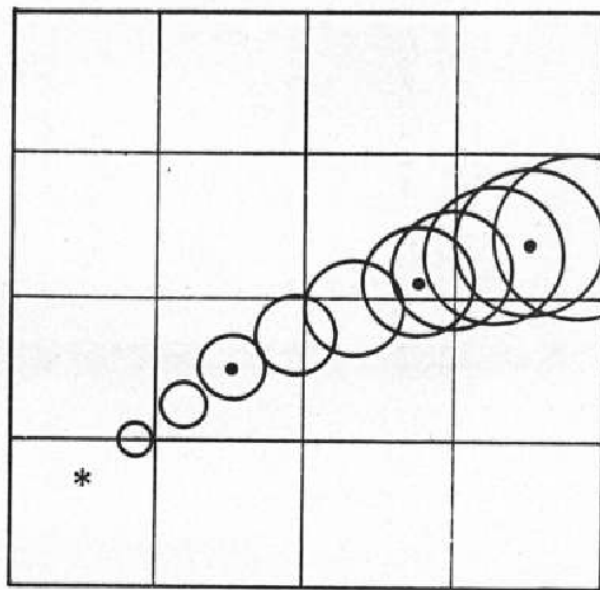


Figura 3.5 Representación esquemática de la aproximación de la “nube”. (Fuente: Scire *et al.*, 1984).

Una alternativa a este problema, incluida en el modelo CALPUFF, es emplear “nubes” no-circulares, denominadas “slugs”, elongadas en la dirección del viento para eliminar la necesidad de una alta frecuencia de generación de

“nubes”. En el modo “slug”, las “nubes” constituyen “paquetes” gaussianos estirados en la dirección del viento. Un “slug” puede ser considerado como un grupo de “nubes” circulares superpuestas, con distancias de separación entre sí muy pequeñas. De hecho, el “slug” representa adecuadamente la emisión continua de “nubes”, conteniendo cada una, una masa infinitesimal qdt. La longitud del cuerpo principal del “slug” es $u\Delta t_s$, donde u es la velocidad de viento y Δt_s es el tiempo de emisión del contaminante. Bajo este esquema, la concentración en un receptor debida a la presencia del slug puede ser evaluada como:

$$C = \frac{Fq}{\sqrt{2\pi}u'\sigma_y} G \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{d_y}{\sigma_y}\right)^2\left(\frac{u}{u'}\right)^2\right\} \quad (3.56)$$

donde q es la intensidad de emisión de la fuente ($g\ s^{-1}$), u es la velocidad media del viento ($m\ s^{-1}$), u' ($m\ s^{-1}$) está definido como $u' = \sqrt{u^2 + \sigma_v^2}$ siendo σ_v^2 la varianza de la velocidad del viento ($m^2\ s^{-2}$) y F es la función de “causalidad” dada por:

$$F = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{d_{x2}}{\sqrt{2}\sigma_{y2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{-d_{x1}}{\sqrt{2}\sigma_{y1}} \right] \right\} \quad (3.57)$$

Los subíndices 1 y 2 incluidos en el coeficiente de dispersión (σ_y) y en la distancia slug-receptor en la dirección del viento (d_x), se refieren a los valores en los extremos “más viejo” (1) y “más joven” (2) del slug, respectivamente. La ausencia de un subíndice numérico en la nomenclatura de una variable se refiere a la variable evaluada en el receptor. Introduciendo la variable ξ dada por:

$$\xi = \frac{d_{x2} - u\Delta t_s (t/\Delta t_s)}{\sqrt{2}\sigma_y} \quad (3.58)$$

donde $0 \leq t/\Delta t_s \leq 1$, la función de “causalidad” se transforma en:

$$F = \frac{1}{2} \{\text{erf}(\varphi_2) - \text{erf}(\xi)\} \quad (3.59)$$

donde $\varphi_2 = d_{x2} / \sqrt{2}$. La función de “causalidad” F tiene en cuenta los “efectos de borde” cerca de los extremos del slug. Para tiempos de emisión grandes (tales que $u\Delta t_e \gg \sigma_x$) y receptores localizados bien dentro del cuerpo del slug, $F=1$ (ya que no habrá efectos de borde). Para receptores fuera del slug, F será cero, indicando que el contaminante no ha alcanzado aún el receptor o que ya ha pasado por el mismo. Cerca de los extremos, la función de “causalidad” genera una “cola gaussiana” en la distribución.

El factor (u/u') en (3.56) permite que las condiciones de vientos débiles y calmas sean tratadas adecuadamente. A medida que u se acerca a cero, el término exponencial en la expresión (3.56) se aproxima a la unidad y la concentración pasa a estar determinada por F. Para u mayor que unos metros por segundo, (u/u') es muy cercano a uno, de forma que este cociente deja de ser importante.

Para slugs “más viejos”, el punto final del slug ya no está fijo a la fuente y el eje longitudinal del slug puede no estar en la dirección del viento. En estos casos, no es posible resolver analíticamente la ecuación (3.56), a menos que se impongan condiciones restrictivas sobre la forma de las ecuaciones de

crecimiento de la “nube”. Debido a ello, las concentraciones de los slugs más viejos promediadas en el tiempo son determinadas integrando numéricamente la ecuación (3.56). La Figura 3.6 muestra las isopletas de concentración de dos slugs. La Figura 3.7 muestra el resultado de tal integral, promediando la situación donde las “fotos” de la Figura 3.6 indican el comienzo y el final de los estados del “slug” en el periodo Δt_s considerado.

Al igual que con los puff circulares, cada slug es libre de evolucionar independientemente en respuesta a los efectos locales de dispersión, transformación química y remoción por procesos de depósito. El modelo CALPUFF presenta opciones para computar las transformaciones químicas y los procesos de depósito húmedo y seco de los compuestos de nitrógeno. Estos procesos de remoción de masa de contaminante dentro de la “nube” son incluidos en los cálculos mediante una tasa de emisión “efectiva”, q , que varía linealmente con el tiempo

$$q = q_i + (q_f - q_i) \frac{t}{\Delta t_s} \quad (3.60)$$

donde q_i es la tasa de emisión (g s^{-1}) “efectiva” para el slug al comienzo del intervalo temporal (es decir, la masa remanente en el slug del periodo anterior, de manera que $q_i=q$ para emisiones “nuevas”) y q_f es la tasa de emisión (g s^{-1}) “efectiva” al final del intervalo e incluye la producción o pérdida de la especie contaminantes que ha tenido lugar durante el periodo de tiempo considerado. De esta forma, los efectos de las transformaciones químicas y de los procesos de depósito húmedo y seco son incluidos en los cálculos a través de q_f .

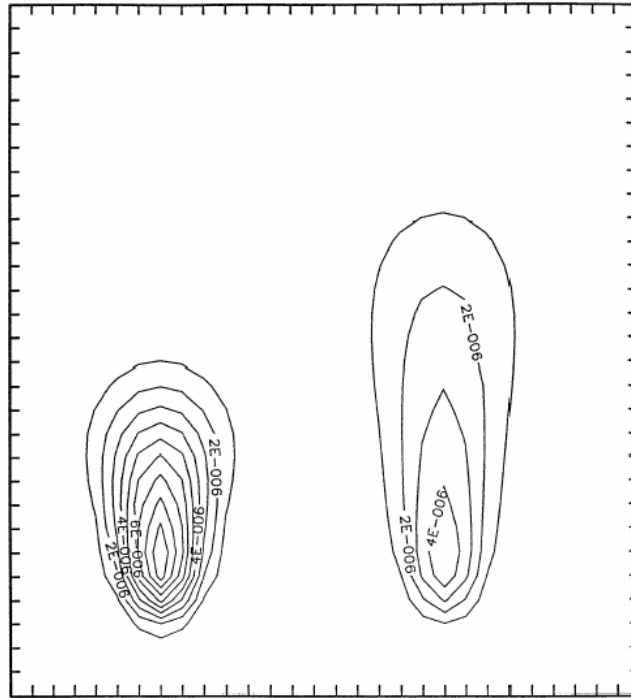


Figura 3.6 Isopletas para dos “snapshots” de slugs. La “foto” del slug de la izquierda representa al slug en el comienzo del intervalo temporal, mientras que la de la derecha muestra la distribución instantánea al final del intervalo. Durante el paso temporal, el slug es advectado hacia la derecha, dispersado y estirado a lo largo del slug debido a la cortante del viento. (Fuente: Scire *et al.*, 2000).

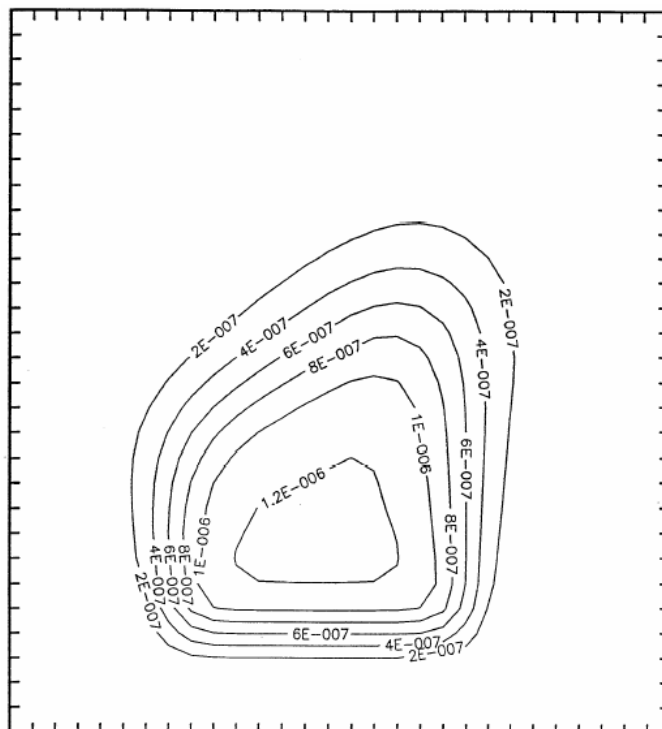


Figura 3.7 Concentraciones promediadas temporalmente, que resultan del transporte y la evolución del slug mostrado en la Figura 3.6 desde su estado inicial (“foto” de la izquierda) hasta su estado final (“foto” de la derecha). (Fuente: Scire *et al.*, 2000).

Para calcular la formación y remoción de NO_2 , HNO_3 y NH_4NO_3 por transformaciones químicas en áreas urbanas, el modelo CALPUFF permite dos opciones: 1) considerar un ciclo de 24 horas de valores constantes para las tasas de transformación química; 2) calcular las tasas de transformación química en cada hora, en función de las variables ambientales correspondientes, de acuerdo con las parametrizaciones presentadas en la Sección 3.2.1. De esta forma, la pérdida de NO_2 por oxidación dentro del slug es obtenida mediante la ecuación (3.18), la formación de HNO_3 es obtenida mediante las ecuaciones (3.19) y (3.29) y la formación de NH_4NO_3 es estimada a partir de (3.30). La aplicación de estas ecuaciones determina el valor de q_f para cada especie.

Una vez evaluada la masa de cada especie remanente en el slug después de la reacciones químicas, el flujo de depósito húmedo (F_w) es calculado aplicando las ecuaciones (3.31) y (3.32). Luego, la remoción de estas sustancias por la precipitación dentro del slug es computada de acuerdo a la expresión dada por (3.33).

Para estimar el flujo de depósito seco, el modelo CALPUFF admite valores horarios fijos de v_d o, alternativamente, calcula v_d aplicando el método de las resistencias con la misma metodología presentada en la Sección 3.2.3. Una vez que v_d es calculada, el flujo de depósito seco (F_d) es computado mediante la ecuación (3.34). Luego, la masa de contaminante en el slug es ajustada para incluir la remoción seca de acuerdo con:

$$q_f = q \exp \left[-v_d' dt \frac{1}{\Delta s} \int_{s_0}^{s_0 + \Delta s} G(s) ds \right] \quad (3.61)$$

donde s_0 es la posición del slug al comienzo del intervalo de tiempo considerado y Δs es la distancia recorrida por el slug durante este intervalo. Finalmente, la concentración promediada temporalmente se obtiene mediante:

$$\bar{C} = \frac{G}{\sqrt{2\pi} u' \sigma_y} \exp \left[- \left(\frac{d_y}{\sigma_y} \right)^2 \left(\frac{u}{u'} \right)^2 \right] \{ q_i F_0 + (q_f - q_i) F_1 \} \quad (3.62)$$

donde $F_0 = \bar{F}$ y

$$F_1 = \frac{1}{2\Delta\xi} \int_{\xi_b}^{\xi_e} \frac{\xi - \xi_b}{\Delta\xi} [\text{erf}(\varphi_2) - \text{erf}(\xi)] d\xi \quad (3.63)$$

4. CASO DE ESTUDIO: APOORTE DE NITRÓGENO ATMOSFÉRICO AL RÍO DE LA PLATA

4.1. El Río de la Plata

- *Características generales*

El Río de la Plata es un estuario somero que cubre un área aproximada de 35000 km² (Figura 4.1). El río tiene 327 km de largo y su ancho varía desde 2 km en su nacimiento (Delta del Paraná) hasta 227 km en la desembocadura entre Punta Rasa y Punta del Este (FREPLATA, 2004). El Río de la Plata resulta principalmente del aporte de dos grandes ríos: el Paraná y el Uruguay, cuyos caudales medios son de alrededor de 16000 y 6000 m³ s⁻¹, respectivamente, constituyendo una descarga total media mayor que 22000 m³ s⁻¹ (Nagy y otros, 1997). Las temperaturas medias del agua del Río de la Plata varían entre 12°C en invierno y 24°C en verano. La temperatura media de la superficie presenta una disminución hacia la desembocadura. La turbiedad del Río de la Plata se debe principalmente a materiales finos con preponderancia de limos y arcillas.

De acuerdo con la morfología y dinámica del Río de la Plata, pueden distinguirse dos sectores, Interior y Exterior, separados por la presencia de una barrera geomorfológica (Barra del Indio) que se extiende a lo largo de la línea que une Punta Piedras (Argentina) con Montevideo (Uruguay) (ver Figura 4.1). La región Interior se caracteriza por tener un régimen fluvial con un flujo bidimensional, baja profundidad (<10 m) y aguas principalmente dulces (la salinidad varía entre 0.3-5.0‰). La zona Exterior tiene características de un flujo tridimensional y aguas resultantes de la interacción entre aguas dulces (ricas en nutrientes) con aguas de plataforma, constituyendo una región favorable para el

desarrollo de muchas especies biológicas costeras (Framiñan *et al.*, 1997). En esta zona, la profundidad es de 10 a 20 m y su salinidad varía entre 5‰ y 25‰ (CARP, 1989).



Figura 4.1 Imagen satelital Aqua MODIS del Río de la Plata tomada el 26 de Enero de 2002. (Fuente: NASA, http://visibleearth.nasa.gov/view_rec.php?vev1id=24355).

Los principales forzantes que influyen sobre la circulación del agua en el Río de la Plata son la descarga fluvial de sus tributarios, la onda de marea oceánica y los vientos que soplan sobre la superficie del agua. Otros factores que afectan la circulación son la variación de la salinidad, la configuración de la línea de costa y la batimetría de fondo. Los vientos sobre el Río de la Plata son generalmente leves. La intensidad anual media es aproximadamente uniforme, alcanzando los 5 m s^{-1} en la costa (Nagy *et al.*, 1997). Los vientos más intensos

en la región provienen del cuadrante E-S y los más débiles del cuadrante W-N. Existen discrepancias en la bibliografía en relación a la dirección de los vientos que predominan estacionalmente en la región y a la época del año en que se registran los vientos más intensos. Estas discrepancias parecen depender de la metodología de análisis (FREPLATA, 2004).

Frente al Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA), el río tiene un ancho de aproximadamente 42 km y presenta una extensa zona donde las profundidades son menores que 5 m. Los valores medios de la temperatura de la superficie del agua a lo largo de la zona costera de Buenos Aires, se encuentran alrededor de los 20°C, con máximos y mínimos cercanos a 28°C y 5°C, respectivamente (AA-AGOSBA-ILPLA-SHN, 1997). La Franja Costera Sur del Río de la Plata se encuentra ubicada entre San Fernando y la Ciudad de Magdalena (Figura 4.1) y corresponde a la región del río con mayor desarrollo urbano e industrial. Esta zona recibe las descargas de contaminantes de origen antropogénico (nutrientes, metales pesados, plaguicidas organoclorados, bifenilos policlorados, hidrocarburos) provenientes del AMBA, los que representan una amenaza significativa tanto para la biota como para la salud humana (FREPLATA, 2004).

- Principales usos

El Río de la Plata constituye la principal fuente de agua potable para las ciudades de Buenos Aires, La Plata y sus alrededores. En el AMBA existen dos plantas potabilizadoras: la planta General San Martín (Palermo) que distribuye agua potable a ~6 millones de habitantes y la planta General Belgrano (Bernal)

que abastece a ~3.5 millones de usuarios. Las tomas de agua de estas plantas están localizadas a 1200 m y 2400 m de la costa, con caudales de alrededor de $1.0E09 \text{ m}^3\text{año}^{-1}$ y $5.0E08 \text{ m}^3\text{año}^{-1}$, respectivamente.

Entre las principales actividades relacionadas con la producción y el comercio, que hacen uso del agua del río se pueden mencionar las destilerías de petróleo, las plantas generadoras de energía eléctrica, los astilleros, el riego y los puertos de embarque y areneros. Entre las actividades de recreación se encuentran la náutica, la pesca deportiva, los balnearios y las reservas naturales.

- Principales descargas de contaminantes líquidos, semisólidos y sólidos

El Río de la Plata Interior recibe principalmente el aporte de efluentes industriales y cloacales originados en el Área Metropolitana de Buenos Aires y en la ciudad de La Plata. Asimismo, el río recibe los aportes de contaminantes y sedimentos de los Ríos Paraná y Uruguay. De acuerdo con el Informe de FREPLATA (2004), la calidad del agua de la Franja Costera Sur del Río de la Plata (San Fernando-Magdalena) se encuentra comprometida hasta los 4 km de la línea de costa.

La mayoría de los establecimientos industriales correspondientes al Área Metropolitana de Buenos Aires vuelcan sus efluentes directamente a los arroyos y bocas de las redes cloacales, con el consiguiente aporte de contaminantes a la franja costera. Se estima que se vierten, sin ningún tipo de tratamiento previo, aproximadamente $5.9E08 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ de efluentes industriales líquidos, $6.6E05 \text{ ton año}^{-1}$ de residuos semisólidos y $2.8E05 \text{ ton año}^{-1}$ de residuos sólidos (PSI, 1998). En la Figura 4.2 se indican la ubicación y la importancia relativa de las principales

descargas de contaminantes líquidos, semisólidos y sólidos en la Franja Costera Sur del Río de la Plata frente al AMBA. Las principales descargas de contaminantes provienen del Río Luján, que recibe los aportes del Río Reconquista, cuya cuenca es la más industrializada luego de la Cuenca del Matanza-Riachuelo; del Riachuelo, que recibe contaminantes de la Cuenca del Matanza-Riachuelo; de los Canales Sarandí y Santo Domingo; y del emisario Berazategui (Figura 4.2) (FCS, 1997).

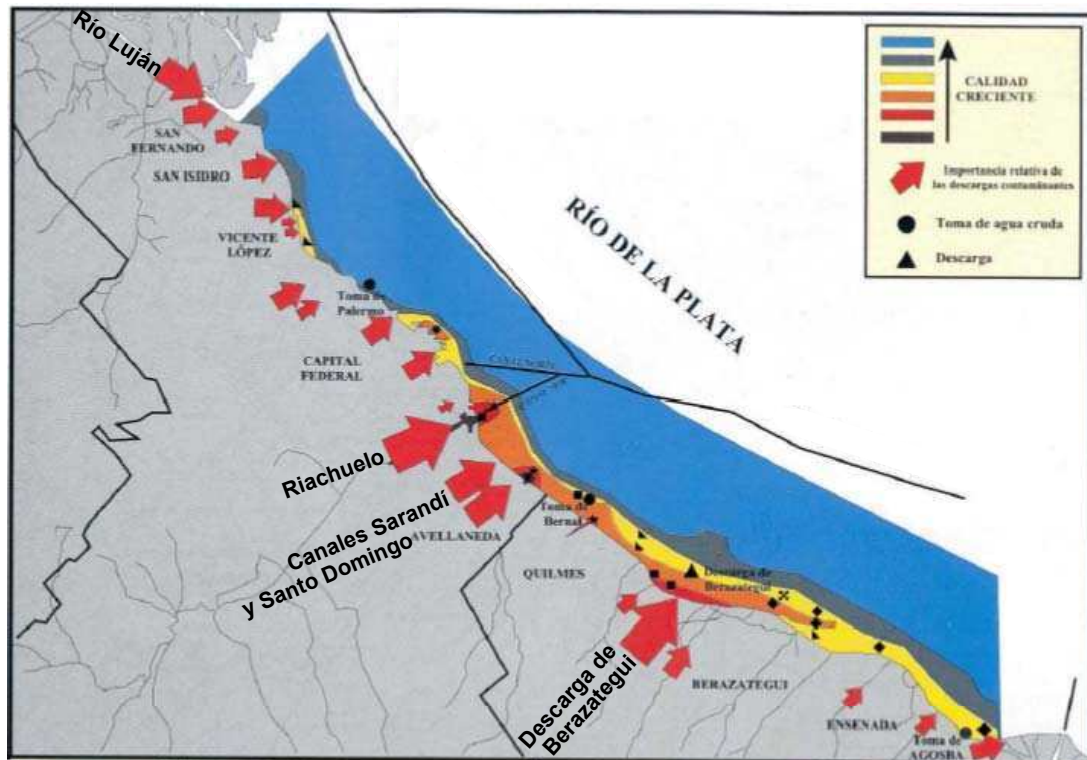


Figura 4.2 Principales descargas de contaminantes líquidos, sólidos y semisólidos en la Franja Costera Sur del Río de la Plata. El tamaño de las flechas indica la importancia relativa de los aportes. (Fuente: FCS, 1997).

En relación a los aportes de contaminantes y sedimentos provenientes de los ríos Paraná y Uruguay, cabe destacar que la diferencia en los caudales y el

grado de industrialización hace que los aportes del río Paraná sean mucho más importantes que los del río Uruguay (Carsen, 2002). Por otra parte, en el Río de la Plata Interior se observan tres corredores de flujo con escasa mezcla entre ellos (Figura 4.3), cada uno de los cuales transporta las aguas descargadas por los ríos Paraná de las Palmas, Paraná Guazú y Uruguay. La calidad del agua correspondiente al corredor Guazú está esencialmente determinada por la del Río Paraná Guazú, pudiendo afectar la calidad del agua en el Río de la Plata Exterior. En lo que respecta al corredor del Paraná de las Palmas, la calidad del agua se ve afectada tanto por los tributarios directos como por las descargas costeras provenientes del Área Metropolitana de Buenos Aires (Jaime *et al.*, 2001).

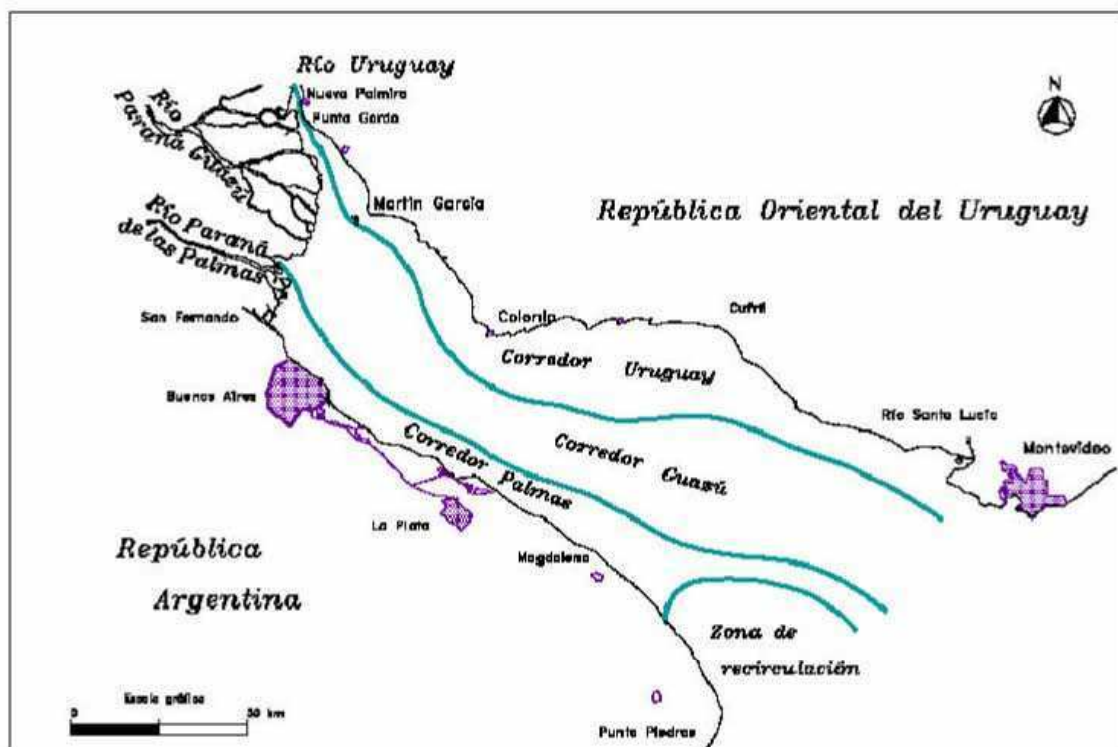


Figura 4.3 Corredores de flujo del Río de la Plata Interior. (Fuente: Jaime *et al.*, 2001).

- Principales vías de entrada de N al agua del Río de la Plata

En particular, el nitrógeno (N) puede ingresar al agua del Río de la Plata de diversas formas. Entre las especies de nitrógeno inorgánico que pueden ser descargadas al río se encuentran: el dióxido de nitrógeno (NO_2), el ácido nítrico (HNO_3), el nitrato (NO_3^-), el amoníaco (NH_3) y el amonio (NH_4^+). Las vías de entrada de estas especies químicas a las aguas del Río de la Plata incluyen: las descargas cloacales; las aguas de los ríos tributarios; la escorrentía, que puede transportar agroquímicos provenientes de las prácticas agropecuarias; y el depósito de los contaminantes atmosféricos directamente sobre el río o sobre sus afluentes.

Como se presentó en el Capítulo 2, el NO_2 , el HNO_3 gaseoso y el NO_3^- aerosol pueden ser transferidos desde la atmósfera a la superficie de agua mediante los procesos de depósito seco y húmedo. Otras fuentes de NO_3^- incluyen las descargas industriales, las descargas cloacales y los fertilizantes que drenan desde las zonas de cultivo. Por otra parte, el NH_3 y el NH_4^+ en aire también pueden ser transferidos a la superficie del agua por procesos de depósito. Sin embargo, el flujo neto de estos compuestos entre la atmósfera y la superficie de agua es difícil de determinar. Esto se debe a que el cuerpo de agua puede constituir una fuente para estas especies si sus concentraciones son elevadas. De esta forma, el principal ingreso de NH_3 y NH_4^+ al cuerpo de agua se produce por las descargas costeras. El NH_3 y el NH_4^+ son componentes comunes de las descargas cloacales (tratadas y sin tratar). Asimismo, estas especies pueden ingresar al medio acuático a través de diversas operaciones industriales y de limpieza que utilizan amoníaco o sales de amonio y del uso de fertilizantes en

actividades agrícolas cuando las concentraciones de tales compuestos exceden los requerimientos de las plantas y por lo tanto son transportados por el agua de lluvia o riego (escorrentía) hacia el sistema acuático. El ión NH_4^+ también puede ingresar al medio acuático mediante la erosión del suelo, dado que éste puede contener grandes cantidades de nitrógeno fijado por las plantas. En la Tabla 4.1 se incluyen valores de descarga de N-NO_3^- y N-NH_4^+ al Río de la Plata, de los ríos tributarios Paraná Guazú, Paraná de las Palmas y Uruguay. Estos valores fueron obtenidos a partir de campañas de medición (1993-1995) de concentraciones de nitrato y amonio en los ríos Paraná y Uruguay y de sus respectivos caudales (Carsen *et al.*, 2004). Se observa que ambos ríos producen una descarga total de 442.5 ton d^{-1} de nitrógeno en nitrato y 62.2 ton d^{-1} de nitrógeno en amonio. En cuanto a la descarga de nitrato, los aportes relativos de los ríos son: 45% del Paraná Guazú, 25% del Paraná de las Palmas y 31% del Uruguay; mientras que la descarga de amonio se distribuyen en: 53% Paraná Guazú, 26% del Paraná de las Palmas y 21% del Uruguay.

Tabla 4.1 Aportes de nutrientes al Río de la Plata provenientes de los ríos Paraná y Uruguay (Fuentes: Villar y Bonetto, 2000; Villar *et al.*, 2002).

	Descarga (ton-N d^{-1})			Total
	Paraná Guazú	Paraná de las Palmas	Uruguay	
Nitrato (N-NO_3^-)	197.0	110.0	135.5	442.5
Amonio (N-NH_4^+)	33.0	16.0	13.2	62.2

- *Efectos nocivos provocados por el exceso de N en el agua*

Una vez que el nitrógeno ingresa al medio acuático, ya sea como NO_2 , HNO_3 , NO_3^- , NH_3 o NH_4^+ , puede sufrir un número de transformaciones químicas tales como la nitrificación y la desnitrificación (ver Anexo 4.I). Las principales especies de nitrógeno en agua son el amoníaco, el ión amonio, el nitrato y el nitrito (NO_2^-). En aguas naturales, la principal forma de nitrógeno inorgánico es el NO_3^- . Es altamente soluble y es la forma más estable en aguas superficiales. Sin embargo, la presencia de concentraciones de nitrato superiores a 5 mg-N l^{-1} puede reflejar condiciones no sanitarias. El NO_2^- es inestable en presencia de oxígeno y, en aguas superficiales, generalmente se encuentra en muy bajas concentraciones ($\sim 0,001 \text{ mg-N l}^{-1}$).

En el medio acuático, la presencia del nitrógeno amoniacal está regulada por un equilibrio químico que determina la coexistencia de dos formas: una forma no ionizada, el amoníaco (NH_3), y una forma ionizada, el ión amonio (NH_4^+). Las proporciones relativas de cada una de ellas están condicionadas por diversas variables, tales como el pH y la temperatura. El término amoníaco total corresponde a la suma de las concentraciones de las formas no ionizada e ionizada. Las concentraciones típicas de amoníaco total de las aguas naturales, son menores que 0.1 mg-N l^{-1} . Concentraciones superiores podrían ser indicativas de contaminación debida a aportes antropogénicos y desechos animales (Klein, 1959; McNeely *et al.*, 1979, Jaime *et al.*, 2001).

En altas concentraciones, algunos compuestos de nitrógeno pueden tener efectos nocivos en los seres humanos. El exceso de NO_3^- en agua potable puede producir efectos adversos sobre la salud, tales como la metahemoglobinemia en

los niños (ver Anexo 4.II). Asimismo, el HNO_3 produce acidez del agua superficial y contribuye a la concentración de NO_3^- en agua (US. EPA, 2000). Por otra parte, el NO_2^- es mucho más tóxico que el NO_3^- , aún en bajas concentraciones. Los efectos del exceso de N en el medio acuático incluyen las floraciones de algas, la eutroficación, la anoxia, la pérdida de diversidad de especies y cambios fundamentales en la estructura del ecosistema (ver Anexo 4.II).

- Concentraciones de compuestos nitrogenados en el agua del Río de la Plata

De acuerdo con los Niveles Guía de Calidad de Agua para la Cuenca del Plata (SSRH, 2003), en agua destinada para consumo humano con tratamiento convencional, la concentración de nitrógeno en nitrato (N-NO_3^-) y nitrógeno en nitrito (N-NO_2^-) debe ser menor que 10 y 0.1 mg-N l^{-1} , respectivamente. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, no resulta necesario definir un nivel guía de calidad del agua asociado a criterios toxicológicos para el amoníaco en el agua para consumo humano. Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud señala que la presencia de amoníaco en el agua puede atribuir olor y sabor, e indica que a pH alcalino la concentración umbral para el olor a amoníaco es 1.5 mg-N l^{-1} (OMS, 1995).

Por otro lado, la protección de la vida acuática requiere concentraciones en agua de nitrógeno amoniacal que varían entre 0.05 mg-N l^{-1} y 0.47 mg-N l^{-1} , dependiendo del pH y de la temperatura del agua (SSRH, 2004). En este caso, no se adopta valor de referencia para el nitrógeno en nitritos y en nitratos, (SSRH, 2003).

Jaime *et al.* (2001) presentan valores de concentración de nitrógeno en amonio, nitrato y nitrito, medidos en distintas campañas realizadas en el Río de la Plata Interior entre 1989-1995 (CARP, 1989; AGOSBA-OSN-SIHN, 1992; AA-AGOSBA-ILPLA-SHN, 1997). En la Franja Costera Sur, las concentraciones de nitrato (NO_3^-) medidas en estas campañas variaron entre 0.2-13.0 mg-N l^{-1} . Los mayores valores en aguas costeras se presentaron frente a Santo Domingo y los menores frente a las costas de San Fernando. En el resto del Río de la Plata Interior, los valores son menores que 0.4 mg-N l^{-1} . En general, los valores de concentración de NO_3^- disminuyen con la distancia a la costa. A 3 km de la línea de costa, los niveles de concentración resultaron entre el 8-86% de los máximos valores costeros. Por otra parte, la concentración de amonio (NH_4^+) en aguas superficiales de la Franja Costera Sur varió entre 0.03-1.6 mg-N l^{-1} ; mientras que en el resto del río los valores resultaron menores que 0.1 mg-N l^{-1} . Los mayores valores se presentaron frente a Santo Domingo y los menores frente a La Plata. En este caso, la concentración de NH_4^+ a 3 km de la costa fue entre el 3-86% de los máximos valores costeros. Finalmente, el nitrógeno en nitrito (NO_2^-) observado en aguas superficiales frente a la costa de Buenos Aires, varió entre valores <0.01 mg-N l^{-1} y 0.55 mg-N l^{-1} . Los mayores niveles de concentración se presentaron a la altura de Berazategui y los menores frente a Palermo, Vicente López, San Isidro, San Fernando, La Plata y Magdalena. Los valores de concentración de NO_2^- a 3 km de distancia a la costa resultaron entre el 4-67% de los máximos valores costeros.

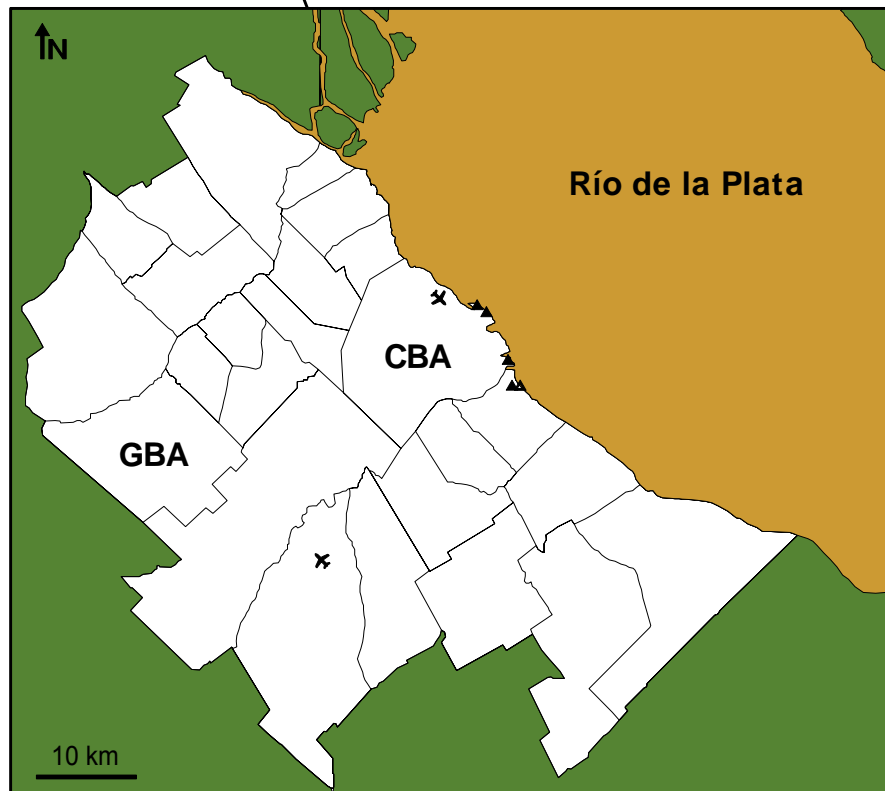
4.2. Transferencia al Río de la Plata de compuestos nitrogenados atmosféricos procedentes del Área Metropolitana de Buenos Aires

En estudios previos (Venegas y Pineda Rojas, 2004; Pineda Rojas y Venegas, 2005; 2007) se evaluó la transferencia de NO_2 y HNO_3 a aguas costeras del Río de la Plata considerando sólo las emisiones de NO_x originadas en la Ciudad de Buenos Aires. En estos trabajos se aplicó una versión desarrollada del modelo DAUMOD-RD.

El Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) está formada por la Ciudad de Buenos Aires (CBA) y el Gran Buenos Aires (GBA) que la rodea (ver Figura 4.4). El AMBA se encuentra entre los 10 mayores conglomerados urbanos del mundo y es considerada la tercera mega-ciudad de América Latina, luego de México (México) y Sao Paulo (Brasil). La Ciudad de Buenos Aires tiene una extensión de 203 km^2 y 2776138 habitantes. El Gran Buenos Aires (compuesto por 24 distritos) tiene una extensión de 3627 km^2 y 8684437 habitantes (INDEC, 2002).



(a)



(b)

Figura 4.4 a) imagen satelital Aqua MODIS del Río de la Plata tomada el 26 de Enero de 2002. (Fuente: NASA, http://visibleearth.nasa.gov/view_rec.php?vev1id=24355). b) área de estudio. Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) - Ciudad de Buenos Aires (CBA) y 24 municipios del Gran Buenos Aires (GBA); Aeroparque Jorge Newbery (✕) y Aeropuerto Internacional de Ezeiza (✕); Centrales Termoeléctricas (▲); Compañía Shell (▲); y superficie del Río de la Plata frente al AMBA.

En el Area Metropolitana de Buenos Aires existe un sin número de fuentes cuyas emisiones de NO_x a la atmósfera dan origen a compuestos nitrogenados que pueden ser transferidos a las aguas superficiales del Río de la Plata. En general, las fuentes pueden clasificarse en puntuales (emisiones continuas desde puntos localizados) y areales (cuya intensidad de emisión es uniforme en un área especificada). Debido a la orientación NW-SE de la costa y a la distribución de frecuencias relativas de direcciones de viento (Estadísticas Climatológicas 1991-2000), los contaminantes atmosféricos emitidos en el AMBA son transportados hacia el Río de la Plata durante gran parte del año (en el promedio anual, durante alrededor del 40% del tiempo).

Para estimar el depósito de nitrógeno (N) atmosférico sobre las aguas costeras del río, se aplicarán los modelos DAUMOD-RD y CALPUFF a las emisiones de las fuentes areales y puntuales, respectivamente. Ambos modelos se aplicarán en forma horaria, sobre una superficie del río de 2339 km^2 (área de la Figura 4.4b, considerando un reticulado con resolución espacial de $1\text{km} \times 1\text{km}$). Teniendo en cuenta que las fuentes puntuales consideradas se encuentran todas en la costa y que sólo se considera el transporte y la dispersión de las mismas sobre el agua del Río de la Plata, el modelo CALPUFF se aplicará en modo screening (Scire *et al.*, 2000).

Para estimar las tasas de pérdida de NO_2 y de formación de HNO_3 (ecuaciones (3.20) y (3.21), respectivamente), ambos modelos requieren de valores de concentración de fondo de ozono. Existen pocas mediciones de concentraciones de ozono troposférico en el AMBA. Los resultados de algunas campañas (Bogo *et al.*, 1999; Mazzeo *et al.*, 2005) revelan que las

concentraciones de ozono en el área son generalmente bajas. De acuerdo con los valores reportados en estos estudios, se considera una variación mensual de la concentración de ozono, cuyos valores varían desde 30 ppb en los meses de invierno hasta 60 ppb en verano.

Asimismo, para estimar la tasa de formación de nitrato aerosol (ecuación (3.28)), ambos modelos de dispersión requieren de valores de concentración de fondo de amoníaco en el área. La concentración de fondo de amoníaco en áreas urbanas varía entre ~1-10 ppb. En la Tabla 4.2 se presentan valores de la concentración de fondo de NH_3 en áreas urbanas en distintos lugares del mundo. El valor medio de estos valores es 4.6 ppb. Debido a la ausencia de valores de concentración de fondo de NH_3 observados en la Ciudad de Buenos Aires o sus alrededores, se asume como concentración de fondo de NH_3 para el Área Metropolitana de Buenos Aires un valor de 5 ppb.

Un valor distinto de la concentración de NH_3 daría como resultado una redistribución de los aportes relativos de los depósitos de N en cada especie (debido a que desplazaría el equilibrio de la reacción (2.13) hacia un lado u otro dependiendo de si la concentración de NH_3 es mayor o menor que la considerada). Por lo tanto, se analizó la sensibilidad de los resultados a obtener con las variaciones en el valor de la concentración de fondo de NH_3 . Para ello, se analizaron los valores de depósito de N-NO_2 , N-HNO_3 y N-NO_3^- , considerando concentraciones de fondo de amoníaco de 2.5 ppb, 5 ppb y 10 ppb (ver Anexo 4.III). Se obtuvo que los depósitos totales (húmedo + seco) mensuales de N-HNO_3 serían entre 10-63% mayores si la concentración de fondo de NH_3 fuera 2.5 ppb, mientras que los de N-NO_3^- serían entre 10-37% menores que en una

situación de $[\text{NH}_3]_{\text{T}} = 5$ ppb. Sin embargo, los depósitos mensuales de N total (= $\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3$) variarían muy poco: serían entre 1-3% menor. Por otro lado, si la concentración de fondo de NH_3 fuese de 10 ppb, los depósitos mensuales de N-HNO_3 serían entre 14-43% menores que en el caso considerado de 5 ppb y los de N-NO_3^- serían entre 7-49% mayores. En este caso, los depósitos mensuales de N total serían entre 1-3% mayores. Anualmente, las diferencias en el depósito de nitrógeno total sobre la superficie de agua del Río de la Plata, serían del $\pm 2\%$ aproximadamente (ver Anexo 4.III).

Tabla 4.2 Valores de concentración de fondo de NH_3 (ppb) en áreas urbanas reportados en la literatura.

Periodo	NH_3 (ppb)	Ciudad	Año	Fuente
anual	3.1	Bronx, EE.UU.	1999-2000	Bari <i>et al.</i> (2003)
anual	5.0	Manhattan, EE.UU.	1999-2000	Bari <i>et al.</i> (2003)
anual	1.2-5.7	Filadelfia, EE.UU.	1992-1993	Suh <i>et al.</i> (1995)
anual	2.4	Chicago, EE.UU.	1990-1991	Lee <i>et al.</i> (1993)
anual	0.8	Morehead City, EE.UU.	2000	Walker <i>et al.</i> (2004)
diario	1.0	Pittsburgh, EE.UU.	1990	Liu <i>et al.</i> (1996)
anual	4.5	Deurne, Holanda	1996	Hoek <i>et al.</i> (1996)
3 meses	5.2	Münster, Alemania	2004	Vogt <i>et al.</i> (2005)
mensual	6.2	Roma, Italia	1986	Allegrini <i>et al.</i> (1987)
diario	7.2	Milan, Italia	1993	Perrino <i>et al.</i> (2002)
horario	3.2-10.5	Roma, Italia	2001-2002	Perrino <i>et al.</i> (2002)
anual	9.1	Atenas, Grecia	1989-1990	Kirkitsos y Sikiotis (1991)
anual	3.4	Thessaloniki, Grecia	2002-2003	Anatolaki y Tsitouridou (2007)
mensual	2.9-6.3	Patras, Grecia	1995-1996	Danalatos y Glavas (1999)
mensual	1.3-1.7	Patras, Grecia	1993-1994	Danalatos <i>et al.</i> (1995)
anual	6.3	Seul, Korea	1996-1997	Lee <i>et al.</i> (1999)
6h	4.3-10.1	Tokyo, Japon	2002	Sakurai <i>et al.</i> (2003)

4.2.1 Emisiones de NO_x en el AMBA

Un inventario de emisiones de contaminantes del aire es un listado de las fuentes de uno o varios contaminantes dentro de un área geográfica particular. Generalmente incluye información sobre la masa de contaminantes emitidos desde importantes fuentes y valores representativos de las emisiones desde fuentes más pequeñas en toda un área. Un inventario de emisiones es una herramienta esencial en la gestión de la calidad de aire local: identifica las fuentes y ayuda en el desarrollo de estrategias de mitigación. Distintos autores (Sallés *et al.*, 1996; Mensink, 2000; Saija y Romano, 2002; Aleksandropoulou y Lazaridis, 2004; Ariztegui *et al.*, 2004; Miller *et al.*, 2006; Parrish, 2006) han desarrollado inventarios de emisiones de contaminantes atmosféricos para diferentes áreas urbanas del mundo. Mazzeo y Venegas (2003) realizaron un primer inventario de emisiones de NO_x para la Ciudad de Buenos Aires.

En este trabajo se obtuvo la primera versión de un inventario de emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) de las principales fuentes del Área Metropolitana de Buenos Aires. Para ello, se actualizaron las emisiones de las fuentes areales ubicadas en la Ciudad de Buenos Aires y se incluyeron las emisiones de NO_x provenientes de las principales fuentes ubicadas en el Gran Buenos Aires. Se consideró un reticulado de un 1 km^2 de resolución espacial sobre el AMBA. Se evaluó la intensidad de emisión de NO_x en cada retículo unitario. Para las fuentes areales, se consideraron las siguientes categorías de fuentes de emisión de NO_x (expresado como NO_2):

- vehículos (autos, camiones, camionetas y transporte público de pasajeros)
- actividades residencial, comercial y de pequeñas industrias
- movimiento de aviones en los principales aeropuertos

Asimismo, se consideraron como fuentes puntuales a las chimeneas de las centrales termoeléctricas (Puerto Nuevo, Nuevo Puerto, Costanera y Dock Sud) y de la compañía Shell, cuyas ubicaciones se incluyen en la Figura 4.4.b.

A) Emisiones provenientes de las fuentes areales

Debido a que es imposible evaluar en forma individual cada fuente de emisión en un área urbana con una población de varios millones de habitantes como el AMBA, las emisiones deben ser estimadas a partir de otra información tal como el consumo de gas o de combustible, los kilómetros recorridos por los vehículos o alguna otra medida de “actividad” relacionada con las emisiones. Para cada categoría de fuentes de emisión areal, la tasa de emisión (Q_A), expresada como masa de contaminante por unidad de área y por unidad de tiempo, puede ser estimada como:

$$Q_A = A \times FE \quad (4.1)$$

donde A es una tasa representativa para la actividad y FE es el factor de emisión para la actividad A.

- Vehículos

La emisión de NO_x generada por la combustión de combustibles en los vehículos fue estimada mediante la ecuación (4.1), considerando los kilómetros recorridos por los vehículos en un área dada y la masa de contaminante que emite cada vehículo por kilómetro recorrido. Se utilizaron datos históricos de flujo vehicular, se evaluaron los kilómetros recorridos por los vehículos dentro de cada retículo unitario y se consideraron los factores de emisión correspondientes.

El flujo vehicular fue obtenido a partir de las observaciones que la Secretaría de Transporte de la Nación, el Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires y la Secretaría de Transporte de la Provincia de Buenos Aires realizan en diferentes “camino” (autopistas, rutas, avenidas y principales calles) del AMBA. La frecuencia de estas observaciones en los distintos puntos de medición puede variar desde observaciones continuas hasta periodos de observación de unos pocos días. Como ejemplo, en la Figura 4.5 se muestra la distribución porcentual (%) horaria media del flujo de vehicular obtenida a partir de mediciones continuas de flujo vehicular en distintos puntos de la CBA y del GBA.

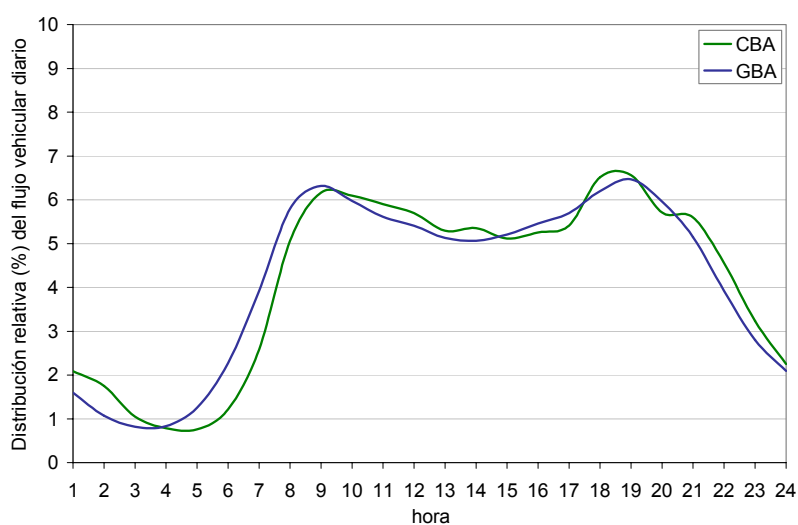


Figura 4.5 Distribución porcentual (%) horaria media del flujo vehicular observado en distintos puntos de muestreo de la Ciudad de Buenos Aires (CBA) y del Gran Buenos Aires (GBA).

Asimismo, la Figura 4.6 incluye los principales “camino” considerados en el Gran Buenos Aires. Dependiendo de la cantidad de datos de flujo vehicular disponibles, se requirieron extrapolaciones espaciales y temporales. Las extrapolaciones estuvieron basadas principalmente en la metodología propuesta por Sallés *et al.* (1996) y relaciones empíricas. De acuerdo con la configuración de las autopistas, rutas, avenidas y calles principales en el Gran Buenos Aires (Figura 4.6), éstas fueron agrupadas en “radiales” y “semicirculares”. En los caminos radiales, el flujo vehicular disminuye continuamente con la distancia (X) al borde de la Ciudad de Buenos Aires. En los caminos semicirculares, estos flujos no varían espacialmente dentro de diferentes sectores. Estas características son similares a las observadas en el área metropolitana de otras ciudades del mundo (Sallés *et al.*, 1996). Para extrapolar espacialmente los valores de flujo vehicular (R) en todos los “camino” del GBA, se utilizó una función exponencial empírica (Sallés *et al.*, 1996):

$$R = R_0 \exp(-\alpha X) \quad (4.2)$$

donde R_0 representa el flujo vehicular (veh h⁻¹) en el borde de la Ciudad de Buenos Aires y α es un coeficiente (km⁻¹) empírico. Los valores de α fueron obtenidos ajustando las mediciones de flujo de tránsito registradas en varios puntos de diferentes autopistas y rutas.

Para la determinación de los factores de emisión (FE) se consideraron los resultados obtenidos a partir de mediciones de emisiones de NO_x desde vehículos “en servicio”, llevadas a cabo en Buenos Aires por Rideout *et al.* (2005). La tasa de emisión de NO_x depende del tipo de vehículo, su antigüedad y de la velocidad media a la que se desplaza (EMEP/CORINAIR, 2001). Se dispuso además de

información de la composición de la flota y de la velocidad vehicular media según tipo de vehículo (auto, camión, camioneta o transporte público de pasajeros) para cada “camino” (autopista, ruta, avenida o calle) (Secretaría de Transporte de la Nación, OCCOVI). Se obtuvo la intensidad horaria media de emisión vehicular en cada kilómetro cuadrado en que se dividió el AMBA.

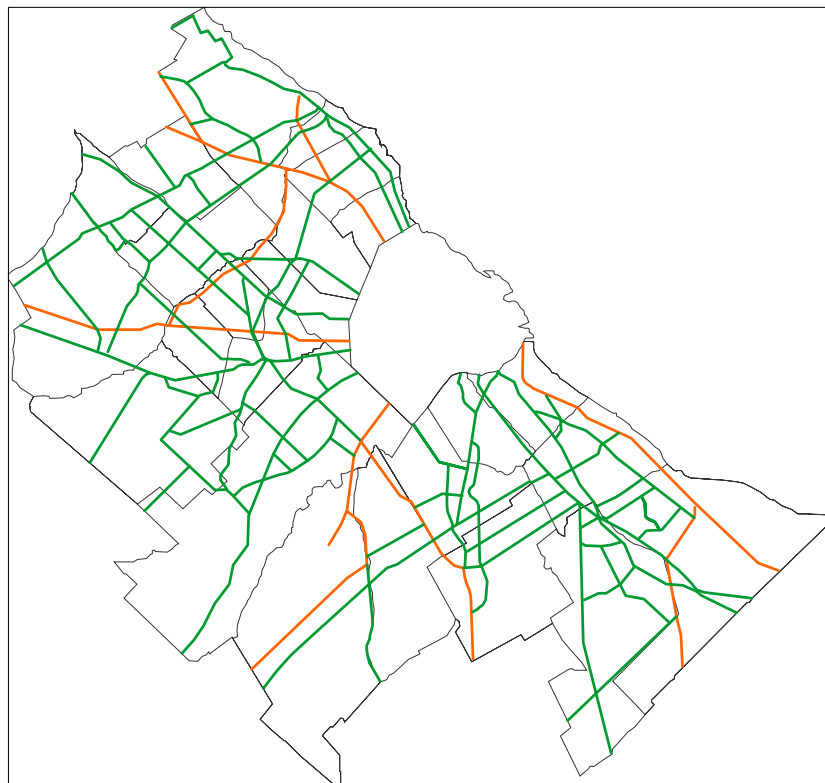


Figura 4.6 Principales “caminos” en el Gran Buenos Aires. — Autopistas. — Rutas, avenidas y calles principales.

- *Actividades residenciales, comerciales y de pequeñas industrias*

Estas actividades utilizan gas natural como combustible. Las tasas de emisión de estas categorías de fuentes de emisión fueron estimadas en cada celda de grilla, utilizando el gas natural consumido por cada una de estas actividades en el AMBA (ENARGAS, 2000), la distribución espacial de la densidad

de población en el AMBA (INDEC, 2002), el mapa de uso de la tierra (CIM-FADU-UBA, 2004) y los correspondientes factores de emisión de NO_x . Los factores de emisión para estas actividades fueron obtenidos del Manual de la Agencia de Protección del Ambiente de los EE.UU. sobre el Compilado de Factores de Emisión de la Contaminación del Aire (US. EPA, 1995b).

- Movimiento de aviones en los principales aeropuertos

Se consideraron también las emisiones de NO_x originadas por el movimiento de aviones en el Aeroparque Jorge Newbery, ubicado a orillas del Río de la Plata en la parte norte de la Ciudad de Buenos Aires, y en el Aeropuerto Internacional Ministro Pistarini, ubicado en el Gran Buenos Aires aproximadamente 25 km al sudoeste de la Ciudad de Buenos Aires (ver Figura 4.4.b). Las emisiones de NO_x de esta categoría de fuente fueron estimadas a partir de la frecuencia horaria de vuelos y teniendo en cuenta los tipos de aviones que operan en cada aeropuerto. Se obtuvieron factores de emisión de NO_x representativos para dichos aviones en las distintas etapas del ciclo de aterrizaje, desplazamiento y despegue, a partir de los factores de emisión incluidos en Romano *et al.* (1999) y EMEP/CORINAIR (2001). Las emisiones de los aviones fueron consideradas emisiones de fuentes areales para los retículos donde se ubican los aeropuertos.

- Distribución horizontal de la emisión areal de NO_x en el AMBA

En la Figura 4.7 se presenta la distribución horizontal de la intensidad de emisión media diaria de NO_x proveniente desde las fuentes areales ubicadas en el

AMBA. La fuente areal más significativa es el tránsito vehicular. La distribución espacial de la intensidad de emisión de NO_x de las fuentes areales varía considerablemente en el AMBA, desde valores $<50 \text{ kg km}^{-2}\text{d}^{-1}$ en las zonas menos urbanizadas hasta valores cercanos a los $800 \text{ kg km}^{-2}\text{d}^{-1}$ al Norte de la Ciudad de Buenos Aires y a pocos kilómetros de la costa (Ruta Panamericana – Acceso Norte). Las mayores tasas de emisión de NO_x se presentan en la Ciudad de Buenos Aires; particularmente en la zona de Constitución, el centro, Retiro, Palermo y la Autopista 25 de Mayo. En el Gran Buenos Aires, se observan elevadas intensidades de emisión en las autopistas, avenidas, calles principales y en el Aeropuerto Internacional de Ezeiza.

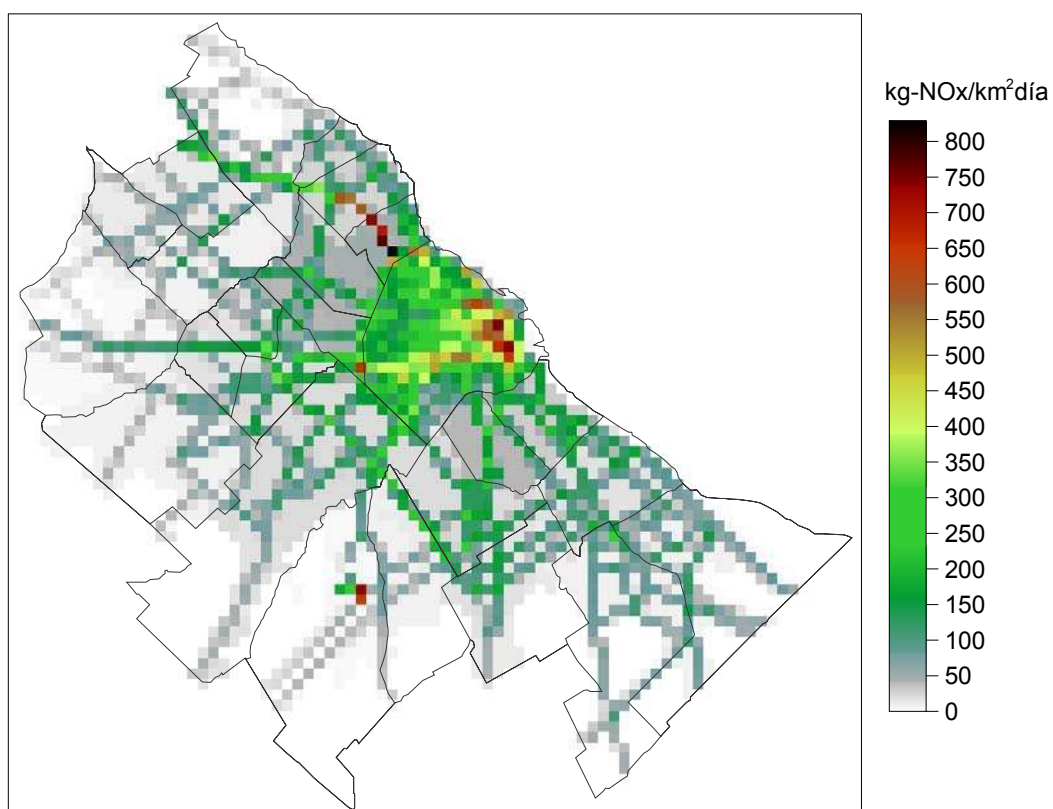


Figura 4.7 Distribución horizontal de emisiones de NO_x ($\text{kg km}^{-2}\text{d}^{-1}$) provenientes desde fuentes areales en el Área Metropolitana de Buenos Aires.

B) Emisiones provenientes de las fuentes puntuales

En este trabajo se consideraron como principales fuentes puntuales de NO_x cercanas a la costa, a las chimeneas de las centrales térmicas de generación de electricidad (Puerto Nuevo, Nuevo Puerto y Costanera) ubicadas en la costa este de la Ciudad de Buenos Aires y a las chimeneas de la compañía petrolera Shell y de la central térmica de generación de electricidad Dock Sud ubicadas en el Gran Buenos Aires, aproximadamente 2 km al sur de la ciudad, cerca de la costa (ver Figura 4.4.b).

En la Tabla 4.3 se incluyen las emisiones de NO_x (expresadas como NO₂) de las chimeneas de las fuentes puntuales (información publicada en JICA, 2002). Se observa que las fuentes puntuales consideradas en este trabajo emiten 32278 ton año⁻¹, de los cuales el 89% es emitido por las centrales termoeléctricas ubicadas en la CBA y el 11% restante es emitido desde las chimeneas ubicadas en el GBA.

Tabla 4.3 Emisiones anuales de NO_x (expresada como NO₂) desde las fuentes de emisión puntuales.

	No de chimeneas	Emisión de NO _x (ton año ⁻¹)
Centrales Puerto Nuevo y Nuevo Puerto	6	9426
Central Costanera	7	20213
Compañía Shell (*)	9	1794
Central Dock Sud	2	1845
Total	24	33278

(*) sólo se incluyen las principales fuentes

C) Aportes relativos de cada tipo de fuente a la emisión total anual de NO_x

En la Tabla 4.4 se incluyen las intensidades de emisión anual de NO_x para cada categoría de fuente de emisión considerada en el Área Metropolitana de Buenos Aires. Los aportes relativos de las distintas categorías a la emisión total anual se presentan en la Figura 4.8. Las fuentes areales consideradas en el AMBA emiten el 66.8% de la emisión total anual de NO_x (66823 ton año⁻¹). El principal aporte (53.8%) proviene de los vehículos. Las emisiones de las actividades residencial, comercial y de pequeñas industrias representan un aporte relativamente bajo (12.0%). El movimiento de aviones en los aeropuertos Jorge Newbery y Ezeiza contribuye con 879 ton año⁻¹, que representa algo menos del 0.9% de la emisión total anual, pero que es significativa en las zonas donde se encuentran ubicados los aeropuertos (ver Figuras 4.4.b y 4.7).

Tabla 4.4 Emisiones anuales de NO_x (expresadas como NO₂) provenientes de las principales fuentes de emisión areales y puntuales en el AMBA.

	Emisión anual (ton año⁻¹)
- Fuentes puntuales	33278
- Fuentes areales	
Vehículos	53883
Residencias	7521
Comercios	702
Pequeñas industrias	3839
Aviones	879
Total	100101

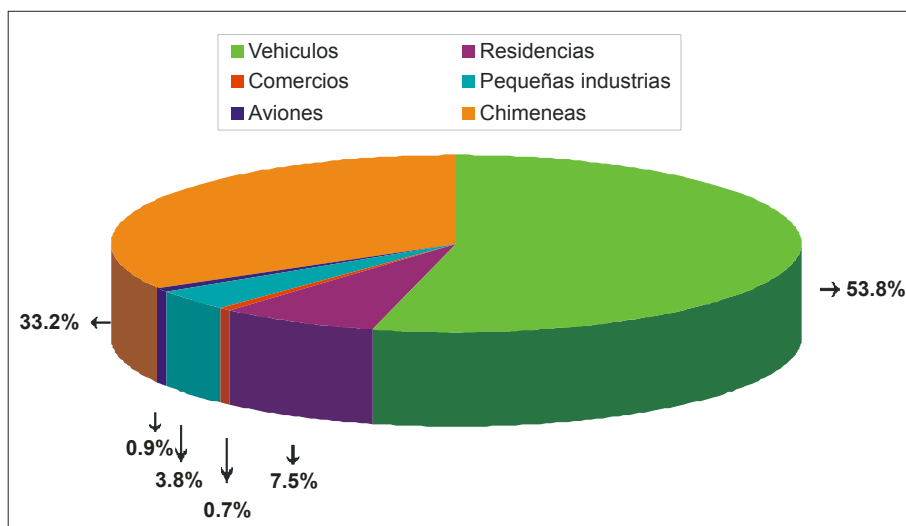


Figura 4.8 Aporte relativo (%) de las distintas categorías de fuentes a la emisión total anual de NO_x en el Área Metropolitana de Buenos Aires.

4.2.2 Información meteorológica

Se utilizará información horaria de superficie registrada en la Estación Meteorológica Aeroparque Aero (Servicio Meteorológico Nacional) durante 1999–2001. Esta información incluye intensidad y dirección de viento, temperatura del aire, humedad relativa, nubosidad, altura de base de nube, presión atmosférica e intensidad de la precipitación. La información aerológica proviene de los sondeos realizados en la Estación Ezeiza (Servicio Meteorológico Nacional), para el periodo 1999-2001.

De acuerdo con lo presentado en los Capítulos 2 y 3, el depósito de N depende principalmente de: i) la intensidad y dirección del viento; ii) la temperatura del aire, iii) la humedad relativa; y iv) la precipitación. Dado que el depósito de N sobre el agua del Río de la Plata ocurre en horas con viento hacia

el río, es importante analizar los valores de las variables meteorológicas en tales situaciones. A continuación se analiza el comportamiento de las variables atmosféricas que intervienen en el depósito de compuestos de nitrógeno sobre las aguas del Río de la Plata, haciendo particular énfasis en la variación de las mismas cuando el viento se dirige hacia el río, para el periodo 1999-2001.

- Velocidad y dirección del viento

El viento es una de las variables con mayor influencia en el transporte y la transferencia de sustancias contaminantes desde la atmósfera hacia la superficie de agua. La intensidad del viento condiciona la dispersión de contaminantes en aire, las tasas de transformaciones químicas y las velocidades de depósito seco de las especies depositantes. Vientos más intensos producen una mayor dispersión atmosférica (menor concentración y mayores tasas de oxidación fotoquímica), al mismo tiempo que favorecen el depósito seco de los contaminantes sobre la superficie (mayor velocidad de depósito seco). Debido a la orientación de la costa, los vientos que transportan contaminantes desde el Área Metropolitana de Buenos Aires hacia el Río de la Plata provienen del sector comprendido entre el SE→NW (pasando por el W). Algunas de estas direcciones favorecen el transporte de contaminantes generados en el AMBA hacia el río más que otras. Por ejemplo, vientos del SW transportan hacia el río aportes de prácticamente todas las fuentes de emisión ubicadas en el AMBA; mientras que cuando los vientos provienen del sector SE o del sector NW las emisiones provenientes de sólo algunas fuentes ubicadas cerca de la costa se dirigen hacia las aguas del río.

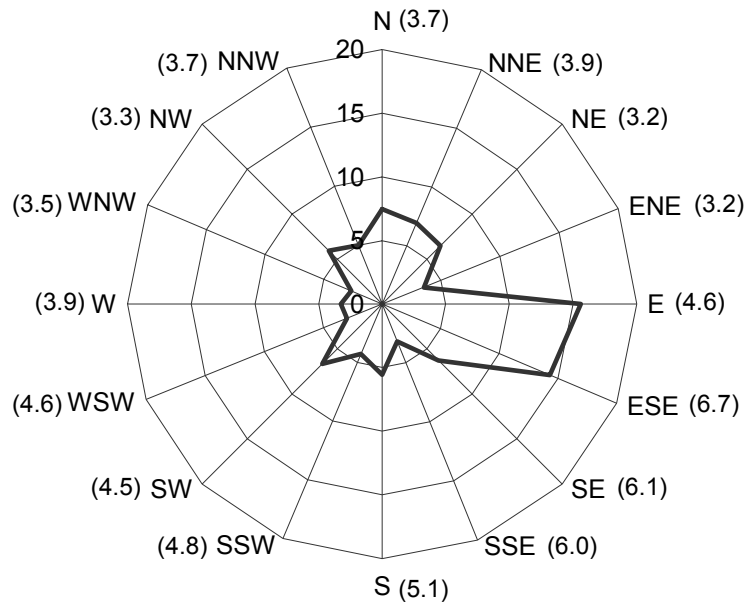


Figura 4.9 Rosa de vientos anual e intensidad media del viento (m s^{-1}) (1999-2001).

En la Figura 4.9 se presenta la rosa de vientos anual junto con la intensidad del viento media en cada dirección. Se observa que anualmente predominan los vientos con direcciones E (15.6%) y ESE (14.3%) y se dirigen hacia el río durante el 40.7% del tiempo. Asimismo, los vientos son más intensos (6.7 m s^{-1}) cuando provienen del sector ESE. Si sólo se consideran las direcciones de viento hacia el río, las más frecuentes son las del SW (6.7%) y SE (6.3%). En horas con viento hacia el río, el viento es más intenso (en promedio, $>4 \text{ m s}^{-1}$) cuando proviene de los sectores SE→WSW.

Mensualmente, el porcentaje de horas con viento hacia el río varía entre 26.1% en Febrero y 56.9% en Julio. Las Figuras 4.10-4.21 incluyen las rosas de viento mensuales. Considerando sólo las direcciones de viento hacia el río, predominan los vientos del SE en los meses de Enero (6.0%), Febrero (5.2%),

Marzo (8.1%) y Septiembre (8.3%); del S en Noviembre (7.1%); del SW en los meses de Mayo (9.8%), Junio (9.6%), Julio (12.9%), Agosto (7.4%) y Octubre (6.5%); y del NW en Abril (7.7%) y Diciembre (6.8%). Asimismo, en horas con viento hacia el río, los vientos medios más intensos ($>4 \text{ m s}^{-1}$) provienen de los sectores SE→SSW y WSW en Febrero; SE→SW en Mayo; SE→WSW en Enero, Marzo, Abril, Junio, Septiembre y Octubre; SE→W en Julio y Diciembre; y SE→WNW en Agosto y Noviembre. La máxima intensidad media del viento ocurre cuando la dirección es del SE en Enero (6.1 m s^{-1}), Marzo (6.2 m s^{-1}), Abril (6.4 m s^{-1}), Mayo (6.3 m s^{-1}), Septiembre (6.6 m s^{-1}) y Octubre (6.6 m s^{-1}); del SSE en Febrero (6.0 m s^{-1}), Junio (6.1 m s^{-1}), Julio (6.5 m s^{-1}), Agosto (6.2 m s^{-1}) y Diciembre (6.2 m s^{-1}); y del SSE y WSW en Noviembre (5.6 m s^{-1}).

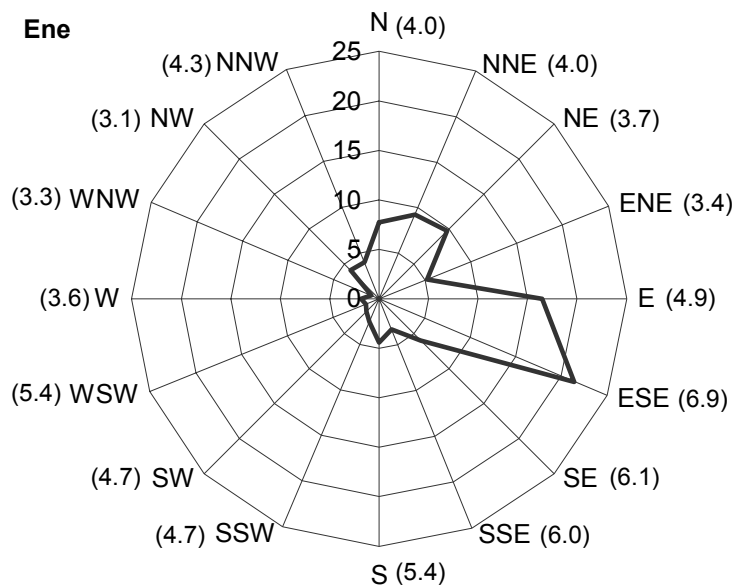


Figura 4.10 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Enero.

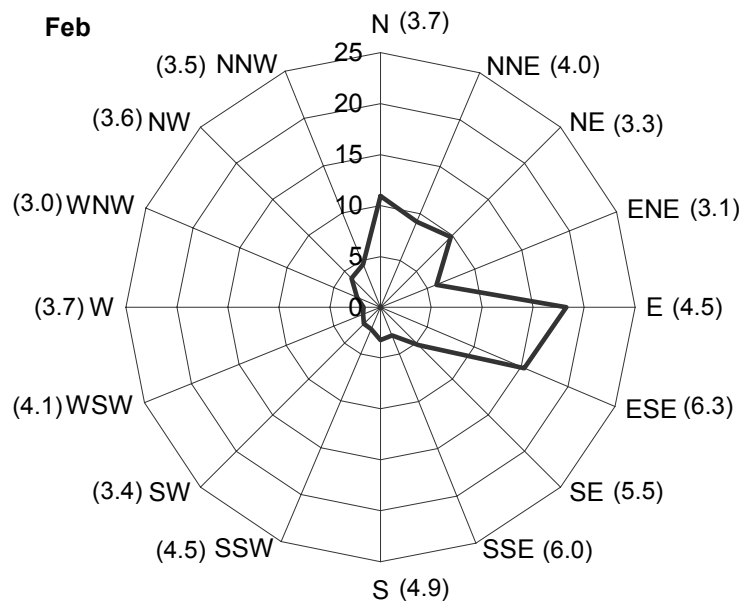


Figura 4.11 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Febrero.

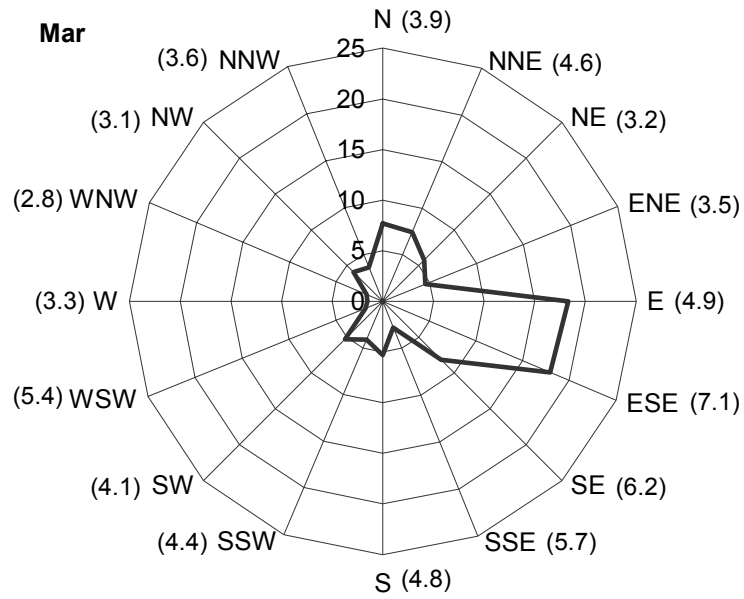


Figura 4.12 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Marzo.

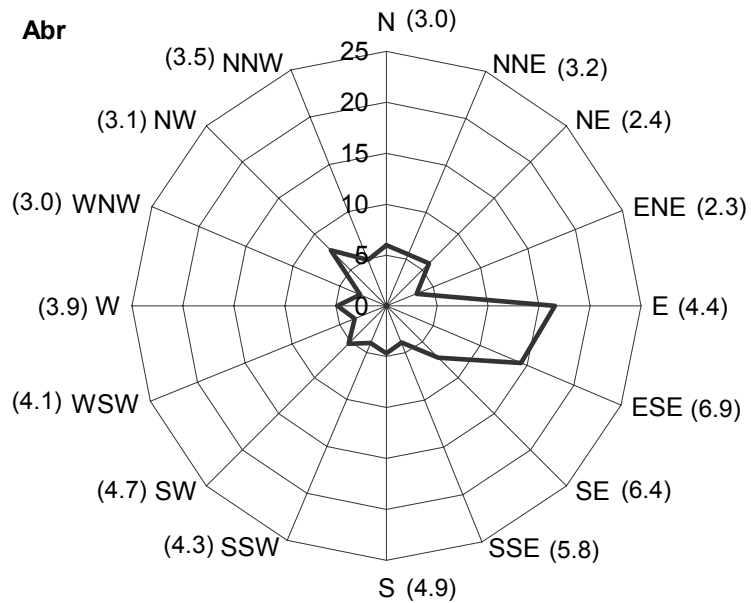


Figura 4.13 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Abril.

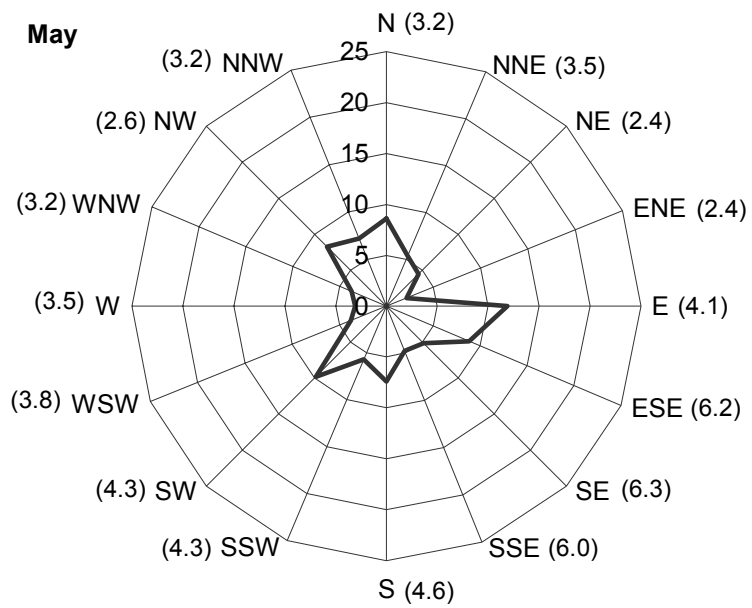


Figura 4.14 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Mayo.

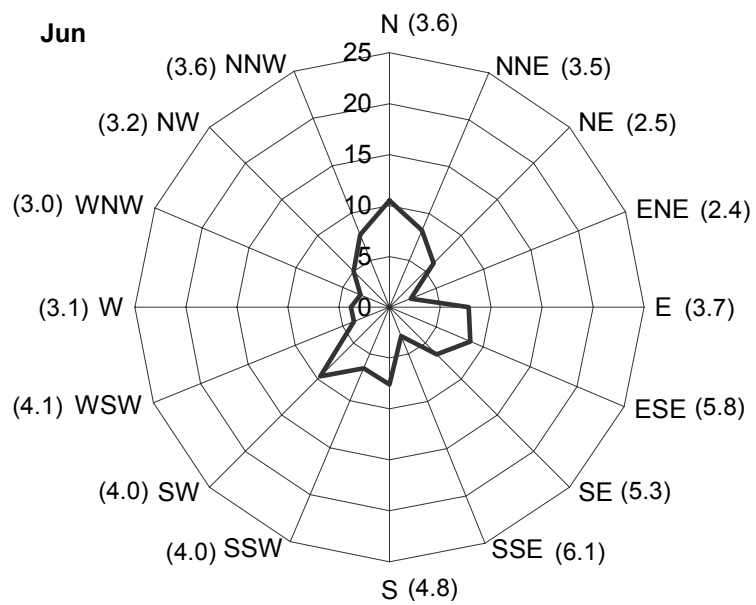


Figura 4.15 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Junio.

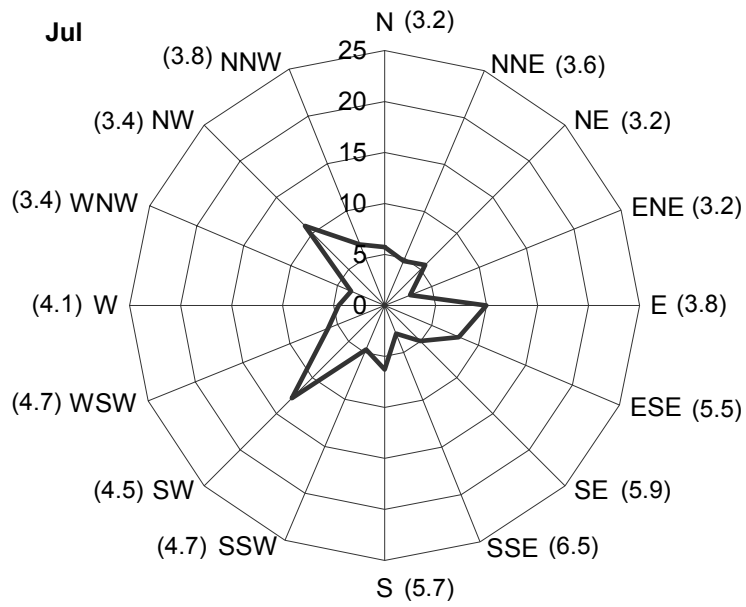


Figura 4.16 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Julio.

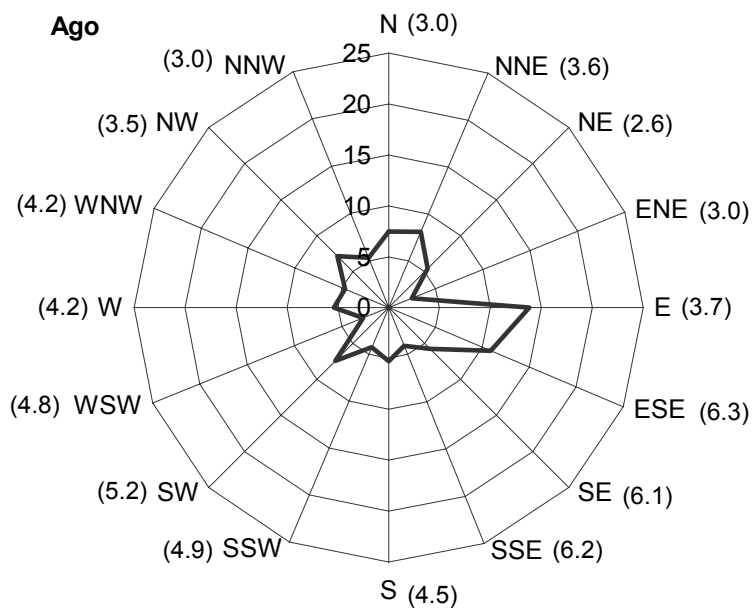


Figura 4.17 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Agosto.

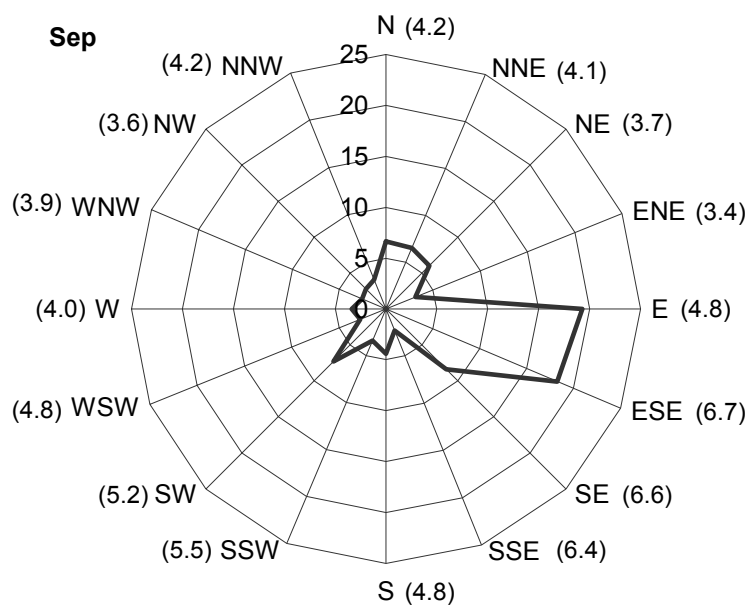


Figura 4.18 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Septiembre.

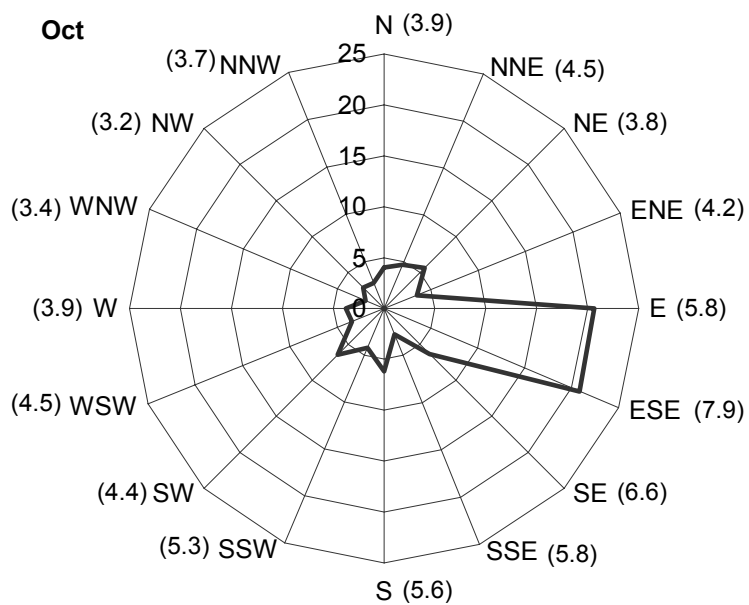


Figura 4.19 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Octubre.

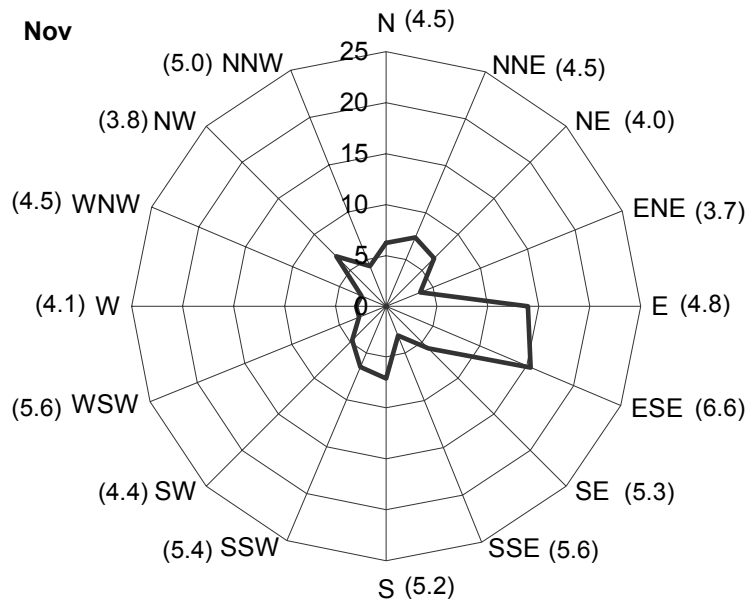


Figura 4.20 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Noviembre.

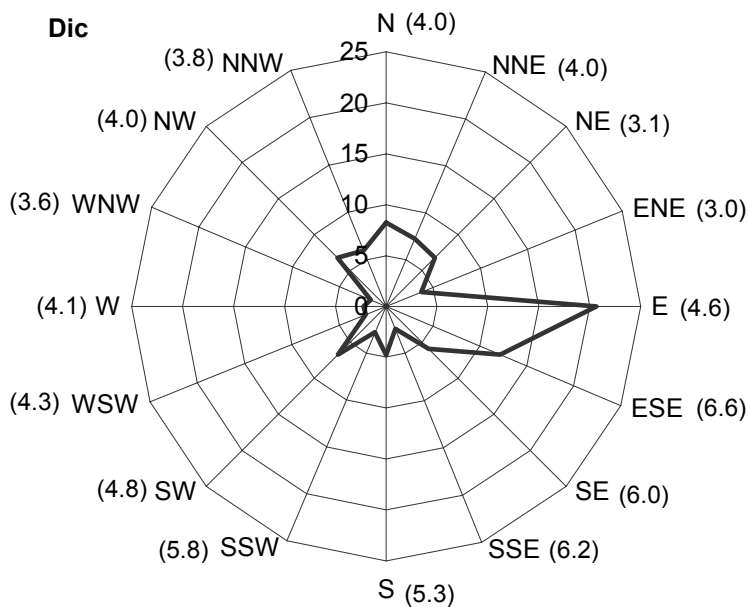


Figura 4.21 Rosa de vientos e intensidad del viento media del viento (m s⁻¹) en Diciembre.

En la Figura 4.22 se muestra la variación mensual del número de horas con viento hacia el río, divididas en horas “diurnas” (8.00am-7.00pm) y “nocturnas” (8.00pm-7.00am). En general, se observa una mayor frecuencia de vientos hacia el río en invierno que en verano. En horas diurnas, las condiciones son más favorables para el depósito debido a la mayor emisión de NO_x y a la mayor formación de HNO₃. La variación mensual del número de “horas diurnas” con viento hacia el río es similar a la variación mensual del número total de horas. El porcentaje de horas diurnas respecto del número total de horas con viento hacia el río varía entre el 39.2% en Enero y el 46.0% en Julio.

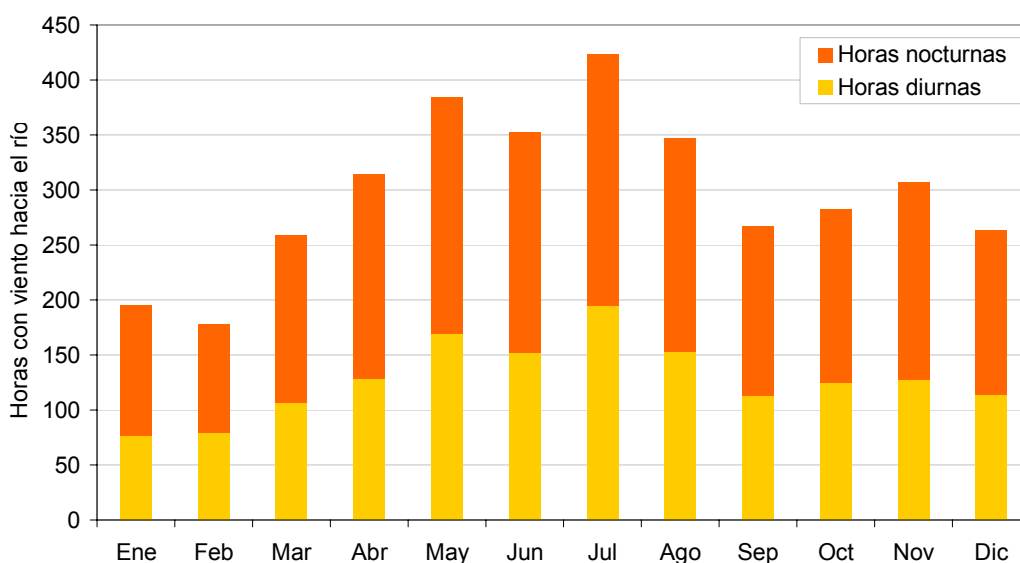


Figura 4.22 Variación mensual del número medio (1999-2001) de horas con viento hacia el río. Horas diurnas: 8.00am-7.00pm. Horas nocturnas: 8.00pm-7.00am.

- Temperatura del aire

Como se presentó en la Sección 2.3, la temperatura del aire ejerce un rol importante en la formación de nitrato aerosol. Por lo tanto, es importante analizar

su variación en horas favorables para el depósito. En la Figura 4.23 se presenta la variación mensual de la temperatura media del aire y su desvío estándar (1999-2001) obtenidos a partir de valores horarios, para las situaciones con viento hacia el río. Se observa que los valores medios mensuales en estas situaciones varían entre 9.6°C en Julio y 22.7°C en Enero. Los desvíos estándares varían entre 3°C y 4°C todos los meses, excepto en Diciembre que alcanza los 5°C. La distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la temperatura del aire se presenta en la Figura 4.24. En horas con viento hacia el río, estos valores varían entre 1.2°C y 35.1°C y son más frecuentes los valores entre 10-20°C (60.1%).

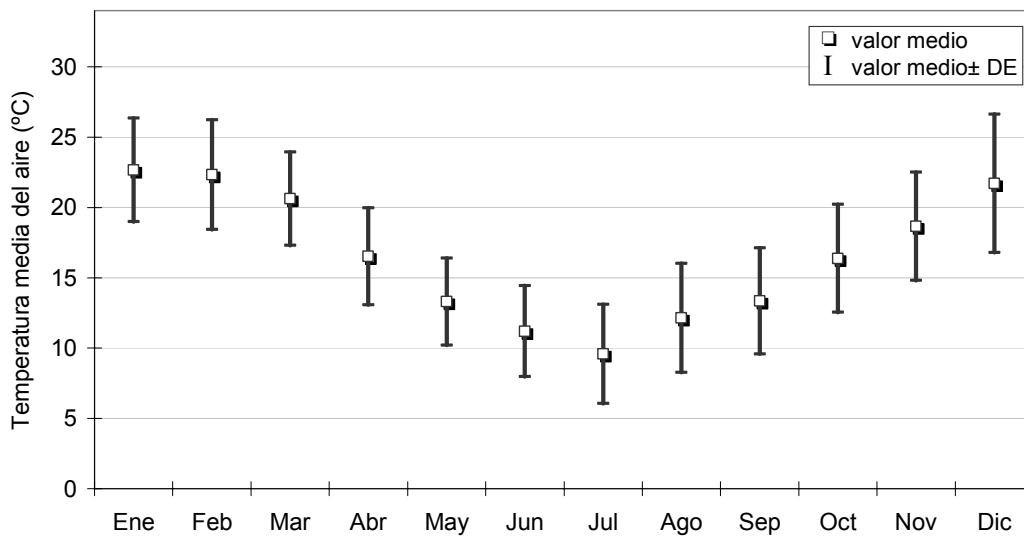


Figura 4.23 Variación mensual de la temperatura media (1999-2001) del aire en horas con viento hacia el río (DE: desvío estándar).

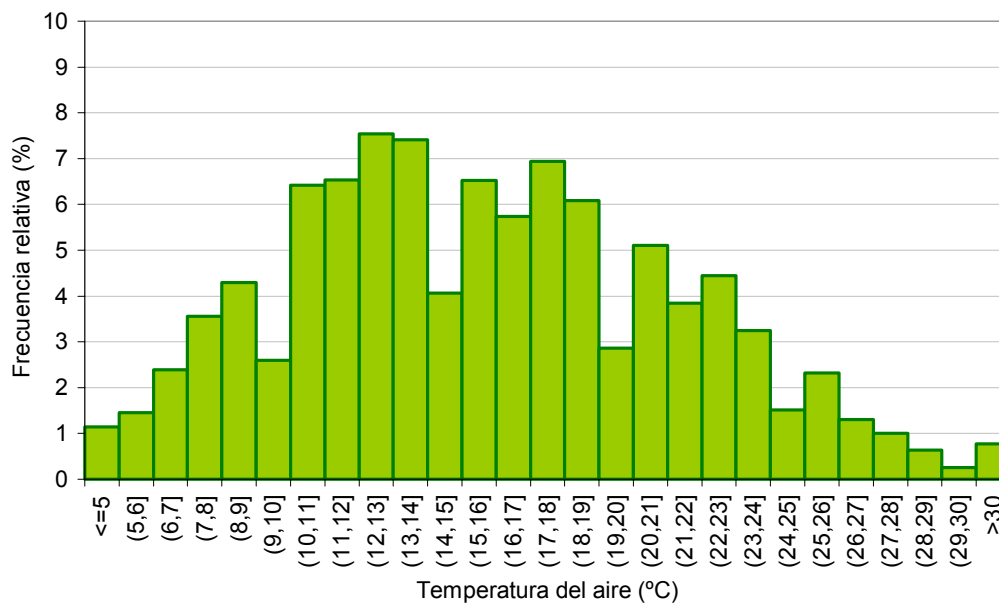


Figura 4.24 Distribución de frecuencias relativas (%) de valores horarios de la temperatura del aire (°C) en horas con viento hacia el río (1999-2001).

- Humedad relativa

La humedad relativa (HR) también influye en la formación de nitrato, aunque la sensibilidad de la constante de equilibrio a su variación es bastante menor. En la Figura 4.25 se incluye la variación mensual de los valores medios y desvíos estándares de humedad relativa en horas con viento hacia el río (1999-2001). Se observan menores valores medios en meses del verano y mayores en invierno, variando entre el 59% en Diciembre y el 77% en Junio. Los desvíos varían entre el 13% en Junio y el 19% en Septiembre mostrando una gran variación de los valores observados. La distribución de frecuencias relativas porcentuales de los valores horarios de humedad relativa se presenta en la Figura 4.26. Cuando el viento tiene dirección hacia el río, los valores horarios de HR varían entre 11-100% y son más frecuentes los valores entre 65-95% (alrededor del 60% de los casos).

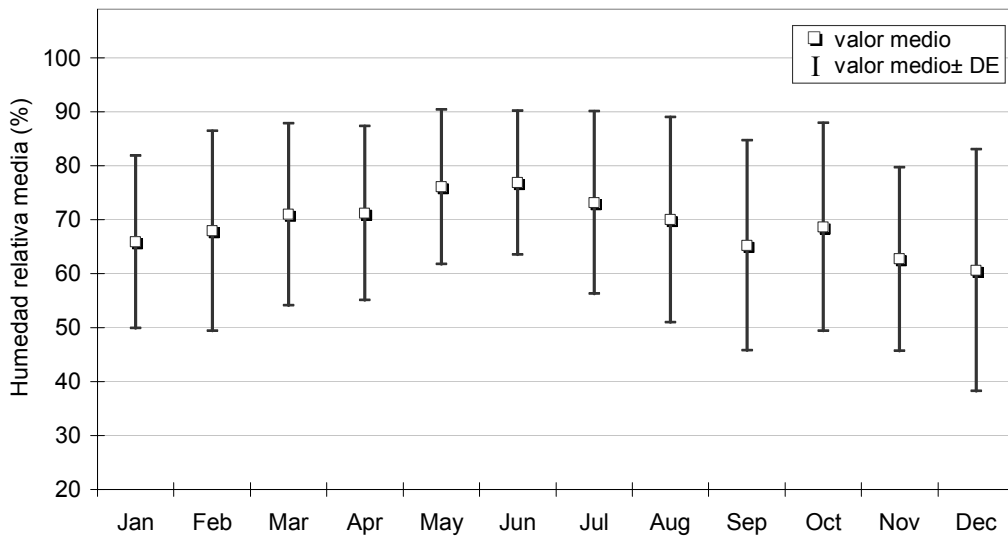


Figura 4.25 Variación mensual de la humedad relativa media (1999-2001) en horas con viento hacia el río (DE: desvío estándar).

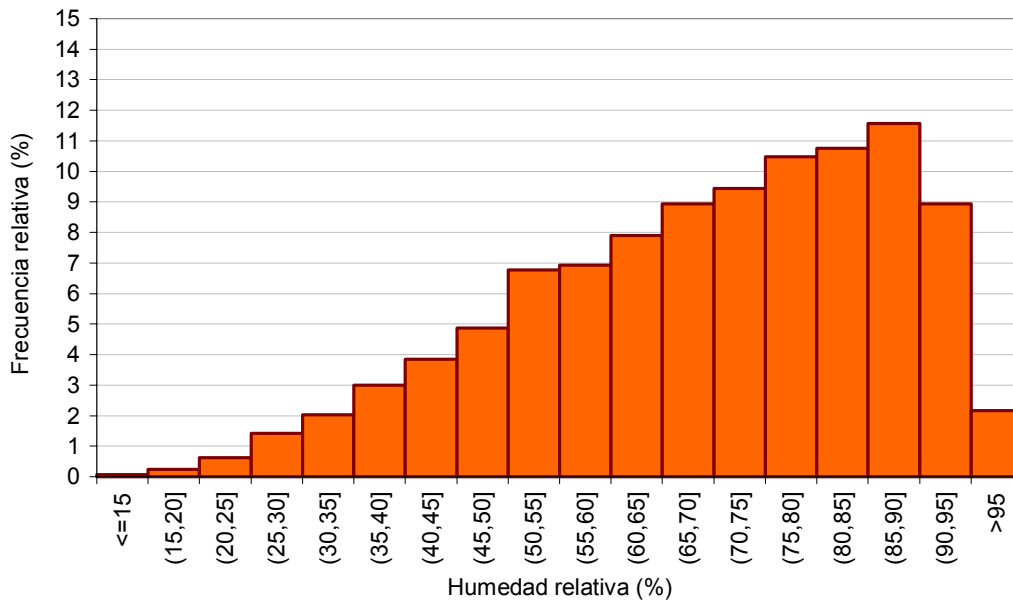


Figura 4.26 Distribución de frecuencias relativas (%) de valores horarios de la humedad relativa (%) en horas con viento hacia el río (1999-2001).

- Precipitación

Dado que el depósito húmedo ocurre en horas con precipitación y depende de la intensidad de la lluvia, es importante analizar la ocurrencia de precipitación en horas con viento hacia el río, cómo es la velocidad del viento (en dirección e intensidad) en horas con lluvia y cuáles son las intensidades de precipitación más frecuentes.

En la Figura 4.27 se presenta la variación mensual de la precipitación, considerando todas las horas del periodo (gris) y sólo horas con viento hacia el río (azul). En ambos casos se observa una marcada variación estacional. La precipitación mensual varía entre 42.9 mm en Diciembre y 133.0 mm en Mayo; sin embargo, si se consideran sólo las horas de lluvia con viento hacia el río, la precipitación varía entre 11.8 mm en Septiembre y 60.5 mm en Marzo. Mensualmente, el porcentaje de precipitación que ocurre en horas con viento hacia el río varía entre el 17.8% en Octubre y el 69.6% en Julio. Por otra parte, la precipitación total acumulada anualmente es de 1040.4 mm; mientras que la precipitación acumulada en horas con viento hacia el río es de 441.7 mm (42.5% del total).

En la Figura 4.28 se presenta la rosa de vientos anual obtenida considerando solamente las horas con precipitación, junto con la intensidad media del viento en esas horas. En horas con lluvia, los vientos más frecuentes son del ESE (22.0%) y del E (17.0%). Si se considera sólo las horas con viento hacia el río, predominan la direcciones S (10.9%) y SE (9.9%) y son más intensos los vientos del SE (7.0 m s^{-1}) y del SSE (6.8 m s^{-1}).

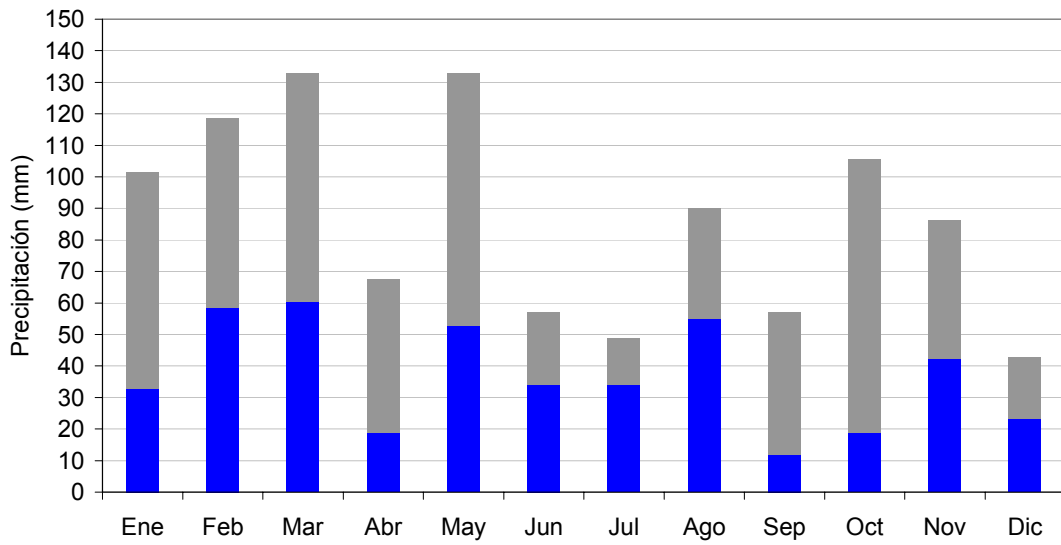


Figura 4.27 Variación mensual de la precipitación media (1999-2001), indicando la fracción ocurrida en horas con viento hacia el río (azul).

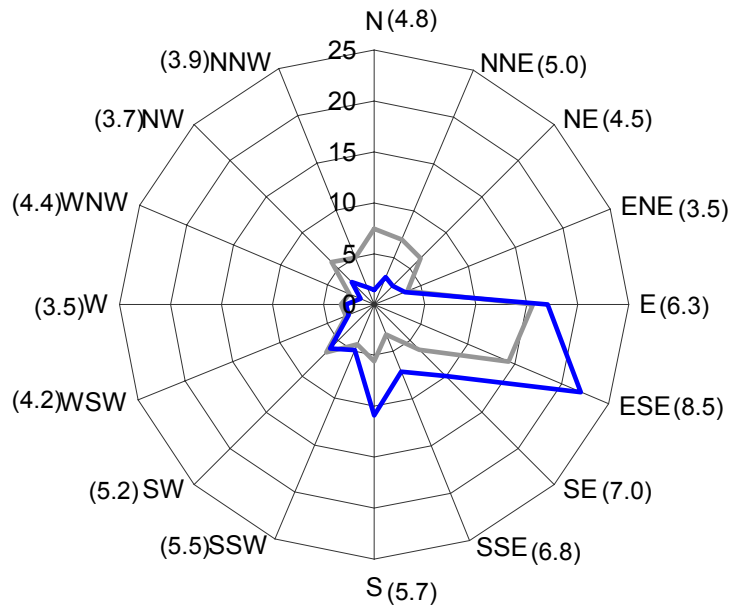


Figura 4.28 Rosa de vientos media (1999-2001) anual en horas con precipitación. Entre paréntesis se indica la intensidad media del viento ($m s^{-1}$) en horas con precipitación y con gris se indica la rosa de vientos media anual.

En la Figura 4.29 se muestran las distribuciones de frecuencias relativas porcentuales de direcciones de viento hacia el río, considerando todas las horas y sólo las horas con precipitación. Se observa una mayor variación de la frecuencia de ocurrencia de direcciones de viento cuando se consideran solamente las horas con precipitación que cuando se incluyen todas las horas en el análisis. De las horas con viento hacia el río, las direcciones más frecuentes son SE (15.4%), S (13.7%), SSW (10.4%), SW (16.3%) y NW (14.5%). En horas con precipitación, los vientos hacia el río provienen mayormente de los sectores SE (20.2%), SSE (14.6%), S (22.3%) y SW (12.5%).

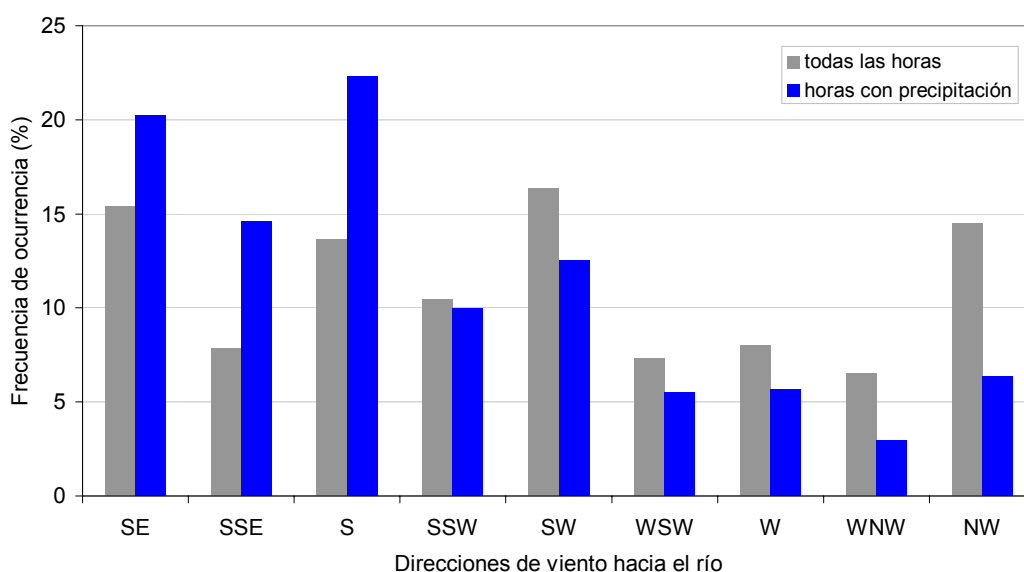


Figura 4.29 Distribución de frecuencias relativas (%) de direcciones de viento, considerando solamente horas con viento hacia el río, para todas las horas y para los casos con precipitación.

Las Figuras 4.30-4.41 incluyen las rosas de vientos mensuales y la intensidad media del viento considerando sólo horas con precipitación. Debido al bajo número de horas con precipitación por mes, muchos meses presentan

direcciones de viento sin lluvia. En esos casos no se calculó la intensidad media del viento, lo cual se indica con "S/D" (sin dato). Las distribuciones de direcciones de viento varían significativamente con los meses. Considerando las direcciones de viento hacia el río, en horas con precipitación los vientos provienen principalmente del SE en Enero (11.4%), Abril (11.5%) y Septiembre (12.9%); del SSE en Junio (18.3%); del S en Marzo (8.5%), Mayo (13.5%) y Julio (29.9%); del S y SE en Febrero (10.6% en ambos casos); del SE, S y SSW en Noviembre (8.9%); y del WSW y W en Diciembre (12%). Asimismo, en horas con viento hacia el río y precipitación, los vientos de mayor intensidad provienen del SE en Enero (6.2 m s^{-1}), Febrero (6.5 m s^{-1}), Marzo (8.4 m s^{-1}), Mayo (10.9 m s^{-1}), Julio (7.6 m s^{-1}), Septiembre (7.0 m s^{-1}), Octubre (8.4 m s^{-1}) y Diciembre (6.2 m s^{-1}); del SW en Abril (8.8 m s^{-1}); del SSE en Junio (8.5 m s^{-1}) y Noviembre (7.7 m s^{-1}); y del WSW en Agosto (8.5 m s^{-1}).

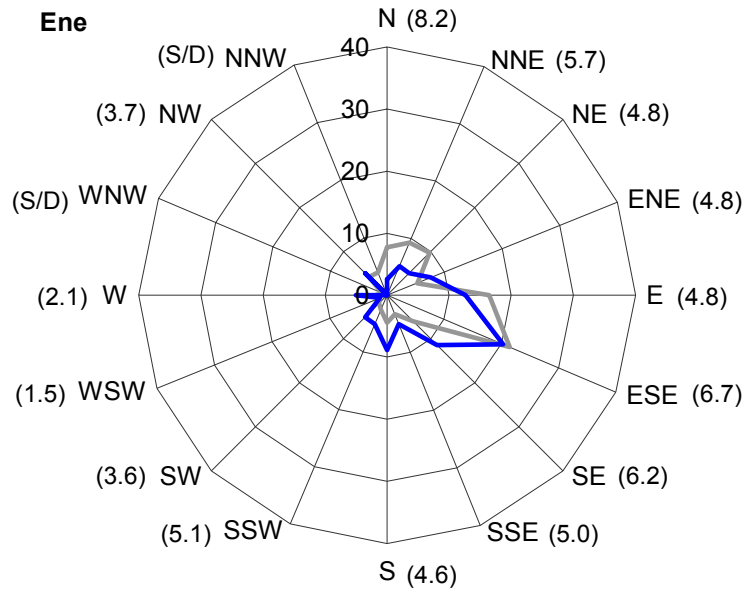


Figura 4.30 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Enero. (gris: rosa de vientos media en Enero; S/D: sin dato).

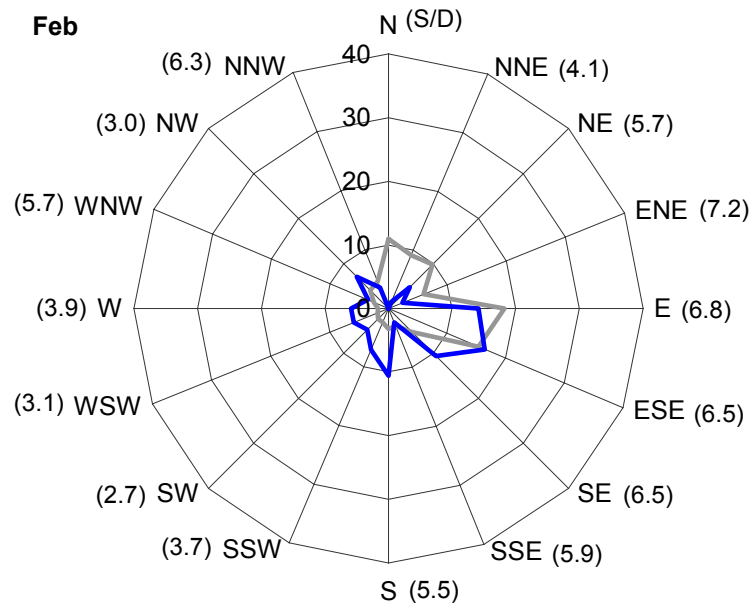


Figura 4.31 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Febrero. (gris: rosa de vientos media en Febrero; S/D: sin dato).

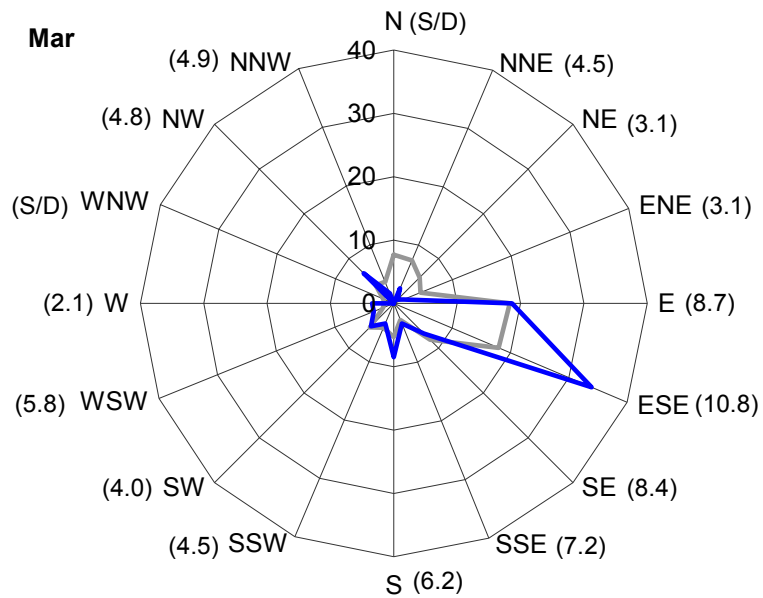


Figura 4.32 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Marzo. (gris: rosa de vientos media en Marzo; S/D: sin dato).

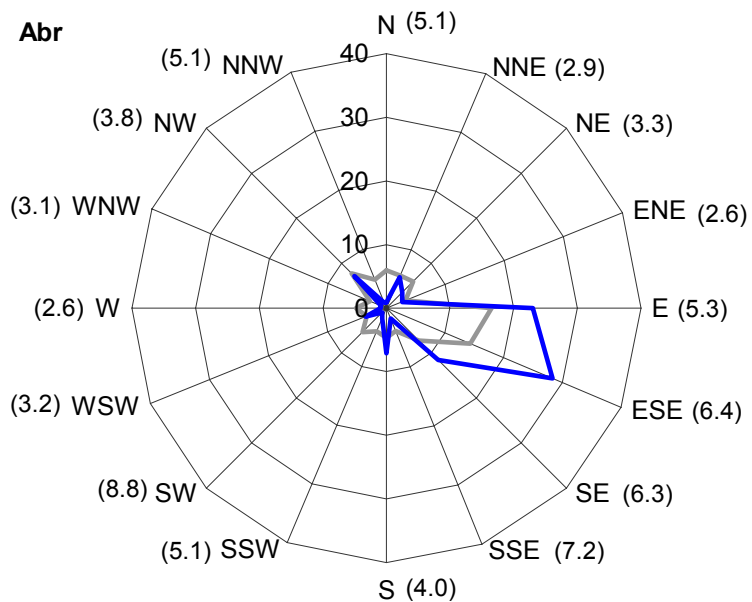


Figura 4.33 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Abril. (gris: rosa de vientos media en Abril; S/D: sin dato).

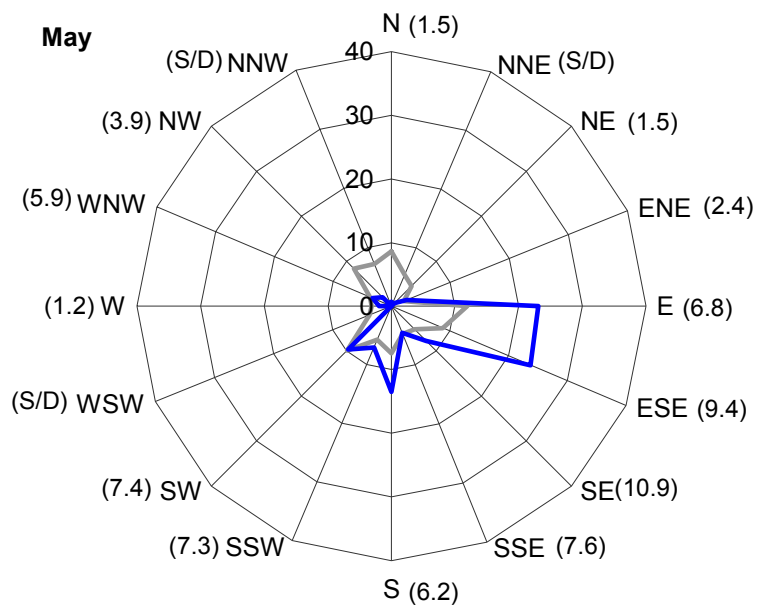


Figura 4.34 Rosa de vientos e intensidad media del viento ($m s^{-1}$) en horas con precipitación en Mayo. (gris: rosa de vientos media en Mayo; S/D: sin dato).

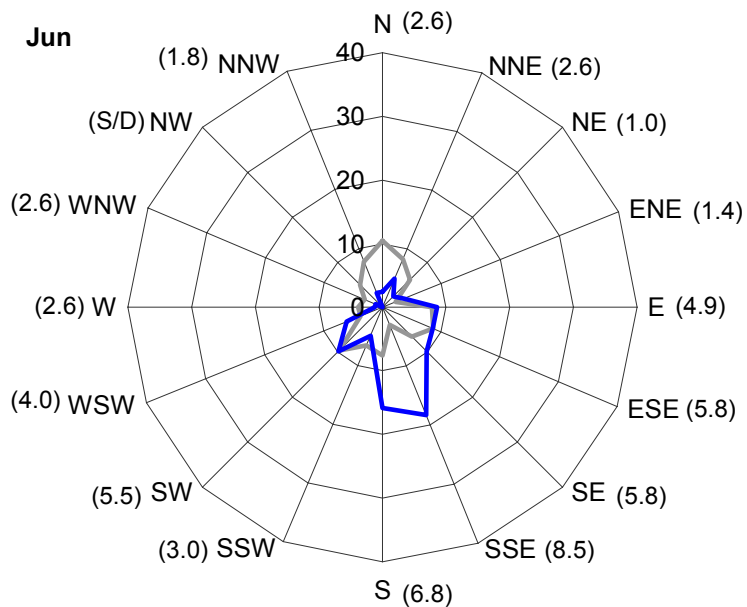


Figura 4.35 Rosa de vientos e intensidad media del viento ($m s^{-1}$) en horas con precipitación en Junio. (gris: rosa de vientos media en Junio; S/D: sin dato).

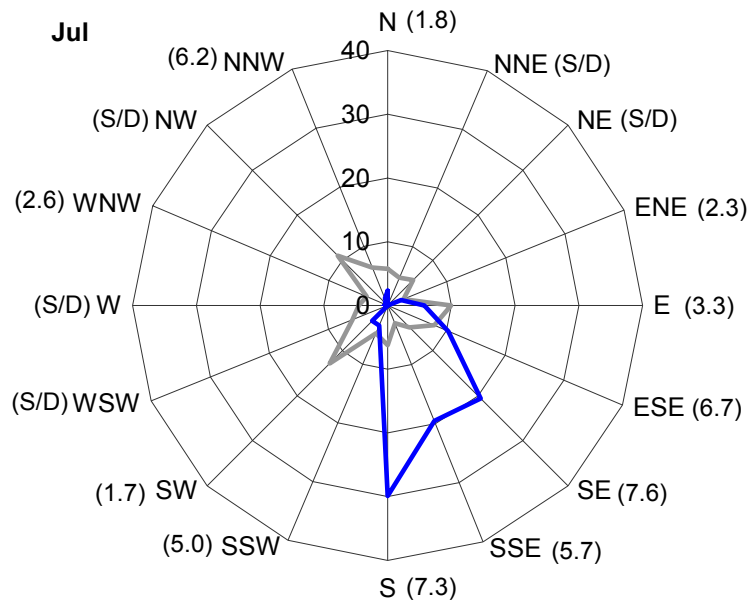


Figura 4.36 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Julio. (gris: rosa de vientos media en Julio; S/D: sin dato).

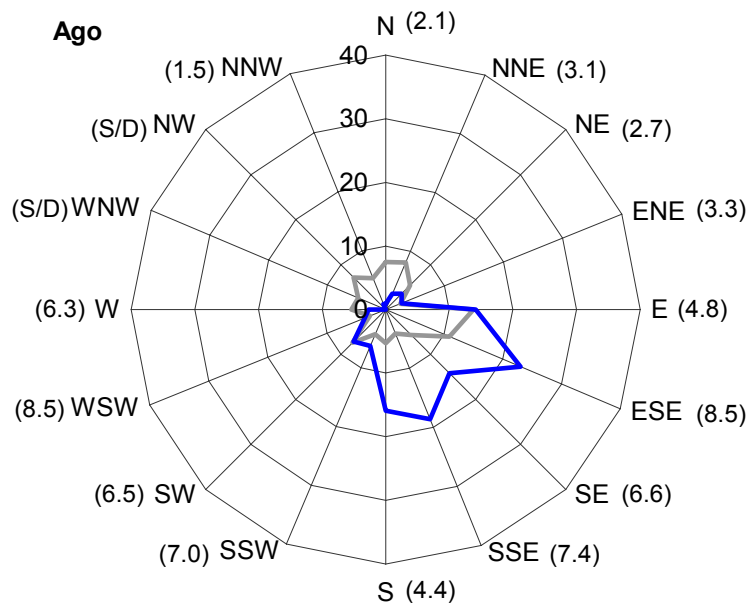


Figura 4.37 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Agosto. (gris: rosa de vientos media en Agosto; S/D: sin dato).

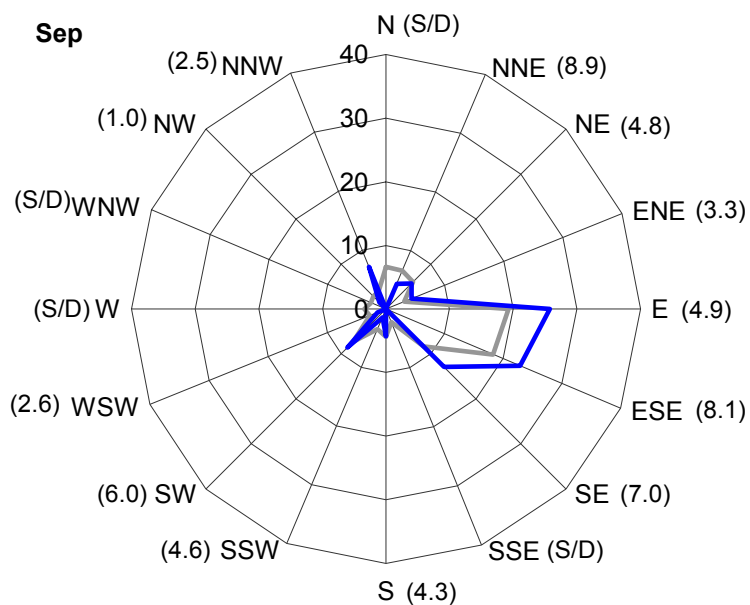


Figura 4.38 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Septiembre. (gris: rosa de vientos media en Septiembre; S/D: sin dato).

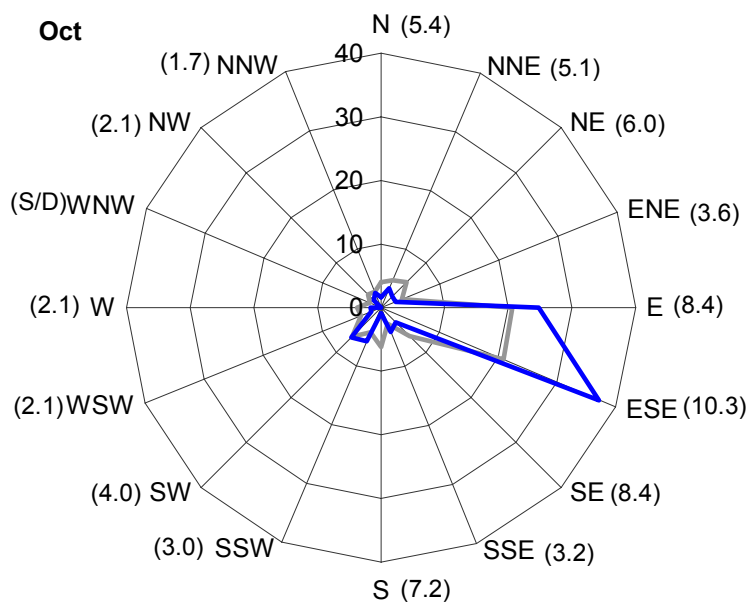


Figura 4.39 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Octubre. (gris: rosa de vientos media en Octubre; S/D: sin dato).

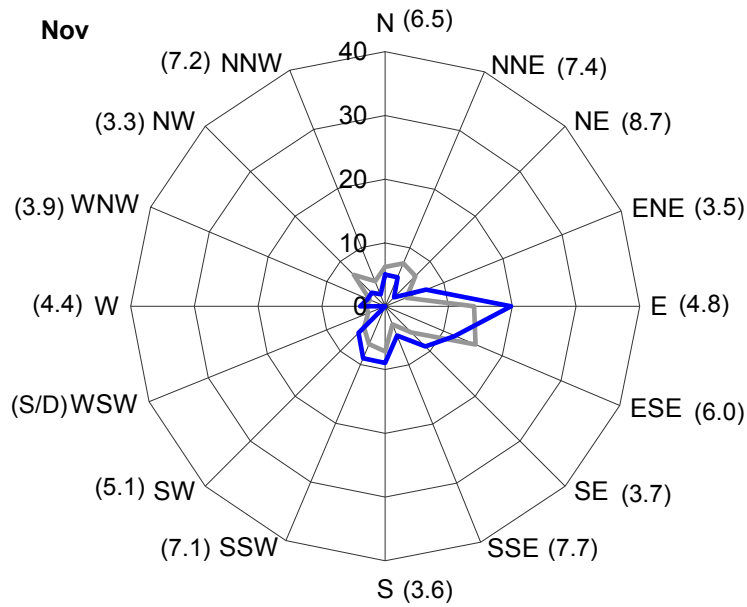


Figura 4.40 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Noviembre. (gris: rosa de vientos media en Noviembre; S/D: sin dato).

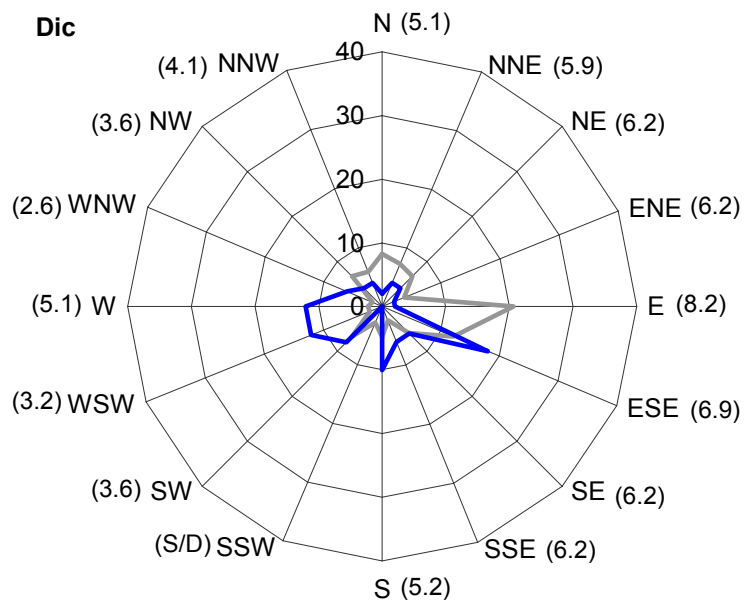


Figura 4.41 Rosa de vientos e intensidad media del viento (m s^{-1}) en horas con precipitación en Diciembre. (gris: rosa de vientos media en Diciembre; S/D: sin dato).

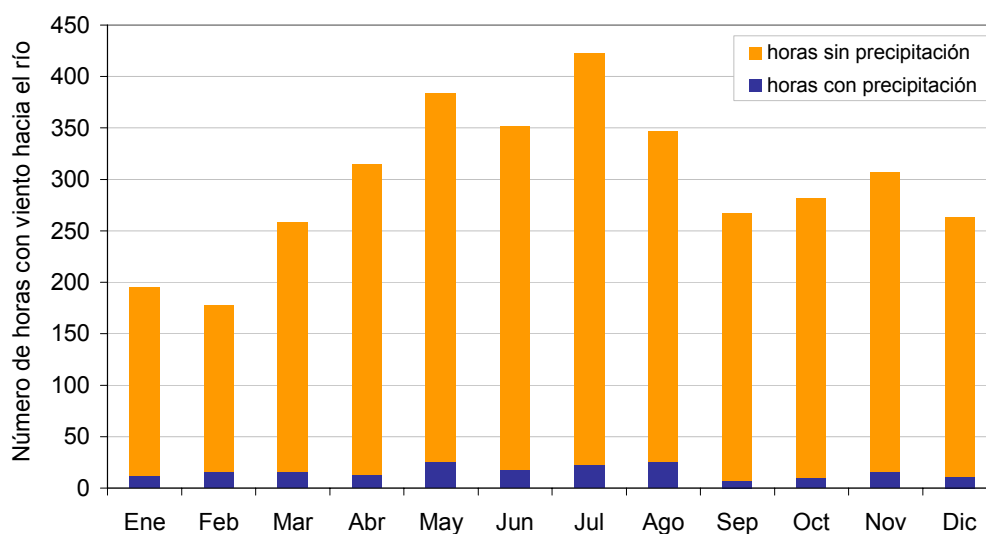


Figura 4.42 Variación mensual del número medio (1999-2001) de horas con viento hacia el río y precipitación.

El número de horas con viento hacia el río y precipitación es relativamente bajo. La frecuencia anual de estas situaciones es 2.2% y mensualmente varían entre el 1.0% en Septiembre y el 3.4% en Mayo y Agosto. La Figura 4.42 presenta el número total de horas con viento hacia el río, indicando la cantidad de horas con ocurrencia de precipitación. Considerando el total de horas con viento hacia el río, el porcentaje de casos con precipitación varía entre el 2.6% en Septiembre y el 9.2% en Febrero y anualmente representa el 5.4% de las veces.

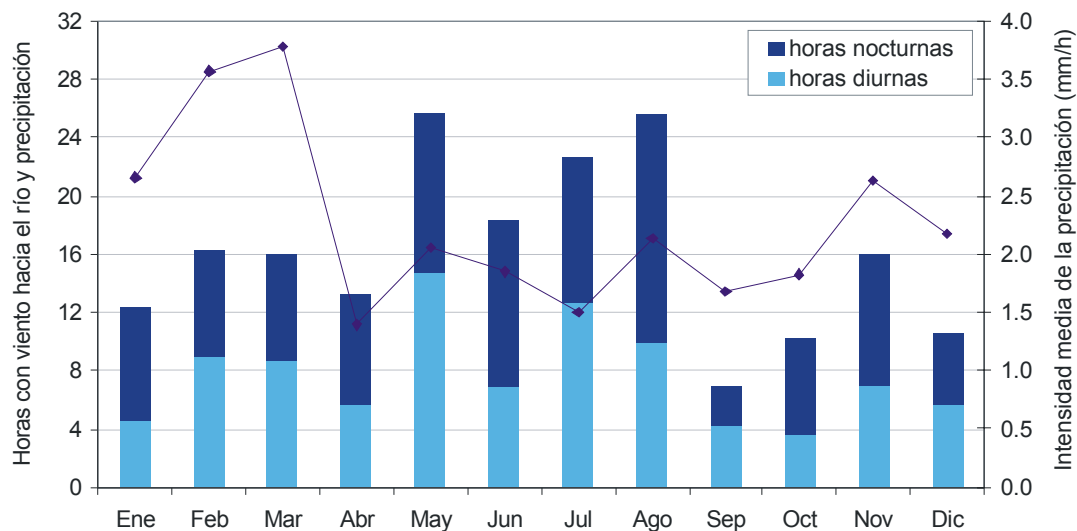


Figura 4.43 Variación mensual del número medio de horas con precipitación y de la intensidad media de la precipitación, en horas con viento hacia el río. (Horas diurnas: 8.00am-7.00pm, horas nocturnas: 8.00pm-7.00am).

En la Figura 4.43 se muestran las variaciones mensuales del número medio de horas con viento hacia el río y precipitación por mes (separadas en horas diurnas y nocturnas) y de la intensidad media (mm h^{-1}) de la precipitación. Se observa una marcada variación en el número total de horas (de 7 horas en Septiembre a 26 horas en Mayo y Agosto) así como en la cantidad de horas diurnas (4 horas en Septiembre – 15 horas en Mayo) de estas situaciones. El número total mensual de horas con viento hacia el río y lluvia es mayor en el periodo Mayo-Agosto; mientras que el número de estas situaciones en horas diurnas, es mayor en Mayo y Julio y menor en Septiembre y Octubre. Por otra parte, el porcentaje de horas diurnas respecto del número total de horas con viento hacia el río y precipitación varía entre 37.8% en Enero y 61.9% en Septiembre.

A partir de la distribución de frecuencias relativas (%) de intensidades de precipitación en horas con viento hacia el río (Figura 4.44), se observa que predominan las lluvias débiles. Anualmente, el 85.8% de las horas de lluvia presentan intensidades menores que 5 mm h⁻¹, siendo más frecuentes las lluvias con intensidades en los rangos ≤ 1 mm h⁻¹ (49.1%), 1-2 mm h⁻¹ (15.9%) y 2-3 mm h⁻¹ (10.1%). Las lluvias intensas (con intensidades mayores que 20 mm h⁻¹) en estos casos son poco frecuentes (1.2%).

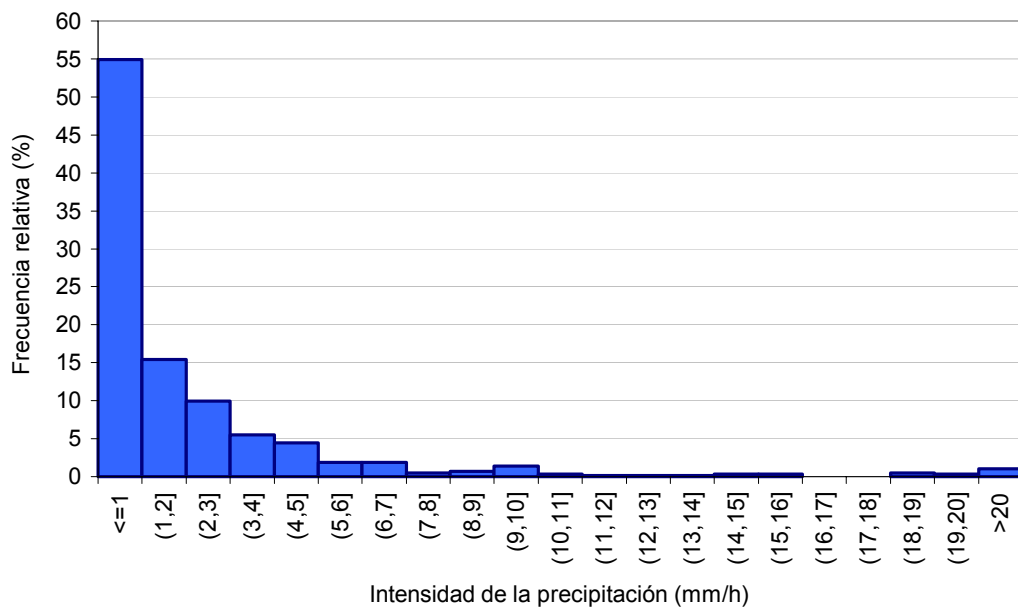


Figura 4.44 Distribución de frecuencias relativas (%) de valores horarios de la intensidad de la precipitación (mm h⁻¹) en horas con viento hacia el río (1999-2001).

5. TRANSFERENCIA AL RÍO DE LA PLATA DE COMPUESTOS NITROGENADOS ATMOSFÉRICOS PROCEDENTES DEL ÁREA METROPOLITANA DE BUENOS AIRES: RESULTADOS OBTENIDOS

Para evaluar la transferencia de nitrógeno (N) atmosférico, proveniente de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) producidas en el Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA), hacia las aguas superficiales del Río de la Plata, se aplicaron los modelos de dispersión atmosférica DAUMOD-RD y CALPUFF a las emisiones desde las fuentes areales y puntuales, respectivamente. Los modelos se aplicaron en forma horaria sobre un reticulado de 1 km^2 de resolución espacial que abarca el Área Metropolitana de Buenos Aires y un área del río de 2339 km^2 , utilizando 3 años de información meteorológica horaria y de emisión de NO_x en el área (Sección 4.2).

5.1. Parámetros que intervienen en el depósito de N

Se presenta a continuación un análisis de los valores de las tasas de transformación química (k_1 , k_2 y K), los coeficientes de limpieza (Λ), las resistencias (r_a , r_{dg} , r_{dp} , r_w) y las velocidades de depósito seco (v_{dg} , v_{dp}) de los compuestos de nitrógeno considerados en este trabajo (NO_2 , HNO_3 gaseoso y NO_3^- aerosol), obtenidos mediante la metodología propuesta.

5.1.1 Tasas de transformaciones químicas

- Tasas diurnas k_1 y k_2

En las Figuras 5.1 y 5.2 se presentan las variaciones mensuales de los valores medios de las tasas diurnas de pérdida de NO_2 (k_1) y formación de HNO_3 (k_2), respectivamente. Ambas variables muestran variaciones mensuales similares, con menores valores en invierno y mayores en verano como consecuencia de la mayor actividad fotoquímica de la atmósfera en los meses cálidos. Los valores medios mensuales de las tasas diurnas de pérdida de NO_2 varían entre $8.0 \% \text{ h}^{-1}$ y $30.2 \% \text{ h}^{-1}$, mientras que las tasas medias mensuales de formación de HNO_3 varían entre $2.8 \% \text{ h}^{-1}$ y $9.3 \% \text{ h}^{-1}$; ocurriendo los valores mínimos en Junio y los máximos en Enero en ambos casos. Se observan tres periodos bien definidos donde los valores medios mensuales de las tasas de transformación varían muy poco: 1) Diciembre, Enero y Febrero con valores de k_1 cercanos a $29 \% \text{ h}^{-1}$ y de k_2 de aproximadamente $9 \% \text{ h}^{-1}$; 2) Marzo, Abril, Mayo, Septiembre, Octubre y Noviembre, con k_1 alrededor de $15 \% \text{ h}^{-1}$ y k_2 de $5 \% \text{ h}^{-1}$; y 3) Junio, Julio y Agosto, con valores de k_1 de $\sim 9 \% \text{ h}^{-1}$ y de k_2 de $\sim 3 \% \text{ h}^{-1}$. Estos resultados muestran la influencia de la variación estacional de la concentración de ozono sobre las tasas de transformación estimadas. Además, el número de horas diurnas con condiciones inestables ($S=2$ y 3) aumenta durante el verano, resultando en valores de k_1 y k_2 mayores. Las tasas de transformación estimadas aplicando las ecuaciones (3.20) y (3.21), son en general consistentes con los resultados obtenidos en otros estudios (Kelly *et al.*, 1986; Kelly, 1987). Los resultados reportados por Kelly (1987) dan valores de tasas de pérdida total de NO_x que varían entre $8 \% \text{ h}^{-1}$ y $18 \% \text{ h}^{-1}$. Asimismo, el valor medio de la tasa de

formación de HNO_3 obtenida en Detroit durante el verano fue $(10 \pm 1.9) \% \text{ h}^{-1}$ (Kelly, 1987).

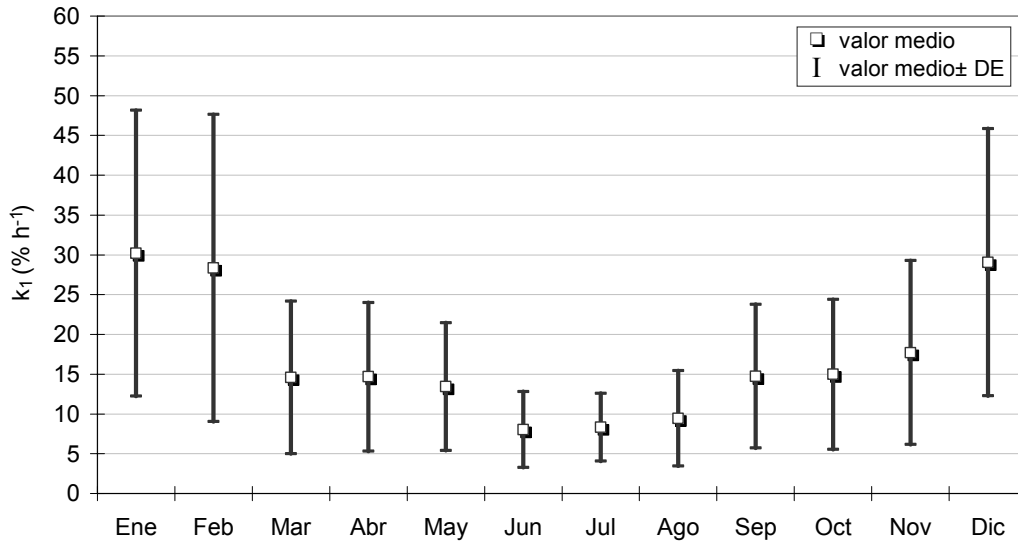


Figura 5.1 Variación mensual de los valores medios de las tasas diurnas de pérdida de NO_2 , k_1 ($\% \text{ h}^{-1}$). (DE: desvío estándar).

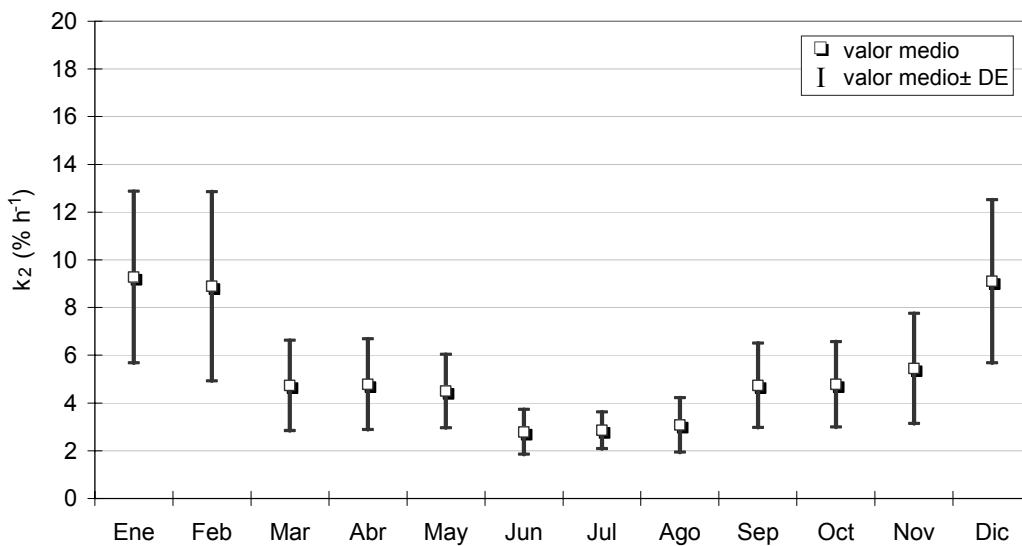


Figura 5.2 Variación mensual de los valores medios de las tasas diurnas de formación de HNO_3 , k_2 ($\% \text{ h}^{-1}$). (DE: desvío estándar).

Por otra parte, las tasas medias de pérdida de NO_2 son alrededor de 3 veces mayores que las tasas de formación de HNO_3 . Esto muestra que una cantidad de NO_2 se transforma a nitratos orgánicos (RNO_3). En la Figura 5.3 se presenta la variación mensual de las diferencias entre k_1 y k_2 (porcentaje de NO_2 que reacciona para dar RNO_3). Se observa que este porcentaje es mayor en meses cálidos y menor en meses fríos. Los valores medios mensuales de k_1-k_2 varían entre $7.1\% \text{ h}^{-1}$ en Agosto y $14.6\% \text{ h}^{-1}$ en Febrero.

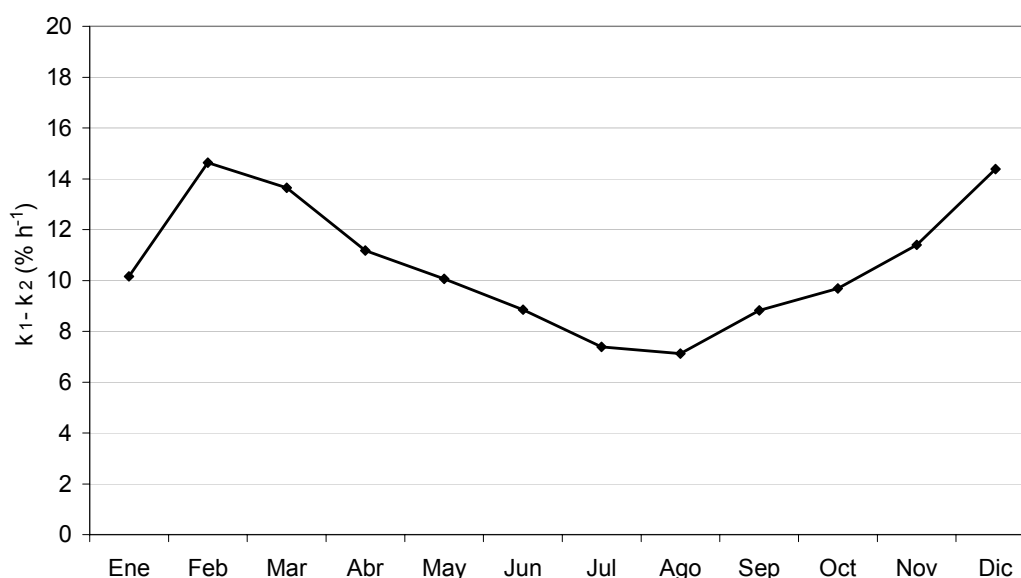


Figura 5.3 Variación mensual de los valores medios de las diferencias de las tasas diurnas de pérdida de NO_2 y formación de HNO_3 , (k_1-k_2) ($\% \text{ h}^{-1}$).

Debido al carácter poco oxidante de la atmósfera de la ciudad de Buenos Aires, se espera que las tasas de formación de nitratos orgánicos en la ciudad sean inferiores a las obtenidas.

-Constante de equilibrio K

En la Figura 5.4 se presenta la distribución de frecuencias relativas de los valores horarios de la constante de equilibrio (K) para la reacción entre el ácido nítrico y el amoníaco (ecuación (3.27)). Estos valores presentan un amplio rango de variación (0.01-592.25 ppb), asociado a los rangos de variación observados en la temperatura del aire (como puede observarse en la Figura 4.24) y en la humedad relativa (ver Figura 4.26). Se observa que el 90% de los valores de K es menor que 70 ppb y sólo el 3% supera los 100 ppb. Esta pequeña fracción de valores de K altos está asociada a valores de temperatura mayores que 30°C y de humedad relativa inferiores a 60% (ver Tabla 3.5).

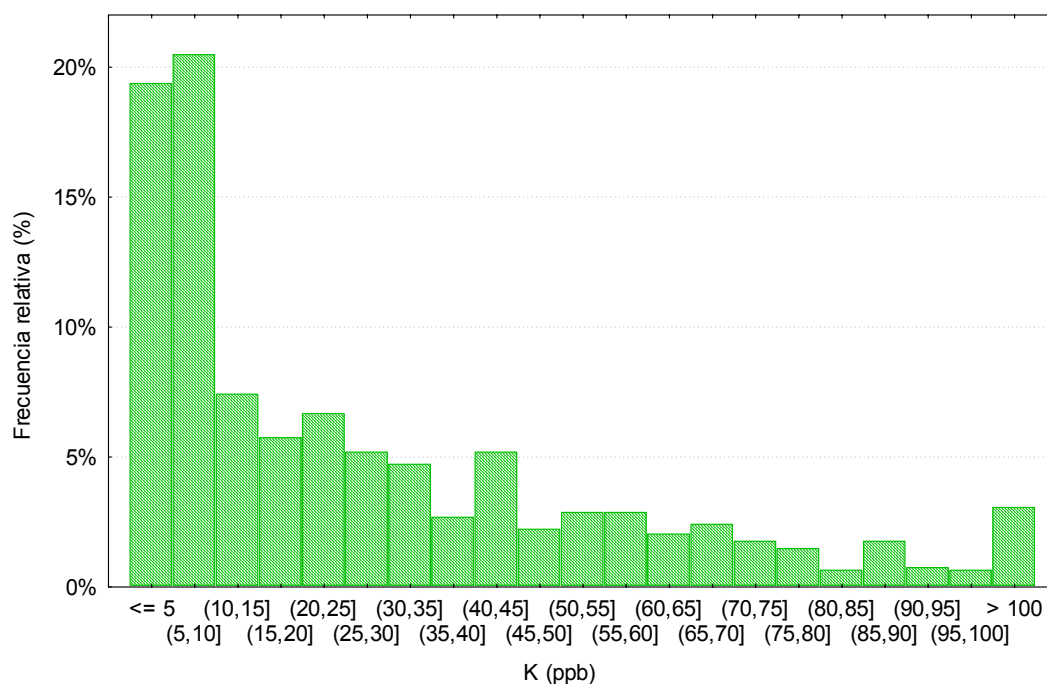


Figura 5.4 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la constante de equilibrio, K (ppb), de la reacción (2.13).

Las Figuras 5.5 y 5.6 presentan las variaciones de los promedios mensuales de la constante de equilibrio (K) y de la fracción de formación de nitrato aerosol (γ) dada por la ecuación (3.28), respectivamente. Los valores medios mensuales de K varían entre 1.0 ppm y 43.8 ppm, siendo mayores en verano y menores en invierno (Figura 5.5). Por el contrario, la variación de la tasa de formación de NO_3^- aerosol (Figura 5.6) presenta los mayores valores en invierno ($86.6\% \text{ h}^{-1}$ en Julio) y menores en verano ($26.8\% \text{ h}^{-1}$ en Enero). En ambas se observa la influencia de la variación mensual de la temperatura del aire (Figura 4.23) sobre esta formación. Como se presentó en la Sección 2.3, la constante de equilibrio de la reacción de formación de nitrato aerosol es más sensible a pequeños cambios de temperatura cuanto mayor es la temperatura del aire. Como resultado, el porcentaje de formación de NO_3^- presenta un mayor desvío estándar en verano que en invierno. Los desvíos estándares de γ varían entre $12.2\% \text{ h}^{-1}$ en Junio y $27.7\% \text{ h}^{-1}$ en Diciembre.

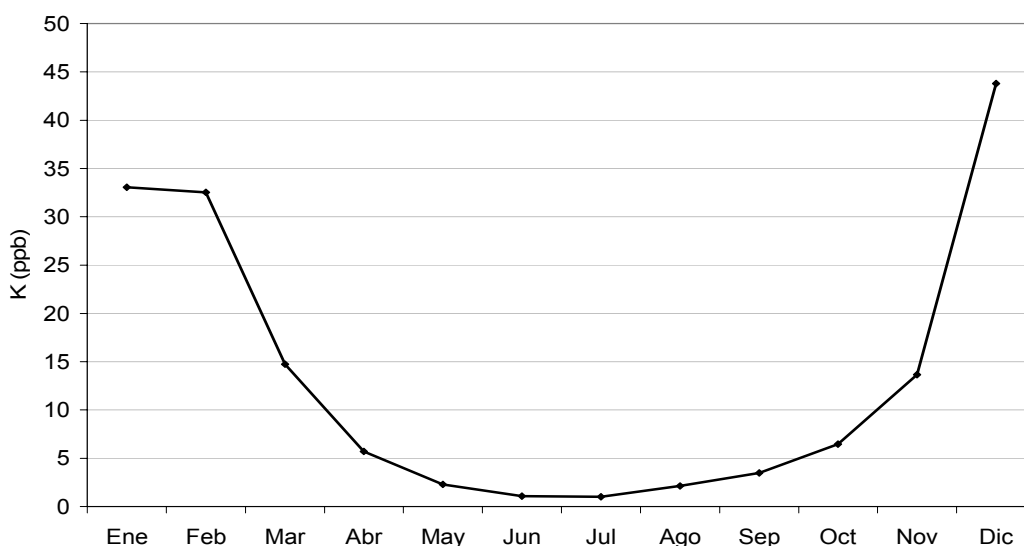


Figura 5.5 Variación mensual de los valores medios de la constante de equilibrio, K (ppb), para la reacción (2.13).

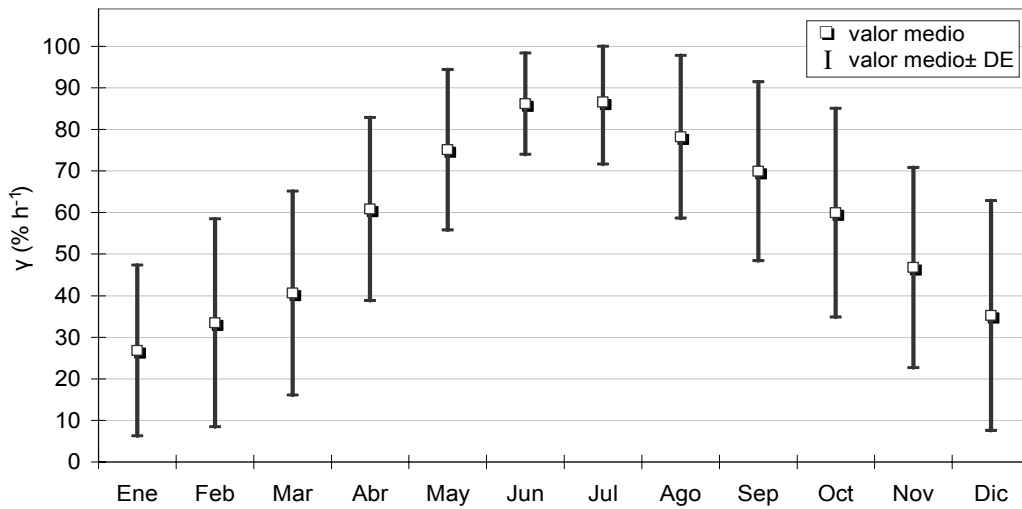


Figura 5.6 Variación mensual de los valores medios de las tasas de formación de NO_3^- aerosol, γ ($\% \text{ h}^{-1}$). (DE: desvío estándar).

5.1.2 Coeficientes de limpieza

De acuerdo con lo descrito en la Sección 2.4, el “lavado” de especies gaseosas ocurre cuando las especies se disuelven en las gotas y por lo tanto puede ser importante en el caso de gases solubles como el HNO_3 . Asimismo, el lavado de aerosoles por la precipitación es uno de los mecanismos más efectivos para remover contaminantes de la atmósfera y ocurre cuando las gotas de lluvia “chocan” o “impactan” con las partículas. Este mecanismo de remoción es muy efectivo para remover aerosoles tales como el NO_3^- . En los cálculos del depósito húmedo, la “efectividad” de la lluvia para remover estas especies está expresada a través del valor del coeficiente de limpieza (ecuación (3.32)). En las Figuras 5.7 y 5.8 se presentan los histogramas de los valores horarios de los coeficientes de

limpieza (Λ) para el HNO_3 y el NO_3^- , respectivamente. Los valores de Λ para el HNO_3 varían entre $0.02\text{-}8.64\text{ h}^{-1}$ (Figura 5.7); mientras que los coeficientes de limpieza para el NO_3^- varían entre $0.04\text{-}14.40\text{ h}^{-1}$ (Figura 5.8). Las formas de las distribuciones de frecuencias de ocurrencia de estos coeficientes son similares dado que ambos dependen de la intensidad de la precipitación.

La Figura 5.9 presenta las variaciones mensuales de los coeficientes de limpieza medios del HNO_3 gaseoso y del NO_3^- aerosol. Estos valores son proporcionales a la intensidad de la precipitación en los casos con viento hacia el río (como se presentó en la Figura 4.43). Para el HNO_3 , el valor medio mensual de Λ varía entre 0.30 h^{-1} y 0.82 h^{-1} y para el NO_3^- varía entre 0.50 h^{-1} y 1.36 h^{-1} , siendo Marzo y Abril los meses de máxima y mínima “remoción” media, respectivamente. En general, los valores de Λ son mayores en los meses de Enero a Marzo, cuando se presentó una intensidad de la precipitación mayor (ver Figura 4.43).

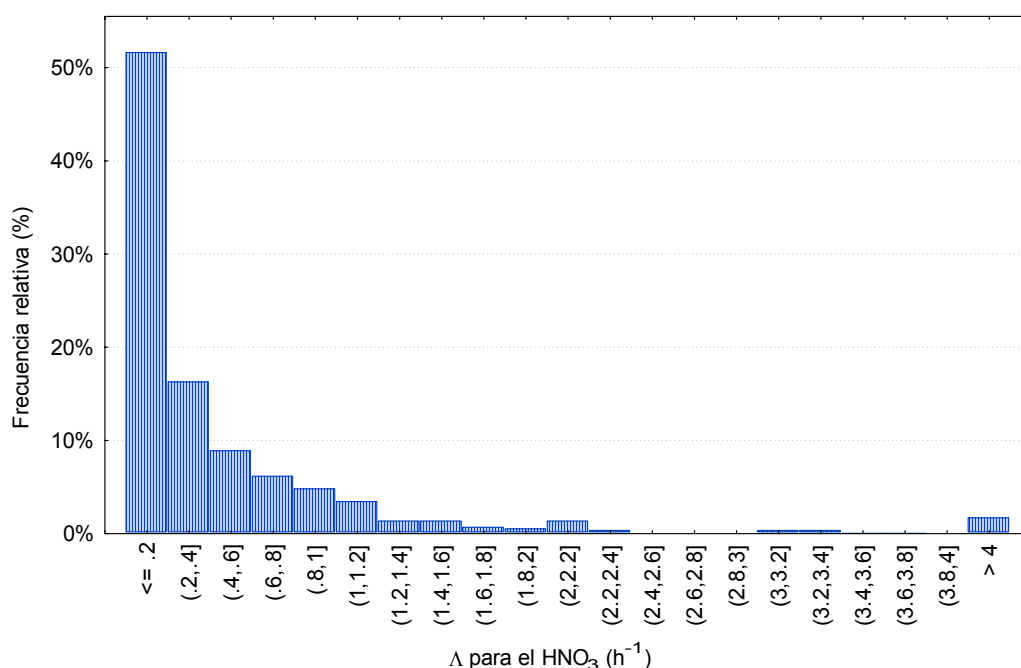


Figura 5.7 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios del coeficiente de limpieza, Λ (h^{-1}), para el HNO_3 .

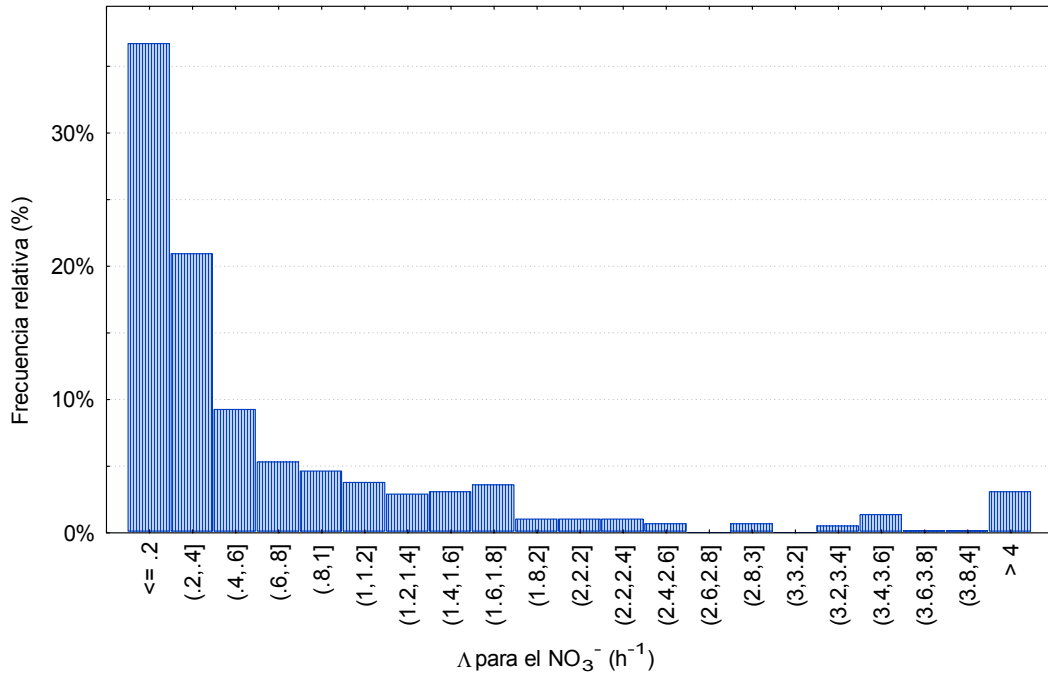


Figura 5.8 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios del coeficiente de limpieza, Λ (h^{-1}), para el NO_3^- .

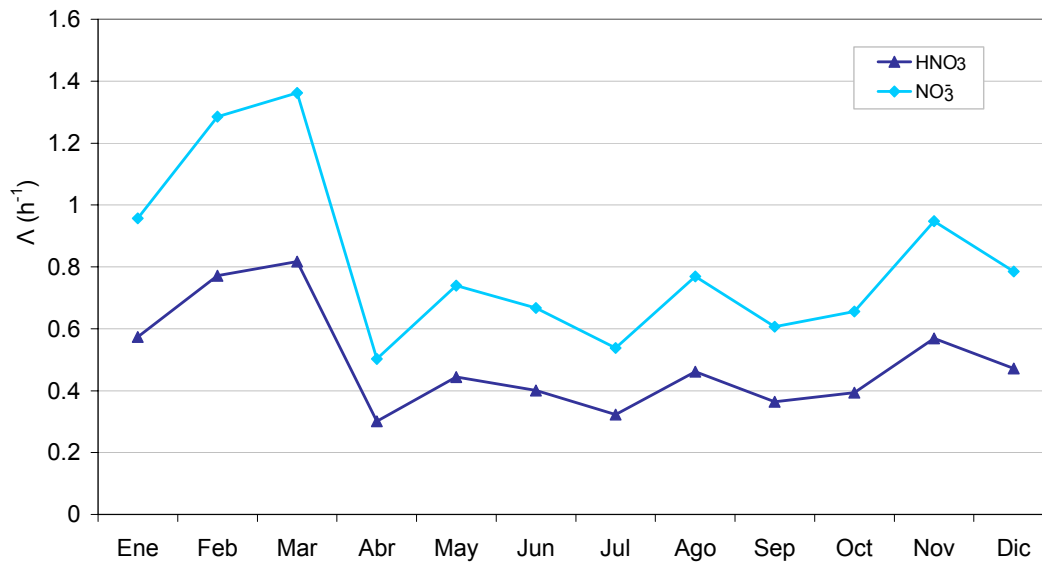


Figura 5.9 Variación mensual de los valores medios de los coeficientes de limpieza, Λ (h^{-1}), para el HNO_3 gaseoso y el NO_3^- aerosol.

5.1.3 Resistencias y velocidades de depósito

- Resistencias

En la Figura 5.10 se presenta la distribución de frecuencias relativas porcentuales de los valores horarios de la resistencia aerodinámica r_a , calculados de acuerdo con la expresión dada por la ecuación (3.37). Los valores horarios de r_a varían entre 0.2 s cm^{-1} y 12.0 s cm^{-1} , siendo más frecuentes (80%) los valores menores que 3.5 s cm^{-1} .

Como se presentó en la Sección 3.2.3, la resistencia de la capa cuasi-laminar para especies gaseosas r_{dg} (ecuación (3.39)) depende de la velocidad de fricción y de la difusividad molecular (v_g) del contaminante a través del número de Schmidt Sc. Considerando los valores de v_g para el NO_2 ($0.1656 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y para el HNO_3 ($0.1628 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), los valores horarios de r_{dg} para estas especies difieren en el segundo decimal. En la Figura 5.11 se incluye la distribución de frecuencias relativas de los valores horarios de las resistencias de la capa cuasi-laminar al depósito de NO_2 y HNO_3 gaseosos. En la Figura 5.12 se presenta la distribución de frecuencias relativas de los valores horarios de r_{dp} (ecuación (3.42)) para el aerosol NO_3^- , obtenidos realizando el promedio pesado de los valores de esta resistencia calculados para cada intervalo de tamaños de partículas de la distribución del NO_3^- . Las formas de las distribuciones presentadas en las Figuras 5.11 y 5.12 son similares, con mayores frecuencias en los valores más bajos y menor frecuencia de valores altos. Los rangos de valores de esta resistencia para el NO_2 , el HNO_3 gaseoso y el NO_3^- aerosol son $0.1\text{-}1.8 \text{ s cm}^{-1}$, $0.1\text{-}1.7 \text{ s cm}^{-1}$ y $0.02\text{-}3.5 \text{ s cm}^{-1}$, respectivamente.

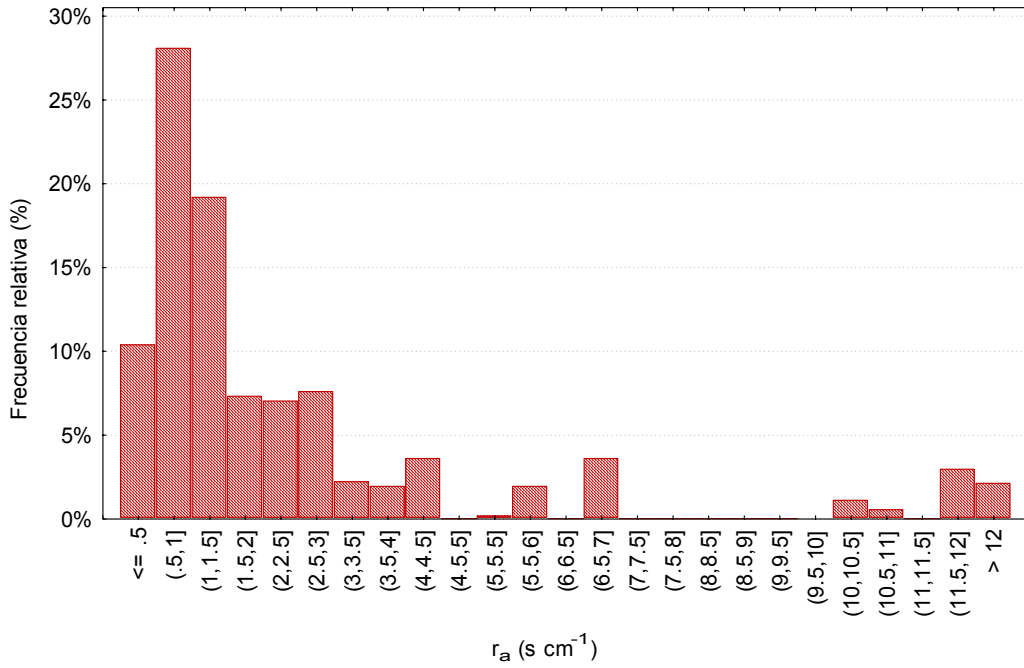


Figura 5.10 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la resistencia aerodinámica, r_a ($s\ cm^{-1}$).

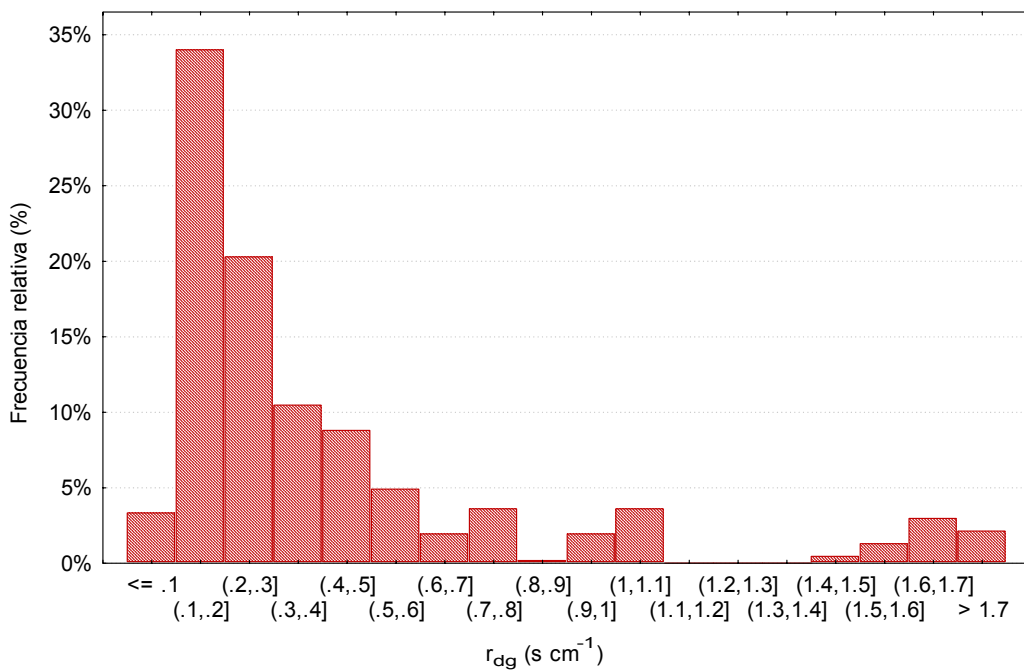


Figura 5.11 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la resistencia de la capa cuasi-laminar, r_{dg} ($s\ cm^{-1}$), para el NO_2 y el HNO_3 gaseosos.

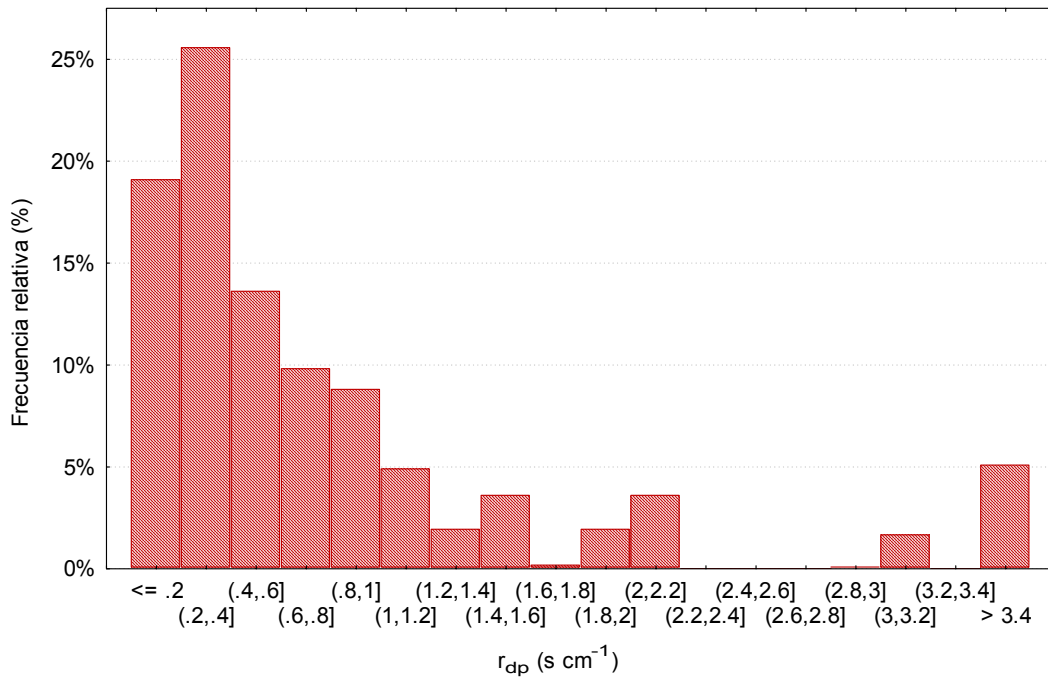


Figura 5.12 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la resistencia de la capa cuasi-laminar, r_{dp} ($s\ cm^{-1}$), para el NO_3^- aerosol.

Las Figuras 5.13 y 5.14 muestran las distribuciones de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la resistencia de la superficie acuática (r_w) al depósito de NO_2 y HNO_3 gaseoso, calculados de acuerdo con la ecuación (3.41). Dado que el cálculo de r_w para cada una de estas especies es el mismo y sólo difiere en la constante de la Ley de Henry (H), las distribuciones de los valores de r_w son similares y están desplazadas una respecto de la otra, de acuerdo con los valores de dicha constante para cada compuesto. La gran diferencia en la solubilidad de ambas especies hace que la resistencia de la superficie acuática al depósito de NO_2 sea considerablemente mayor que al depósito de HNO_3 gaseoso. Los valores de r_w estimados para el dióxido de nitrógeno se encuentran en el rango entre $9.0\text{-}274.3\ s\ cm^{-1}$; mientras que los valores de r_w para el ácido nítrico varían entre $2.0E\text{-}07\ s\ cm^{-1}$ y $6.3E\text{-}06\ s\ cm^{-1}$.

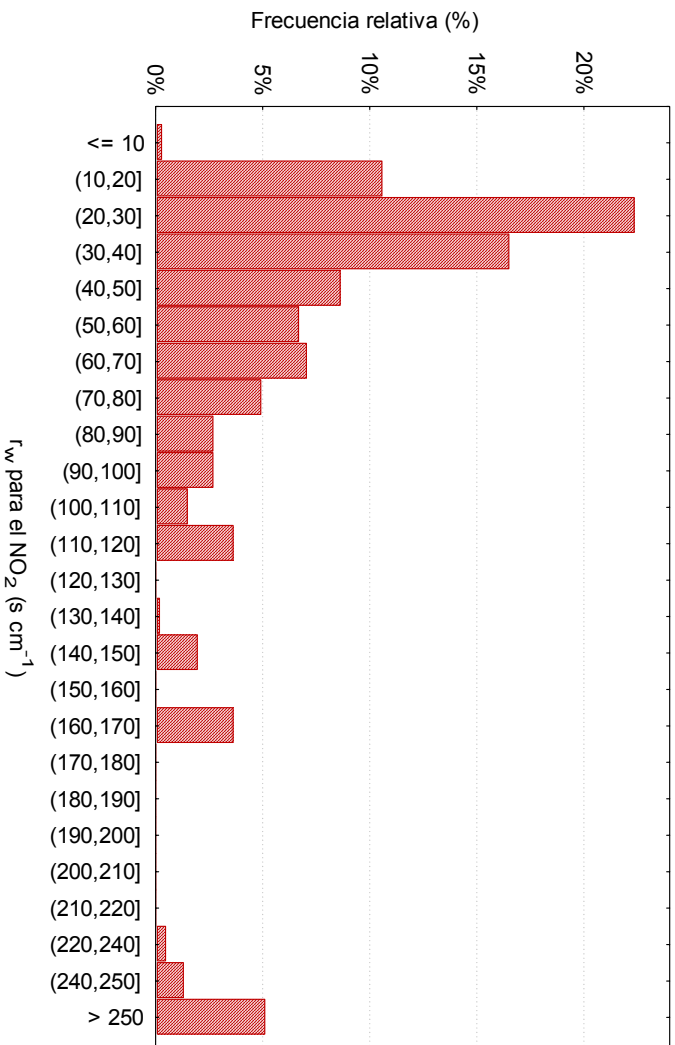


Figura 5.13 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la resistencia de la superficie de agua, r_w (s cm^{-1}), para el NO_2 .

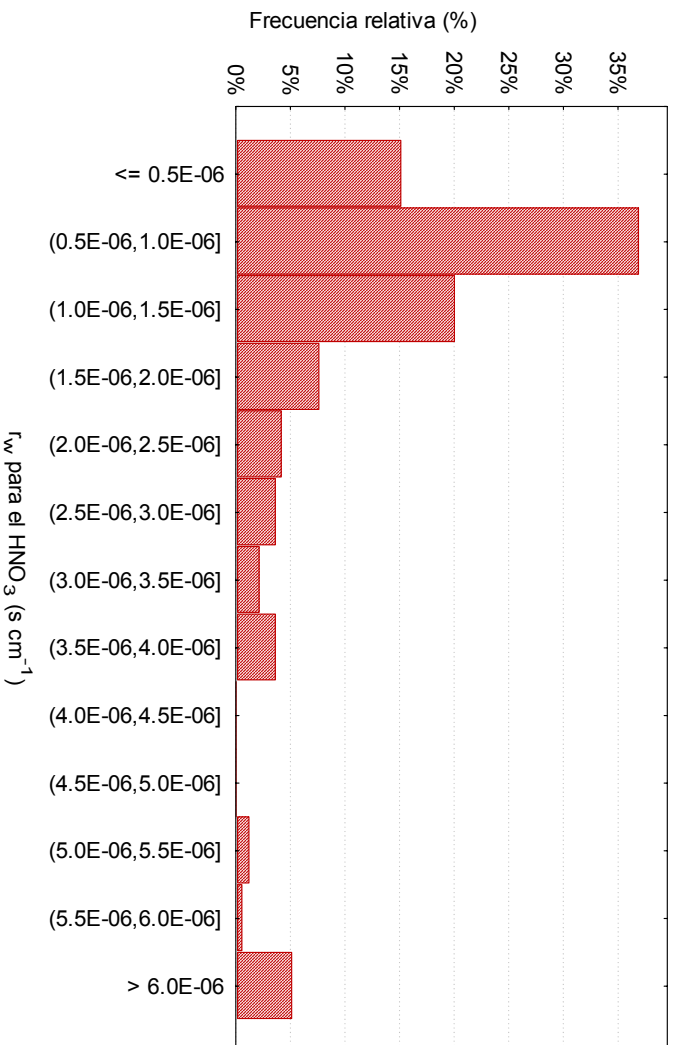


Figura 5.14 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la resistencia de la superficie de agua r_w (s cm^{-1}), para el HNO_3 .

Para analizar los procesos dominantes en el depósito seco de cada especie, se presentan las variaciones mensuales de los valores medios de las distintas resistencias al depósito de gases para el NO_2 (Figura 5.15) y para el HNO_3 (Figura 5.16). Cabe mencionar que los valores medios mensuales de la resistencia aerodinámica (r_a) (que varían entre 2.0 s cm^{-1} y 2.8 s cm^{-1}) son similares en ambos casos pues r_a no depende de la especie. La variación mensual de estos valores responde principalmente a la variación mensual de la velocidad media del viento. Asimismo, se observa que los mecanismos dominantes en el depósito seco de NO_2 y HNO_3 son diferentes. La transferencia de NO_2 desde la atmósfera hacia la superficie de agua está controlada por la resistencia de la superficie acuática (r_w), cuyos valores medios mensuales varían entre 57.2 s cm^{-1} y 74.8 s cm^{-1} (Figura 5.15). En cambio, el depósito del ácido nítrico sobre la superficie de agua está dominado por la resistencia aerodinámica (Figura 5.16). Estos resultados son consistentes con la evidencia de que la transferencia de NO_2 desde la atmósfera hacia la superficie de agua está principalmente controlada por la fase acuosa (Liss y Slinn, 1983); mientras que la transferencia de HNO_3 , debido a su alta solubilidad, está principalmente determinada por las condiciones atmosféricas (Wesely, 1989; Wesely y Hicks, 2000; Pryor y Sørensen, 2002).

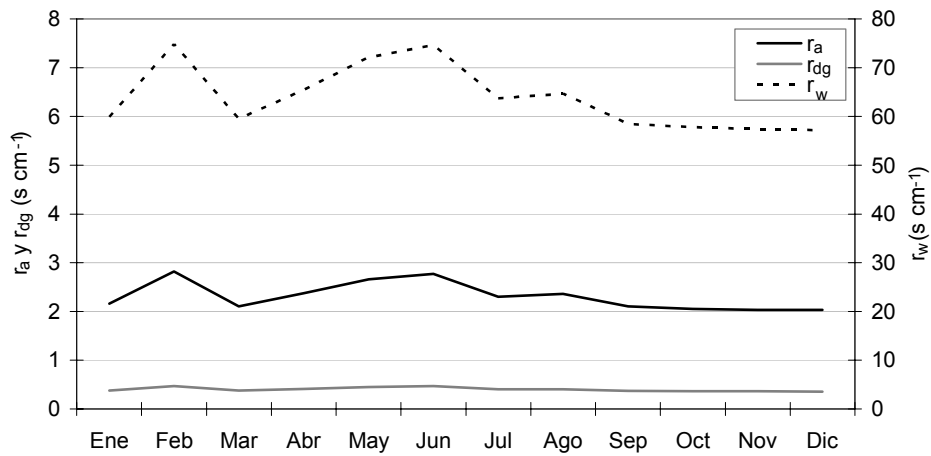


Figura 5.15 Variación mensual de los valores medios de las resistencias r_a , r_{dg} y r_w ($s\ cm^{-1}$) para el NO_2 .

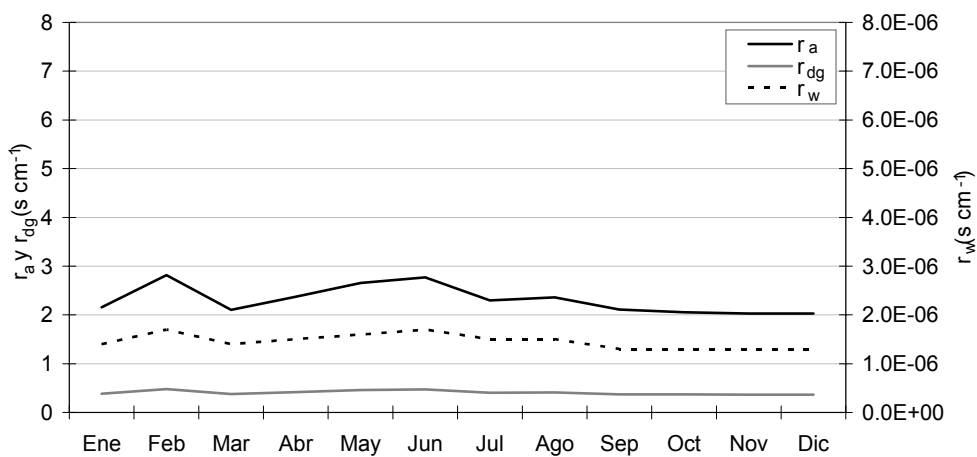


Figura 5.16 Variación mensual de los valores medios de las resistencias r_a , r_{dg} y r_w ($s\ cm^{-1}$) para el HNO_3 gaseoso.

Por otra parte, de acuerdo con la Ley de Stokes, la velocidad de sedimentación gravitacional (v_s), depende solamente del tamaño (d_p) y densidad (ρ_p) de las partículas y por lo tanto no varía temporalmente. El valor medio de v_s (obtenido realizando el promedio pesado de los valores de v_s para cada intervalo

de la distribución de tamaños de aerosol calculados mediante la ecuación (3.44), de acuerdo a la fracción de masa de NO_3^- aerosol dada por la expresión (3.50)) es 0.19 cm s^{-1} . En la Figura 5.17 se presentan las variaciones mensuales de las resistencias para el nitrato aerosol. Los valores medios mensuales de la resistencia de la capa cuasi-laminar para el NO_3^- aerosol (r_{dp}) varían entre $0.68\text{-}0.92 \text{ s cm}^{-1}$. De esta forma, los valores medios mensuales de r_a superan a los de r_{dp} en todos los meses, mostrando que también en el caso del NO_3^- aerosol, el depósito seco está controlado por los procesos turbulentos que ocurren en la capa de superficie atmosférica.

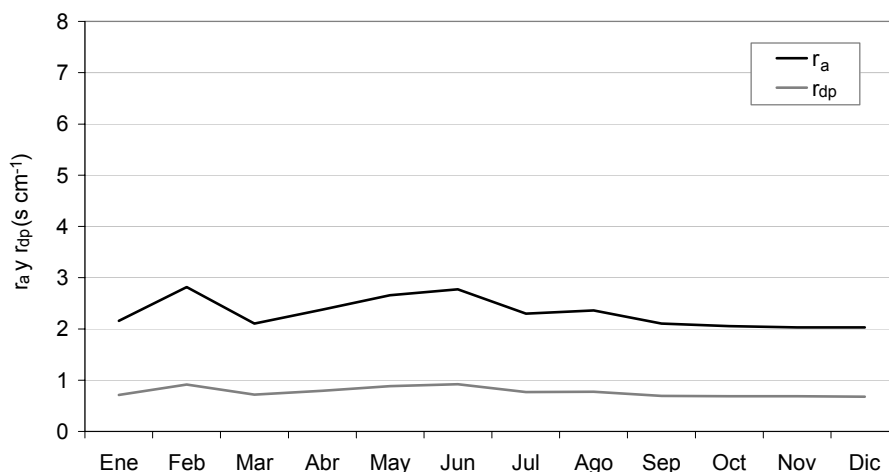


Figura 5.17 Variación mensual de los valores medios de las resistencias r_a y r_{dp} (s cm^{-1}) para el NO_3^- aerosol.

- Velocidades de depósito

En las Figuras 5.18 y 5.19 se presentan las distribuciones de frecuencias relativas porcentuales de los valores horarios de las velocidades de depósito (v_{dg}) para el NO_2 y el HNO_3 gaseoso, respectivamente; mientras que la

correspondiente a los valores de velocidad de depósito (v_{dp}) para el NO_3^- aerosol se presenta en la Figura 5.20. Los valores estimados de las velocidades de depósito varían entre: 0.004-0.11 cm s^{-1} para el NO_2 , 0.07-3.97 cm s^{-1} para el HNO_3 y 0.24-4.81 cm s^{-1} para el NO_3^- . Se observa que el 95% de los valores de v_{dg} de NO_2 son menores que 0.06 cm s^{-1} , el 90% de los valores de v_{dg} para el HNO_3 son $< 1.5 \text{ cm s}^{-1}$ y el 93% de los valores de v_{dp} para el NO_3^- son $< 2 \text{ cm s}^{-1}$. Los valores medios de las velocidades de depósito son: 0.027 cm s^{-1} para el NO_2 , 0.79 cm s^{-1} para el HNO_3 y 0.93 cm s^{-1} para el NO_3^- aerosol.

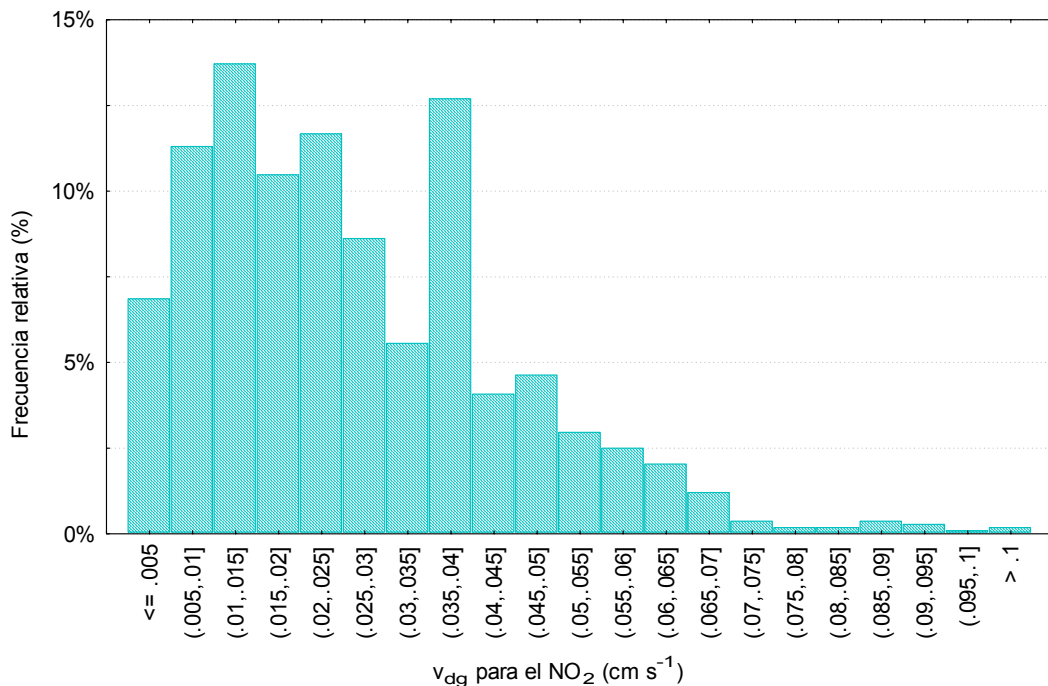


Figura 5.18 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la velocidad de depósito seco, v_{dg} (cm s^{-1}), para el NO_2 .

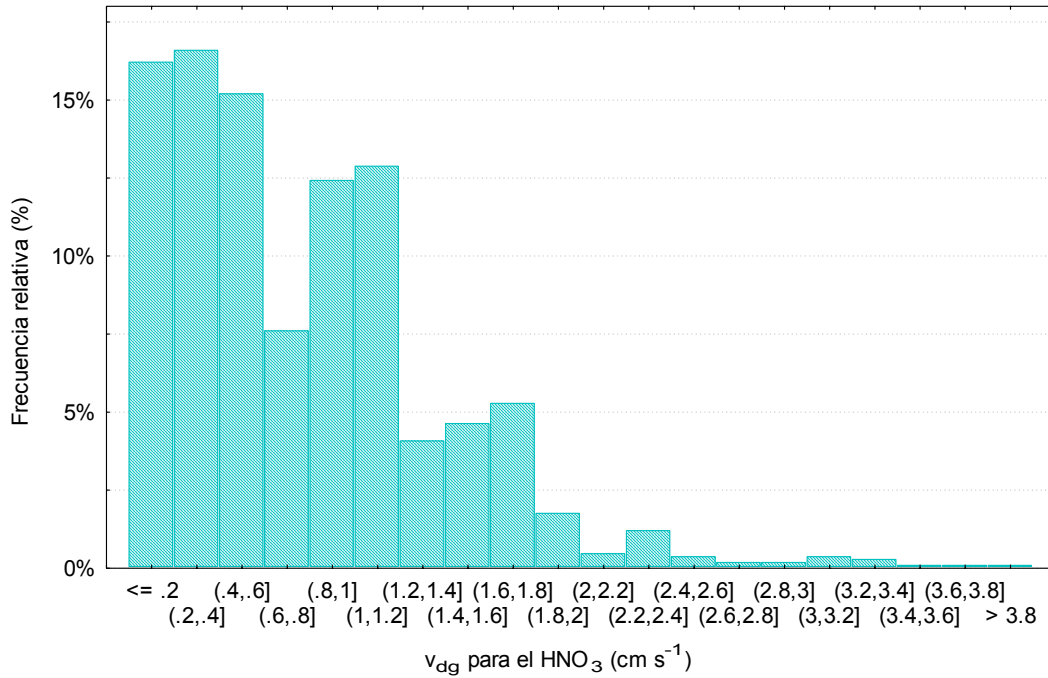


Figura 5.19 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la velocidad de depósito seco, v_{dg} (cm s^{-1}), para el HNO_3 gaseoso.

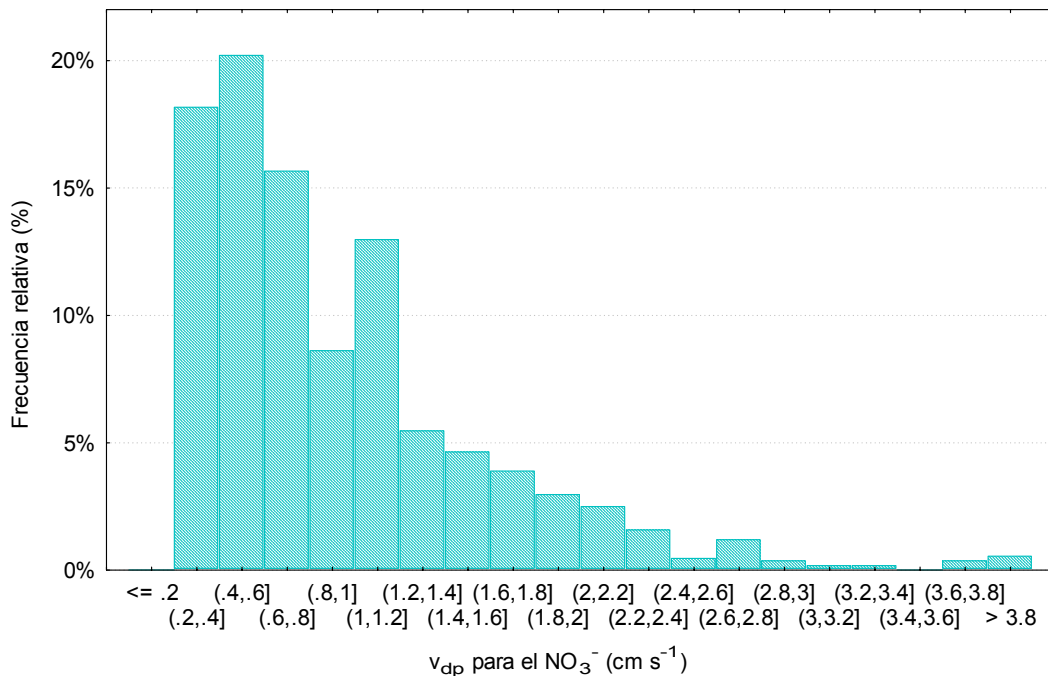


Figura 5.20 Distribución de frecuencias relativas (%) de los valores horarios de la velocidad de depósito seco, v_{dp} (cm s^{-1}), para el NO_3^- aerosol.

Por otra parte, en la Figura 5.21 se presenta la variación mensual de las velocidades de depósito de las tres especies consideradas: NO_2 , HNO_3 y NO_3^- . Los valores medios mensuales de las velocidades de depósito de estas especies varían entre $0.02\text{-}0.03\text{ cm s}^{-1}$ para el NO_2 , $0.66\text{-}0.90\text{ cm s}^{-1}$ para el HNO_3 gaseoso y $0.80\text{-}1.04\text{ cm s}^{-1}$ para el NO_3^- aerosol. En todos los casos, los menores valores de v_d se presentan en Junio y los mayores en Septiembre. De acuerdo con lo presentado en la Sección 2.4.2, los valores de v_{dg} reportados en la literatura para el NO_2 son $<0.25\text{ cm s}^{-1}$; mientras que para el HNO_3 varían entre $0.3\text{-}1.85\text{ cm s}^{-1}$ (ver Tabla 2.4). Por lo tanto, los valores de v_{dg} estimados son consistentes con los citados en la literatura para estas especies.

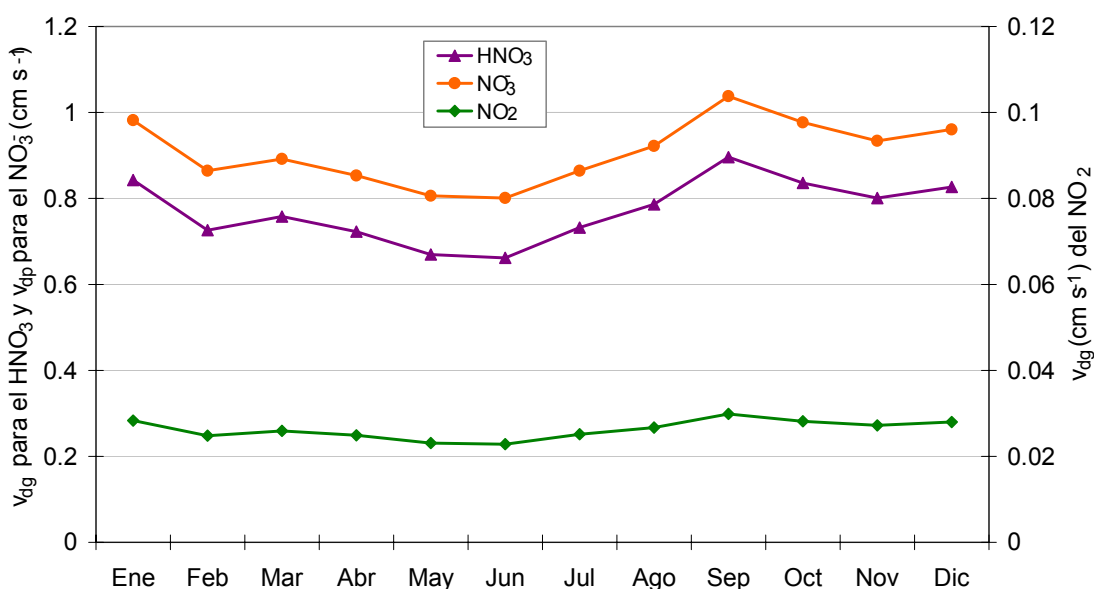


Figura 5.21 Variación mensual de los valores medios de las velocidades de depósito seco, v_d (cm s^{-1}), para el NO_2 y HNO_3 gaseosos y el NO_3^- aerosol.

Gao (2002), estimó la velocidad de depósito para el NO_3^- en aerosol medido en la Bahía de Barneгат durante 1999-2001, aplicando el modelo de Slinn

y Slinn (1980). Los valores de la velocidad de depósito obtenidos realizando el promedio pesado de los valores de v_{dp} para la distribución de tamaños obtenida, estuvieron en el rango $(0.34 \pm 0.17) \text{ cm s}^{-1}$. Asimismo, Imboden *et al.* (2003) sugieren valores de velocidad de depósito del nitrato aerosol de 0.2 cm s^{-1} para estimar flujos de depósito seco de esta especie. Clark y Kremer (2005), aplicaron el modelo de Slinn y Slinn (1980) en la Bahía de Waquoit, EE.UU. para estimar valores de v_{dp} para el nitrato en función de la intensidad del viento. Estos autores obtuvieron valores de velocidad de depósito para el NO_3^- aerosol en el rango $0.05\text{-}2 \text{ cm s}^{-1}$, con un valor medio de 0.5 cm s^{-1} . En un estudio reciente, Zhang y Chen (2007) midieron concentraciones de nitrógeno en aerosol (NO_3^- y NH_4^+) y sus flujos de depósito seco, en un sitio costero del Mar de China entre Mayo-Junio de 2006. Aplicando el método gradiente (presentado en la Sección 2.2) obtuvieron valores de velocidad de depósito para el nitrato aerosol en el rango $0.5\text{-}2.5 \text{ cm s}^{-1}$. Por lo tanto, los valores de v_{dp} obtenidos para el NO_3^- aerosol aplicando el método de las resistencias son consistentes con los valores publicados en la literatura.

5.2. Depósito de nitrógeno inorgánico atmosférico sobre aguas del Río de la Plata

5.2.1 Depósito mensual de N atmosférico

- Depósito seco de N-NO₂

En la Figura 5.22 se presenta la variación mensual de los valores medios, mínimo y máximo (1999-2001) de depósito seco de dióxido de nitrógeno (expresado como N-NO₂) total en la superficie de 2339 km² de río. Se observan

mayores valores medios en el periodo Mayo-Agosto y menores en Enero y Febrero. El depósito mensual medio varía entre 1148-4153 kg-N ($2339 \text{ km}^2 \text{ mes}^{-1}$), siendo mínimo en Febrero y máximo en Julio. Esta variación mensual se debe principalmente a las variaciones mensuales del número medio de horas con viento hacia el río (como se presentó en la Figura 4.22) y de la tasa media de pérdida de NO_2 por oxidación fotoquímica (presentada en la Figura 5.1).

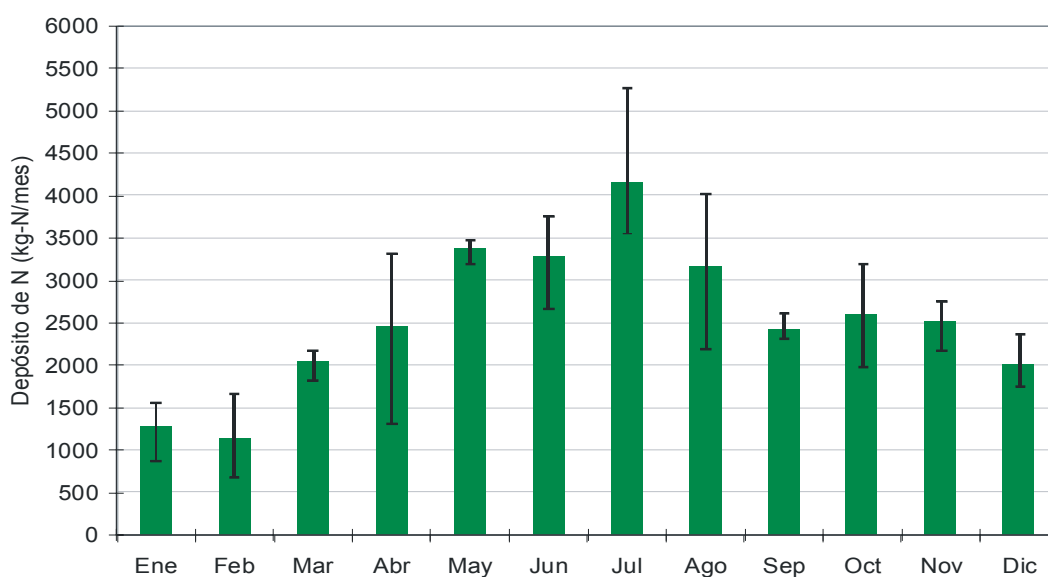


Figura 5.22 Variación mensual del depósito seco de N-NO_2 (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata. La barra indica los valores mínimos y máximos, debidos a la variación interanual.

Por otra parte, en la Figura 5.22 se observa que, para el periodo analizado, la variación interanual del depósito mensual seco de N-NO_2 es importante en algunos meses. Los meses que presentan menor variación entre los años 1999 y 2001, son Marzo, Mayo y Septiembre. Relativo a los depósitos mensuales medios, estas variaciones son del 18%, 8% y 12%, respectivamente. En cambio, en Abril y Agosto las variaciones interanuales del depósito de esta especie en

relación a los valores medios son del 81% y 58%, respectivamente. Los principales factores que controlan el depósito en estos meses son distintos. En Abril, la gran diferencia observada se debe fundamentalmente a la variación interanual de la tasa media mensual de pérdida de NO_2 , cuya mayor diferencia se presentó entre los años 1999 y 2000 (en 2000 fue 59% mayor que en 1999). En Agosto, la notable variación del depósito seco de N-NO_2 se produjo como consecuencia de la variación interanual del número de horas con viento hacia el río (en el año 2000 fue 56% mayor que en 2001).

- Depósito húmedo de N-HNO_3

La variación mensual del depósito medio húmedo de ácido nítrico gaseoso (N-HNO_3) se presenta en la Figura 5.23. En la misma se indican los valores mínimos y máximos del depósito mensual, debidos a la variación interanual. Se observa que los valores medios de depósito húmedo de esta especie varían considerablemente entre $25\text{-}588 \text{ kg-N (}2339\text{km}^2\text{mes)}^{-1}$. Esta marcada variación, con mayores valores en los meses cálidos y valores considerablemente menores en los meses fríos, está controlada principalmente por la variación mensual de la tasa media de formación de HNO_3 gaseoso (k_2) (Figura 5.2), de la tasa media de formación de NO_3^- aerosol (γ) (Figura 5.6) y del coeficiente medio de limpieza (Λ) para el HNO_3 (Figura 5.9).

Entre meses de una misma estación, donde las tasas medias de formación de HNO_3 son similares, la variación mensual del depósito húmedo de N-HNO_3 surge como consecuencia de la variación de la precipitación mensual (como se presentó en la Figura 4.27), del número de horas con viento hacia el río y lluvia

y/o de la intensidad media de la precipitación cuando el viento se dirige hacia el río (presentada en la Figura 4.43), Por ejemplo, Diciembre y Febrero tienen valores medios de k_2 y γ similares y, sin embargo, el depósito húmedo de N-HNO_3 en Febrero es 88% mayor que en Diciembre. Esto se debe a que en el periodo considerado (1999-2001), durante las horas con viento hacia el río, tanto la intensidad media de la precipitación (ver Figura 4.43) como la precipitación mensual media (Figura 4.27) son mayores (1.6 y 2.5 veces, respectivamente) en Febrero que en Diciembre. De la misma forma, el depósito húmedo de N-HNO_3 en Marzo es notablemente mayor que en el resto de los meses de otoño, como resultado del mayor coeficiente medio de limpieza para el HNO_3 durante este mes (ver Figura 5.9).

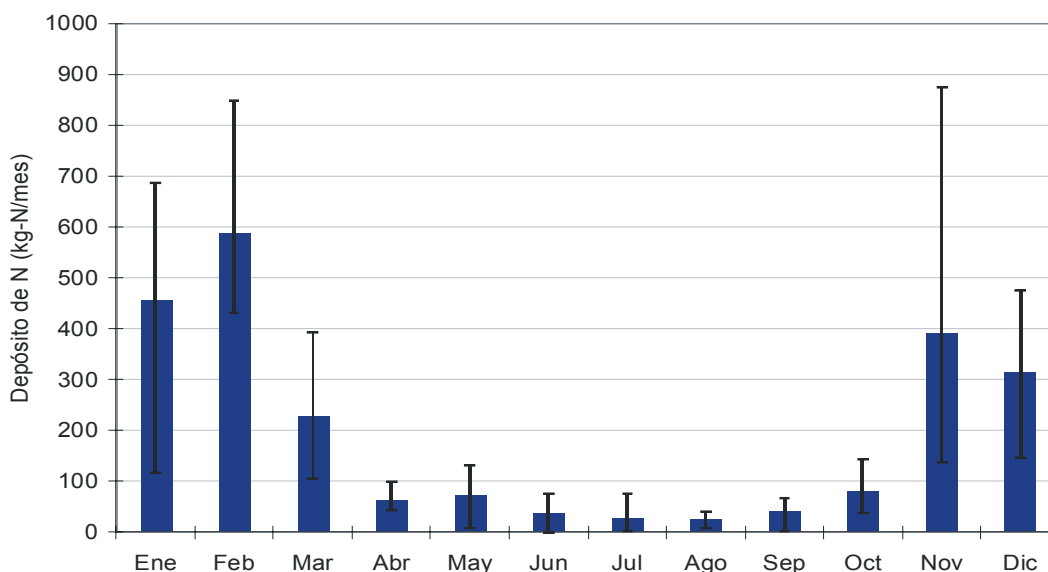


Figura 5.23 Variación mensual del depósito húmedo de N-HNO_3 (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata. La barra indica los valores mínimos y máximos, debidos a la variación interanual.

Asimismo, en la Figura 5.23 se observa que la variación interanual del depósito mensual húmedo del N-HNO_3 es significativa en todos los meses. Los

rangos de variación interanual varían respecto de los valores medios mensuales, entre el 71% en Febrero y el 278% en Julio. Aunque las mayores variaciones interanuales relativas se presentan en Mayo-Julio, la mayor variación absoluta ocurre en los periodos Enero-Marzo y Noviembre-Diciembre, cuando los depósitos mensuales resultaron mayores. Debido a que el depósito húmedo ocurre más esporádicamente que el seco y a que es muy sensible a la intensidad de la precipitación, gran parte del depósito húmedo en un dado mes puede resultar de los depósitos ocurridos en pocas horas con condiciones muy favorables para el depósito húmedo. Por lo tanto, los factores dominantes en la variación interanual del depósito húmedo pueden no siempre ser evidentes. Por ejemplo, en Enero, Marzo, Noviembre y Diciembre, la mayor variación interanual de este depósito parece deberse en gran parte a la variación del número de horas con viento hacia el río y precipitación (en estos meses, la relación entre el número de estos eventos en los años de mayor y menor depósito es 2.2, 1.7, 1.8 y 3, respectivamente). En Enero y Noviembre, también influye la variación interanual del coeficiente medio de limpieza para el HNO_3 (la relación entre el valor de Λ en los años de mayor y menor depósito es 1.3 y 1.2, respectivamente).

- Depósito seco de N- HNO_3

El depósito seco mensual medio (1999-2001) de N- HNO_3 (Figura 5.24) presenta una marcada variación estacional, con mayores valores en verano como consecuencia de la mayor actividad fotoquímica durante los meses cálidos. Por otra parte, a pesar de que las tasas medias de formación de HNO_3 gaseoso son generalmente bajas (ver Figura 5.2), su alta solubilidad hace que el depósito seco

medio de N-HNO_3 sobre la superficie acuática sea comparable al de N-NO_2 , variando entre $369 \text{ kg-N (2339 km}^2\text{mes)}^{-1}$ en Junio y $3119 \text{ kg-N (2339km}^2\text{mes)}^{-1}$ en Diciembre.

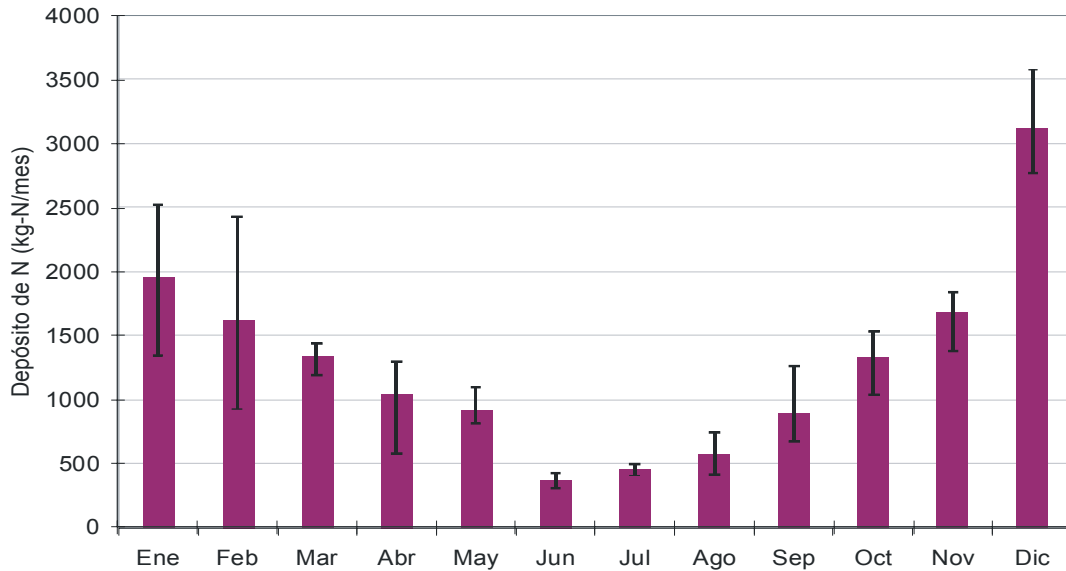


Figura 5.24 Variación mensual del depósito seco de N-HNO_3 (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata. La barra indica los valores mínimos y máximos, debidos a la variación interanual.

En general, la variación mensual del depósito seco medio de N-HNO_3 en los meses de otoño e invierno es similar a la observada en la velocidad de depósito seco (v_{dg}) media (ver Figura 5.21). Sin embargo, esto no sucede en los meses de verano y primavera. Por ejemplo, Septiembre presenta el mayor valor medio de v_{dg} entre los meses de primavera, pero el menor valor de depósito seco debido a que este mes presenta la menor frecuencia media de vientos hacia el río (ver Figura 4.22). Asimismo, el depósito seco medio de N-HNO_3 obtenido en Diciembre es particularmente alto en relación al depósito en otros meses del verano. Esto se debe a que el número medio de horas diurnas con viento hacia el

río (mayor intensidad de emisión de NO_x , mayor tasa de formación de HNO_3 y menor tasa de formación de NO_3^-) en el mes de Diciembre es 48% mayor que en Enero y 44% mayor que en Febrero (Figura 4.22). Además, el depósito húmedo medio de N-HNO_3 es bastante menor en Diciembre que en Enero y Febrero (Figura 5.23), lo cual también puede contribuir a estas diferencias de depósito entre los meses de verano.

Por otra parte, en la Figura 5.24 se observa que Marzo y Julio presentan la menor (18%) variación interanual del depósito seco de N-HNO_3 ; mientras que en Enero, Febrero y Abril esta variación es considerable (entre 60-92%, respecto de los depósitos mensuales medios). La gran variación interanual observada en estos meses parece deberse principalmente a la variación interanual del número de horas diurnas con viento hacia el río (la relación entre el número de horas diurnas en los años de mayor y menor depósito son para estos meses 2.1, 1.7 y 1.2, respectivamente). En Enero y Febrero, la variación interanual del depósito seco de N-HNO_3 también puede verse afectada por la variación de la tasa media de formación de ácido nítrico gaseoso (estos valores son 20% y 10% mayores en los meses de mayor depósito, respectivamente). En Abril, también contribuye la velocidad media de depósito seco para el HNO_3 , cuya relación entre los años de mayor y menor depósito es del 13%.

- Depósito húmedo de N-NO_3^-

La variación mensual del depósito húmedo medio de nitrato aerosol (N-NO_3^-) se presenta en la Figura 5.25. Los valores medios del depósito mensual de esta especie varían entre 233-1153 $\text{kg-N (2339 km}^2 \text{ mes)}^{-1}$ y no presentan un

patrón de comportamiento claro. Como se presentó en la Figura 5.6, las mayores tasas medias de formación de NO_3^- aerosol se presentan en los meses de invierno. Sin embargo, el ácido nítrico disponible para formar nitrato aerosol, se forma mayormente en verano (ver Figura 5.2). De esta forma, la tasa media de “formación neta” de NO_3^- aerosol (dada por el producto de k_2 y γ) no presenta mayores valores en determinadas estaciones, sino que varía uniformemente entre 1.9-3.4 % h^{-1} . Esto podría explicar el hecho de que no se observen valores de depósito húmedo medio de N-NO_3^- particularmente altos en determinadas estaciones del año.

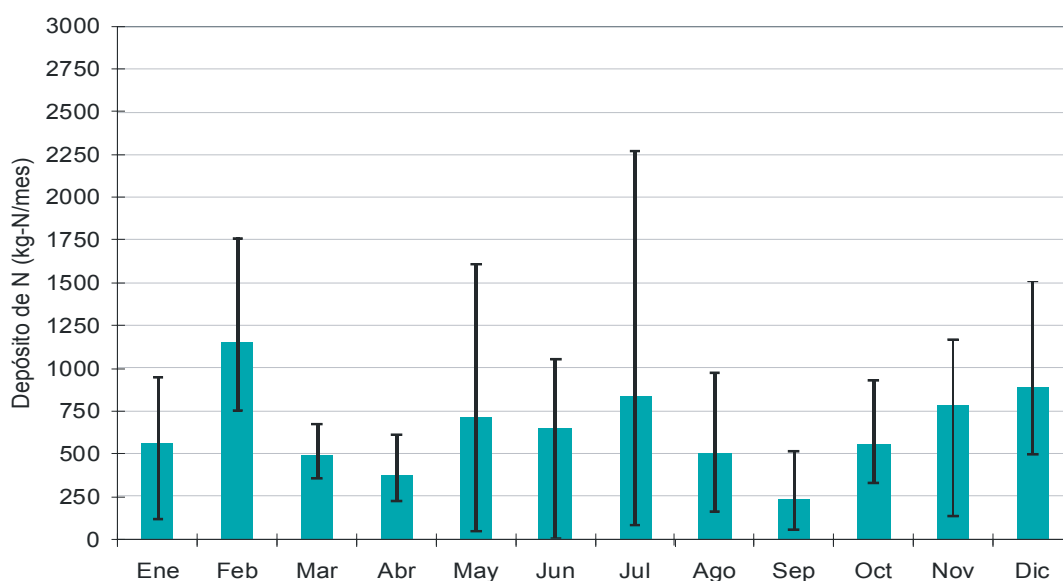


Figura 5.25 Variación mensual del depósito húmedo de N-NO_3^- (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata. La barra indica los valores mínimos y máximos, debidos a la variación interanual.

Asimismo, al igual que el depósito húmedo de N-HNO_3 (Figura 5.23), el depósito húmedo de N-NO_3^- presenta una gran variación interanual del depósito mensual. En relación a los valores medios, el depósito mensual varía entre los años 1999-2001, entre el 65-262%. Los meses que presentan mayor (>200%)

variación interanual del depósito húmedo de N-NO_3^- son Mayo y Julio. También son meses en los cuales el depósito húmedo de esta especie puede ser considerable. En Mayo y Julio, los mayores valores de depósito superan a los menores en 31 y 26 veces, respectivamente. Estas diferencias responden principalmente a las variaciones interanuales del número mensual de horas con viento hacia el río y precipitación y del coeficiente de limpieza (Λ) medio para el NO_3^- . En Mayo, el número de horas con viento hacia el río y precipitación en el año de mayor depósito es 8.2 veces el del año de menor depósito; mientras que en Julio el cociente es de 1.2. Las relaciones entre los valores medios mensuales de Λ para el NO_3^- entre los años de mayor y menor depósito mensual son 1.4 para el mes de Mayo y 3.6 en Julio.

- *Depósito seco de N-NO_3^-*

En la Figura 5.26 se presenta la variación mensual del depósito seco medio (1999-2001) de N-NO_3^- . Se observan mayores valores en el periodo Mayo-Septiembre y menores en Enero-Marzo. El depósito seco medio de nitrato aerosol varía entre $402 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ mes)}^{-1}$ en Enero y $2202 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ mes)}^{-1}$ en Julio y su variación parece deberse principalmente a la variación mensual del número de horas con viento hacia el río (como se observa en la Figura 4.22).

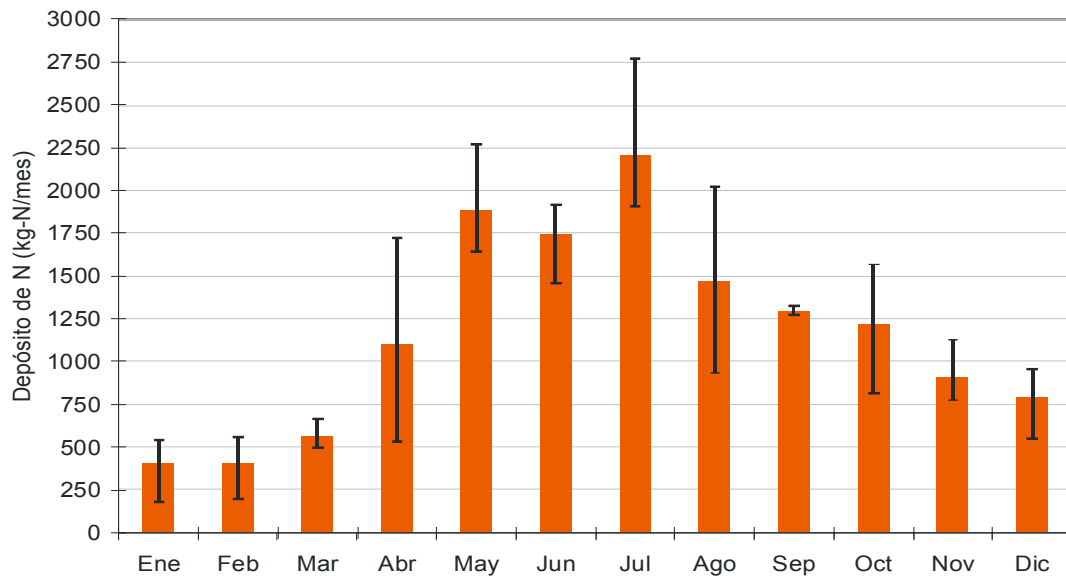


Figura 5.26 Variación mensual del depósito seco de N-NO_3^- (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata. La barra indica los valores mínimos y máximos, debidos a la variación interanual.

Por otra parte, al igual que los depósitos secos de N-NO_2 y N-HNO_3 , el depósito seco de N-NO_3^- presenta una variación interanual pequeña en algunos meses y significativa en otros (Figura 5.26). Los valores del depósito mensual varían en el periodo 1999-2001 entre el 4% (en Septiembre) y el 108% (en Abril), respecto de los valores mensuales medios. Asimismo, en algunos meses, la variación interanual del depósito de esta especie es similar a la del depósito seco de N-NO_2 , lo que indica la posible influencia de la variación interanual del número de horas con viento hacia el río. Entre los meses de mayor depósito, Abril y Agosto son los que presentan mayor variación interanual. Similar al depósito de N-NO_2 , la gran variación observada en Agosto se debe a la variación interanual del número de horas con viento hacia el río (dado que las tasas de transformación química son similares en los tres años y la variación de la velocidad de depósito no parece acompañar este cambio). En cambio, en Abril, los factores dominantes

no son evidentes, lo que sugiere que pocas horas con condiciones muy favorables para el depósito de N-NO_3^- pueden estar haciendo un gran aporte al depósito total en ese mes. De hecho, en Abril, el año (1999) de mayor depósito seco (3.2 veces el de 2000) coincide con el de menor depósito húmedo (0.4 veces el de 2000) - como consecuencia del menor coeficiente de limpieza para el NO_3^- en ese año (0.3 veces el de 2000). Considerando que Abril presenta aproximadamente el mismo número de horas con viento hacia el río en los tres años, el mayor depósito seco de N-NO_3^- en 1999 podría deberse en parte a la menor remoción húmeda en horas con condiciones favorables para el depósito de esta especie.

- Depósito de N total

La variación mensual del depósito (húmedo + seco) de N total (= $\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) se presenta en la Figura 5.27. Se observa que los valores mensuales medios del depósito de N varían entre 4639-7669 kg-N ($2339 \text{ km}^2 \text{ mes}^{-1}$), siendo mayores en los meses de Mayo, Junio, Julio, Noviembre y Diciembre. La variación mensual del depósito de N total muestra la influencia de la variación mensual del número medio de horas con viento hacia el río (Figura 4.22) en los meses más fríos y de la actividad fotoquímica en los meses más cálidos.

Por otra parte, el depósito mensual de N total varía respecto del depósito mensual medio en 1999-2001, entre el 10% y el 68%. En la Figura 5.27 se observa que Marzo y Septiembre son los meses que presentan menor (<15%) variación interanual del depósito de N total; mientras que los meses de mayor

(>40%) variación son Febrero, Abril, Junio, Agosto y Noviembre. Debido a estas variaciones, los meses de mínimo y máximo depósito mensual varían entre años. Los meses de mínimo depósito en 1999, 2000 y 2001 son Junio, Abril y Febrero, respectivamente; mientras que los valores máximos se presentan en Diciembre, Julio y Octubre, respectivamente.

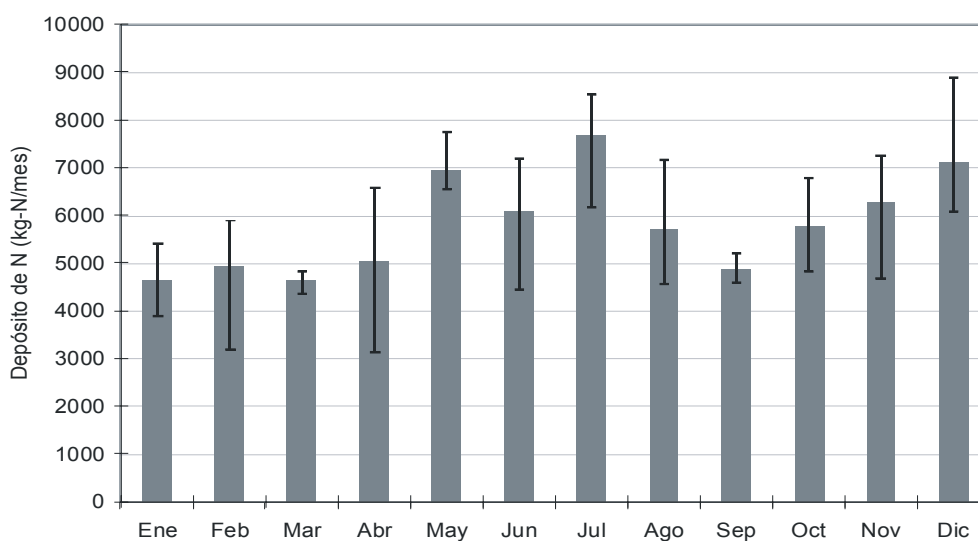


Figura 5.27 Variación mensual del depósito (húmedo + seco) de N total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata. La barra indica los valores mínimos y máximos, debidos a la variación interanual.

A partir de esta Figura se obtiene que el aporte atmosférico mensual al Río de la Plata es menor que $8000 \text{ kg-N mes}^{-1}$, equivalentes a $0.26 \text{ ton-N d}^{-1}$. Teniendo en cuenta que el aporte de nitrato proveniente de los grandes ríos es $442.5 \text{ ton-N d}^{-1}$ (Tabla 4.1), el aporte atmosférico es cerca del 0.06% del aporte de los ríos mayores y por lo tanto, no contribuye significativamente al contenido de nitrato en el río.

-Aportes relativos

La Figura 5.28 muestra el aporte relativo de cada especie por tipo de depósito (húmedo, seco) al depósito total mensual medio. Se observa que el depósito medio (1999-2001) seco de N-NO₂ representa un aporte significativo al depósito total de N, variando entre el 23% (en Febrero) y el 55% (en Agosto); y constituye la mayor contribución (>50%) durante el periodo Junio-Agosto. El aporte relativo porcentual del depósito medio húmedo de N-HNO₃ al depósito total varía entre el 0.3% en Julio y el 12% en Febrero; mientras que el aporte del depósito seco de N-HNO₃ varía entre 6% en Junio-Julio y 44% en Diciembre. El depósito total mensual medio de N-HNO₃ varía entre 406 kg-N mes⁻¹ (en Junio) y 3432 kg-N mes⁻¹ (en Diciembre). De esta forma, el depósito total (seco+húmedo) de N-HNO₃ representa un aporte que varía entre el ~6% (en Julio) y el 52% (en Enero). Por otra parte, el aporte del depósito húmedo de N-NO₃⁻ varía entre el 5% en Septiembre y el 23% Febrero; mientras que la contribución relativa del depósito medio seco de N-NO₃⁻ es mayor en los meses de invierno y varía entre el 8% en Febrero y el 29% en Junio-Julio. Considerando las contribuciones húmeda y seca, el depósito de N-NO₃⁻ aerosol varía entre 964 kg-N mes⁻¹ (en Enero) y 3037 kg-N mes⁻¹ (en Julio), representando un aporte al depósito de N total que varía entre el 21% (en Enero) y el 40% (en Julio).

A partir de la Figura 5.28 puede concluirse que, durante los meses del invierno (Junio-Agosto), el principal aporte está dado por el depósito de N-NO₂ + N-NO₃⁻ (la suma de ambos aportes varía mensualmente entre el 90-94%). En estos meses predomina el efecto de la frecuencia de vientos hacia el río, de las menores tasas de oxidación de NO_x y de las mayores tasas de formación de

nitrato de amonio. Entre los meses de verano, el depósito de $\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3$ hace la mayor contribución al depósito de N total en Diciembre (76%) y Enero (79%); mientras que en Febrero, domina el depósito de $\text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$ (los aportes de ambas especies suman el 77%). Por otra parte, en otoño y primavera, la mayor contribución está dada por el depósito de $\text{N-NO}_2 + \text{N-NO}_3^-$ (76-86%), excepto en Marzo y Noviembre que el aporte del HNO_3 gaseoso es mayor que el del NO_3^- aerosol (la suma de los aportes del NO_2 y del HNO_3 en estos meses son 77% y 73%, respectivamente).

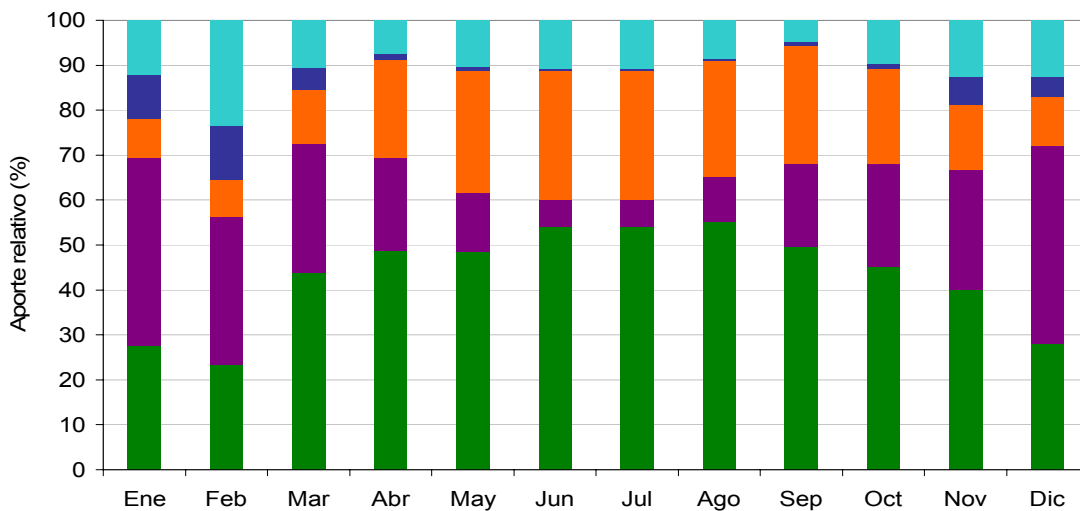


Figura 5.28 Variación mensual de los aportes relativos porcentuales del depósito medio de nitrógeno en cada especie al depósito medio de nitrógeno total mensual. Depósito seco: ■ N-NO_2 , ■ N-HNO_3 , ■ N-NO_3^- ; depósito húmedo: ■ N-HNO_3 , ■ N-NO_3^- .

- Depósito seco y depósito húmedo de N total atmosférico

La variación mensual de los depósitos medios seco y húmedo de N total (= $\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) se presenta en la Figura 5.29. Se observa que el depósito húmedo de N total es generalmente bastante menor que el depósito

seco. Este resultado es consecuencia del marcadamente bajo número de horas con precipitación respecto del número total de horas con viento hacia el río, que varía entre 2.6% en Septiembre y 9.2% en Febrero (como se presentó en la Figura 4.42). El depósito seco mensual medio de N total varía entre 3180 kg-N en Febrero y 6808 kg-N en Julio; mientras que el depósito húmedo mensual medio de N total varía entre 272 kg-N en Septiembre y 1741 kg-N en Febrero. La contribución del depósito húmedo al depósito total varía mensualmente entre el 6% en Septiembre y el 35% en Febrero.

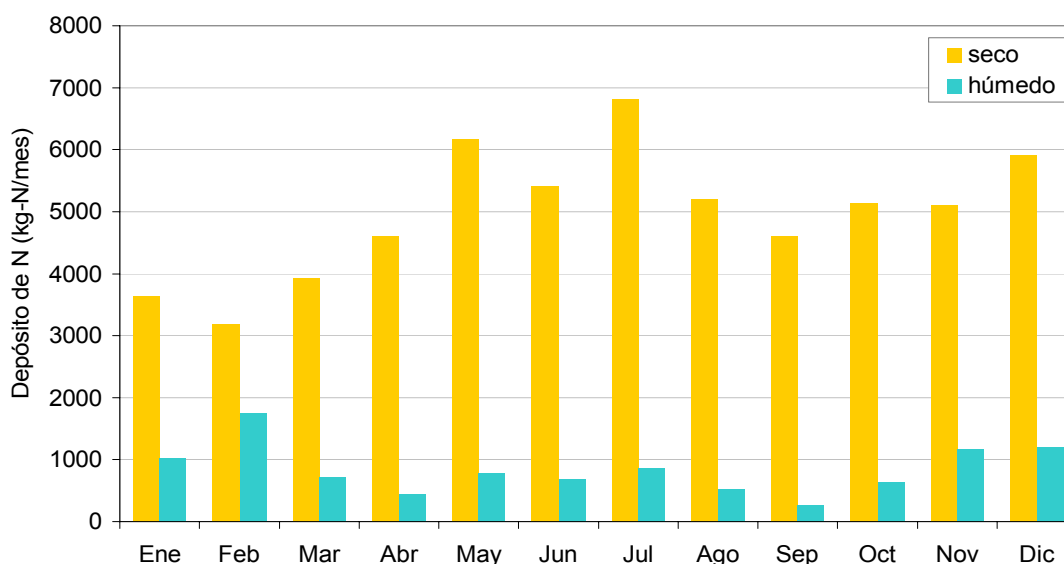


Figura 5.29 Variación mensual de los depósitos húmedo y seco totales ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) medios de nitrógeno (kg-N mes^{-1}) en 2339 km^2 de superficie de agua del Río de la Plata.

- Distribución horizontal del flujo de depósito mensual de N atmosférico

En las Figuras 5.30-5.41 se presentan las distribuciones horizontales de los flujos ($\text{kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$) de depósito, a) seco y b) húmedo, de N total ($= \text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) obtenidos para los meses de Enero a Diciembre, respectivamente. Las distribuciones horizontales de los depósitos seco y húmedo

de nitrógeno atmosférico varían mensualmente influenciadas por las distribuciones mensuales de frecuencias de direcciones de viento.

Las distribuciones del flujo de depósito seco de N total (Figuras 5.30.a-5.41.a) presentan una marcada disminución con la distancia a la costa en todas las direcciones, debido a que la dispersión de los contaminantes reduce los niveles de la concentración de contaminantes en aire. Los valores máximos se presentan en el primer kilómetro de distancia a la costa de la ciudad de Buenos Aires y varían entre $7.4 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ en Febrero y $13.0 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ en Mayo y Julio. En general, el flujo de depósito seco se reduce en un 50% de los valores máximos costeros a $\sim 5 \text{ km}$ de distancia a la costa. Asimismo, las zonas del río donde el depósito de N atmosférico es mayor pueden ser distintas en diferentes meses del año. En Enero (Figura 5.30.a), por ejemplo, el depósito seco de N es mayor en una zona del río ubicada hacia el N y NW de la ciudad de Buenos Aires como resultado de la mayor frecuencia de vientos del SE y del S durante este mes. En Febrero (Figura 5.31.a), se observa el mayor gradiente de depósito seco de N en la dirección normal a la costa, como consecuencia de una mayor frecuencia de ocurrencia de vientos provenientes del SE y NW (como puede verse en la Figura 4.11), que favorecen el depósito en aguas cercanas a la costa. Por el contrario, en Julio (Figura 5.36.a), la mayor ocurrencia de vientos del SW (presentados en la Figura 4.16) da origen a un menor gradiente costero del depósito seco de N dado que vientos del SW transportan contaminantes hacia prácticamente toda la superficie del río frente al AMBA.

Por otra parte, las distribuciones horizontales del flujo ($\text{kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$) de depósito húmedo de N total presentan variaciones mensuales significativas

(Figuras 5.30.b-5.41.b). Por ejemplo, en Enero (Figura 5.30.b), el mayor depósito húmedo ocurre en una zona del río ubicada al norte de la ciudad. Este resultado es consecuencia de una mayor frecuencia de ocurrencia de vientos provenientes del S en horas con lluvia (como se indica en la Figura 4.30). En Agosto, la mayor frecuencia de vientos durante las horas con precipitación (Figura 4.37) es del sector SSE y por lo tanto la distribución del depósito húmedo de N (Figura 5.37.b), presenta los mayores valores en una zona del río al N y NE de la ciudad. Los resultados obtenidos para el mes de Diciembre (Figura 5.41.b) muestran el efecto de los vientos provenientes preferentemente de los sectores W y WSW (la rosa de vientos correspondiente se presentó en la Figura 4.41).

La marcada variación mensual en las distribuciones horizontales del flujo de depósito húmedo se debe a varios factores. Por un lado, de acuerdo con lo mencionado anteriormente, las situaciones favorables para el depósito húmedo (viento hacia el río y precipitación) son poco frecuentes (se observó, que durante el periodo considerado en algunos meses pueden no presentarse tales situaciones para ciertas direcciones de viento). Por otra parte, teniendo en cuenta que el “lavado” de contaminantes producido por la lluvia ocurre en toda la columna de aire, es de esperar que las emisiones provenientes de las fuentes puntuales (que se hallan ubicadas cerca de la costa y emiten desde altura) realicen un mayor aporte al depósito húmedo en relación al seco, influyendo en la variación mensual de la distribución horizontal del flujo de depósito.

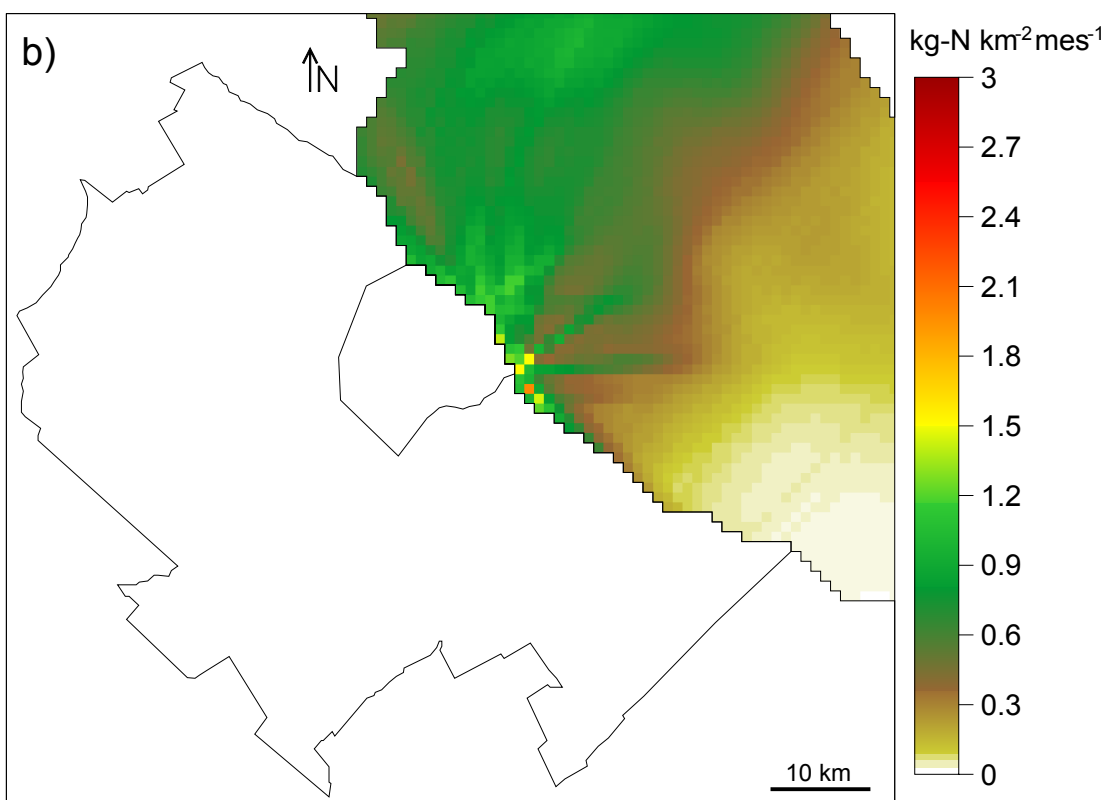
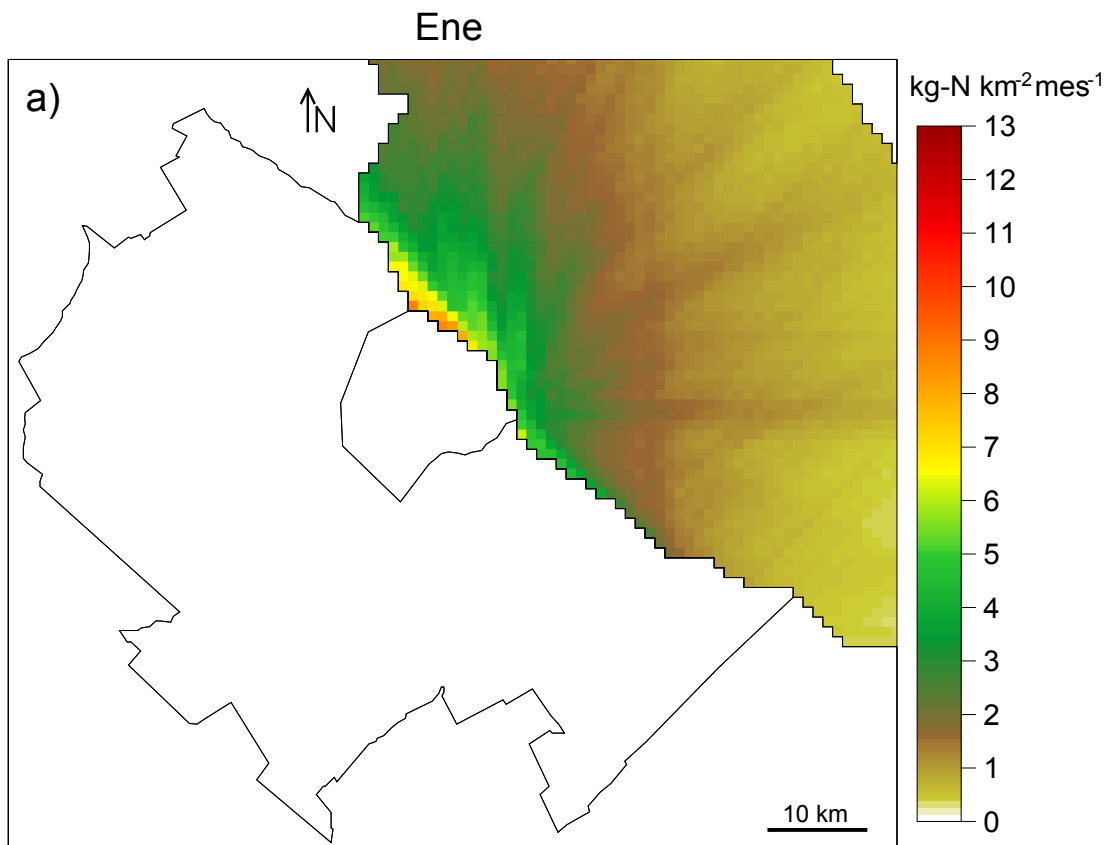


Figura 5.30 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Enero.

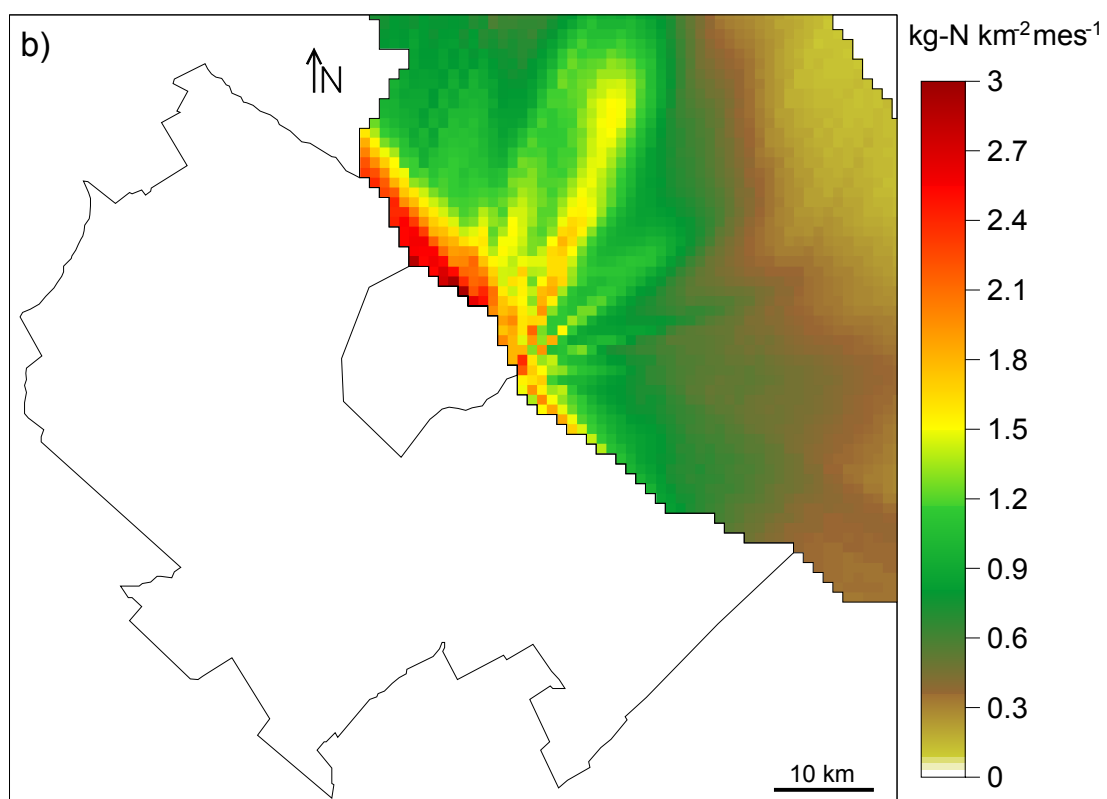
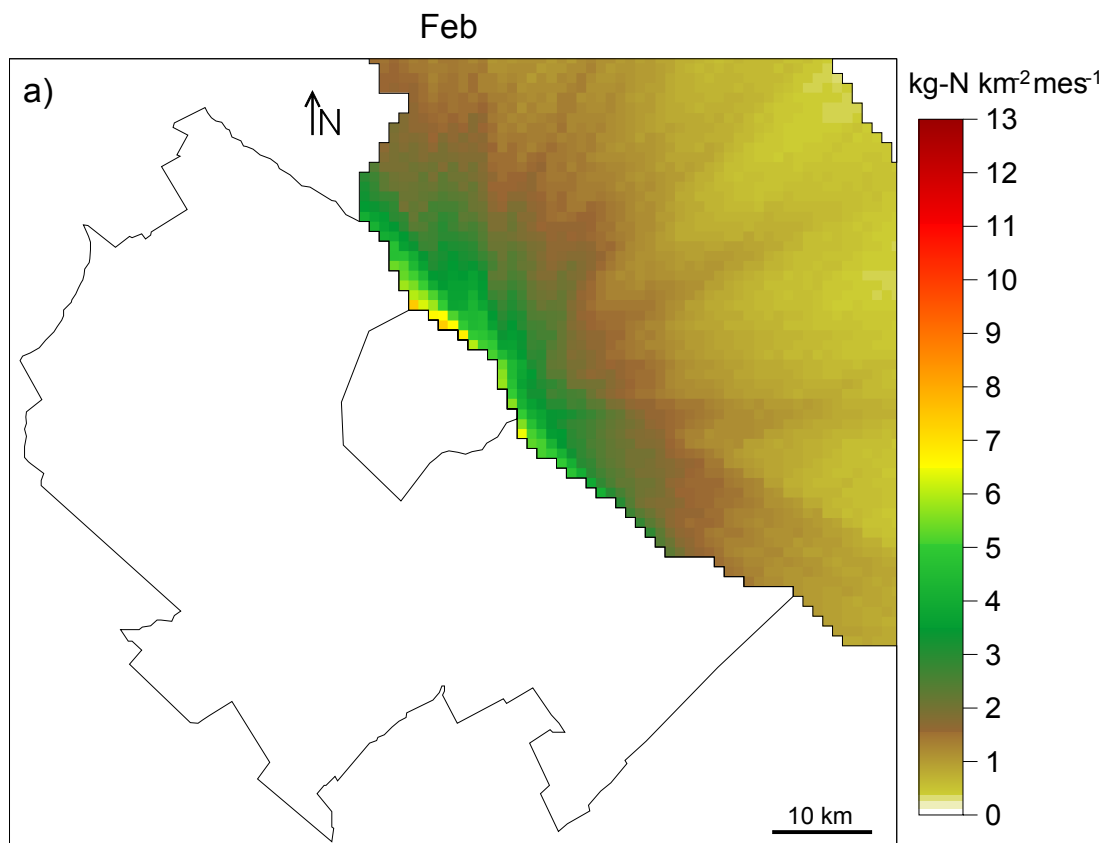


Figura 5.31 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Febrero.

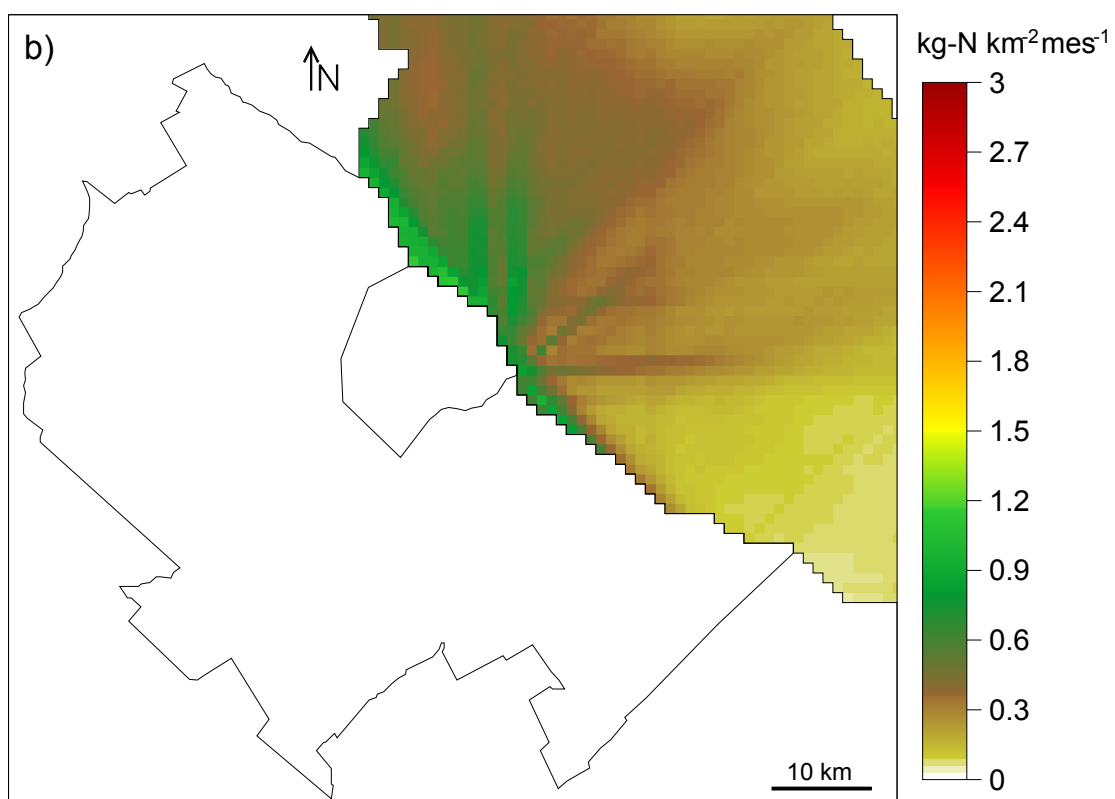
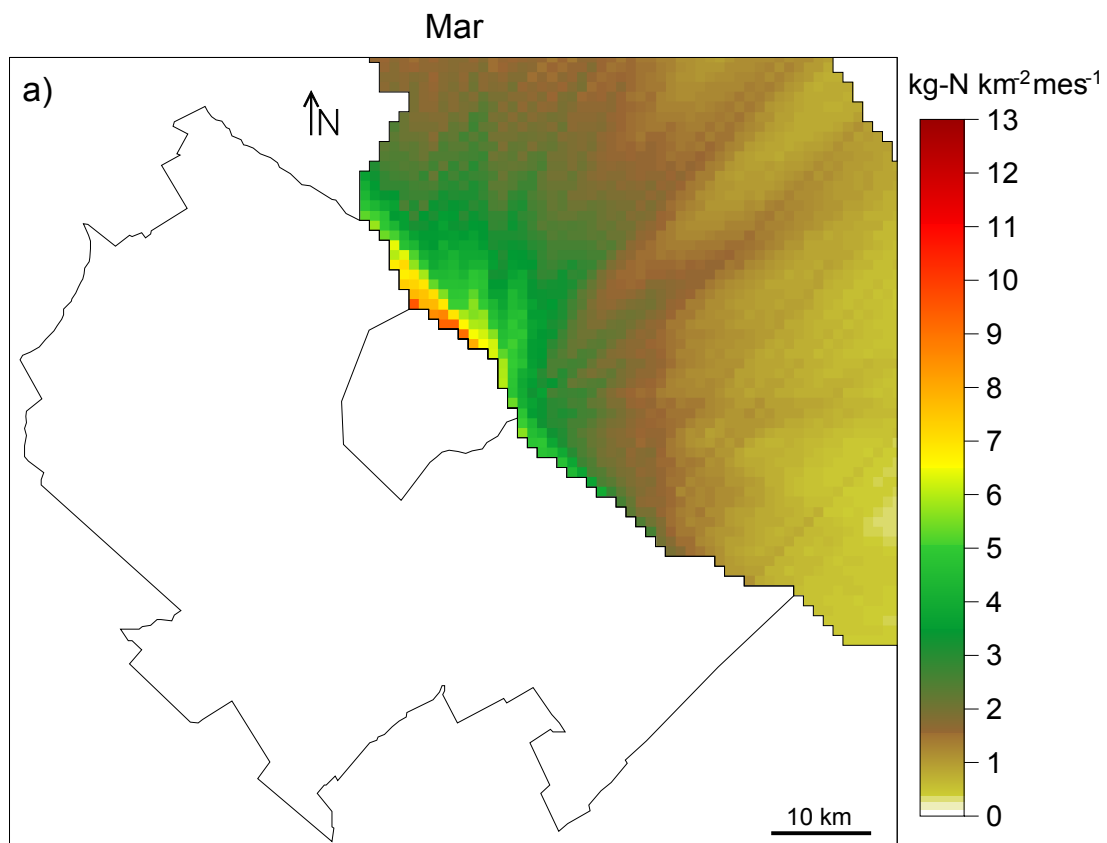


Figura 5.32 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Marzo.

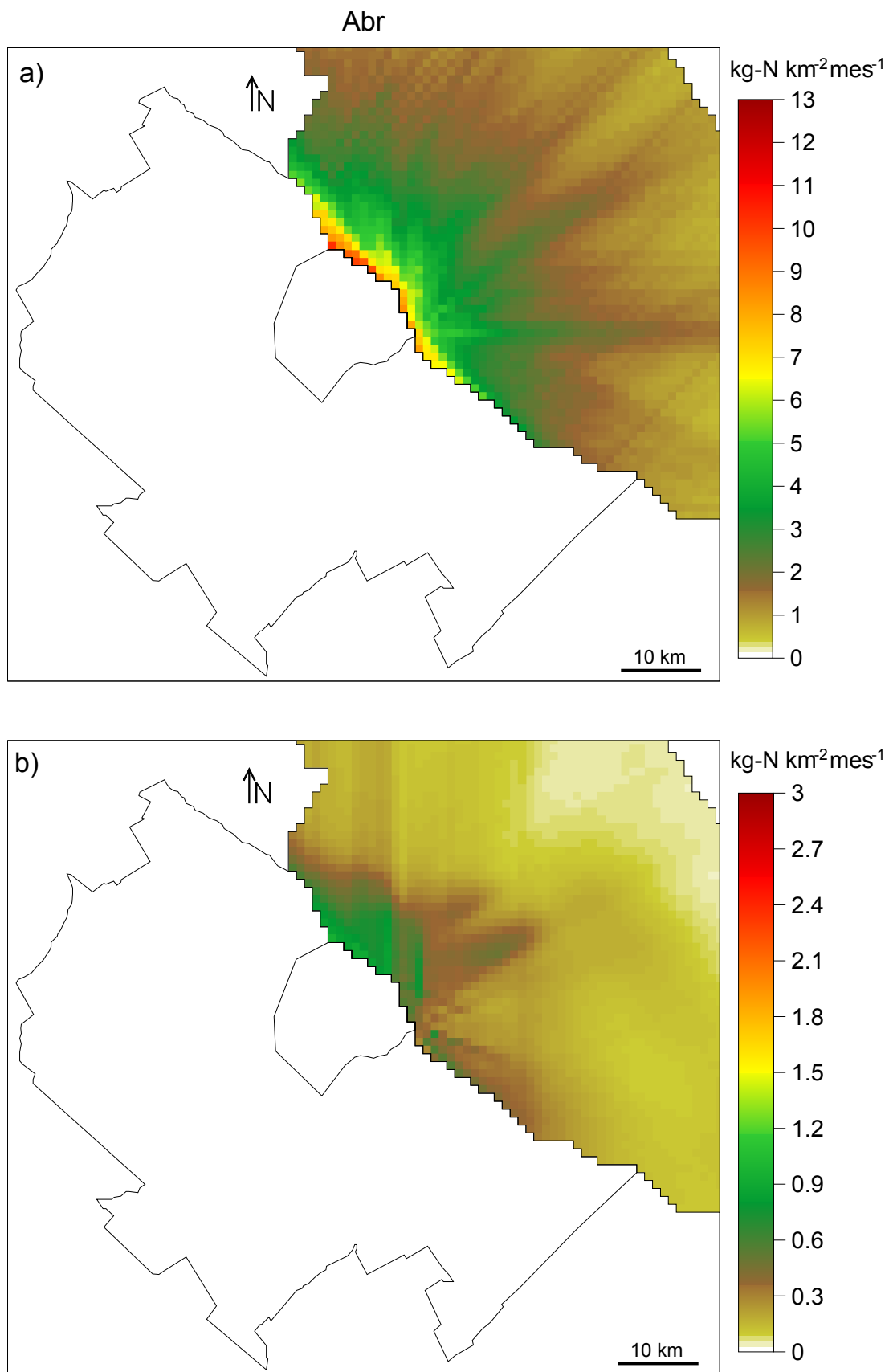


Figura 5.33 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Abril.

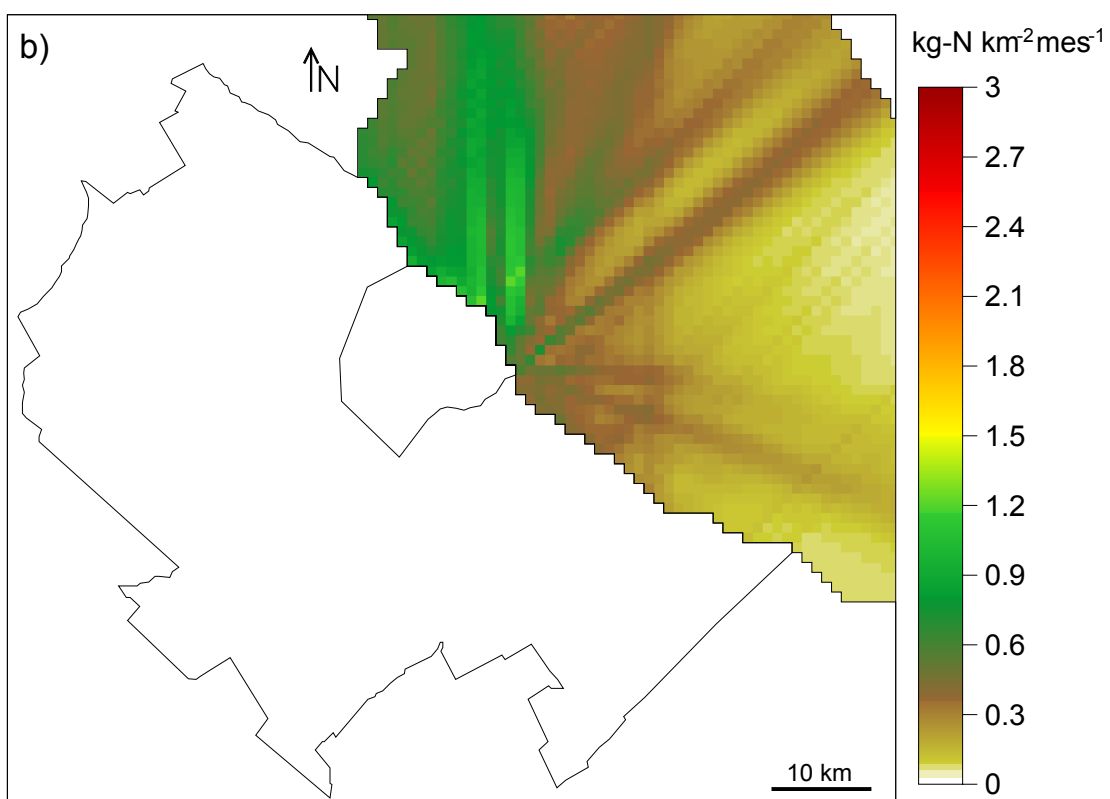
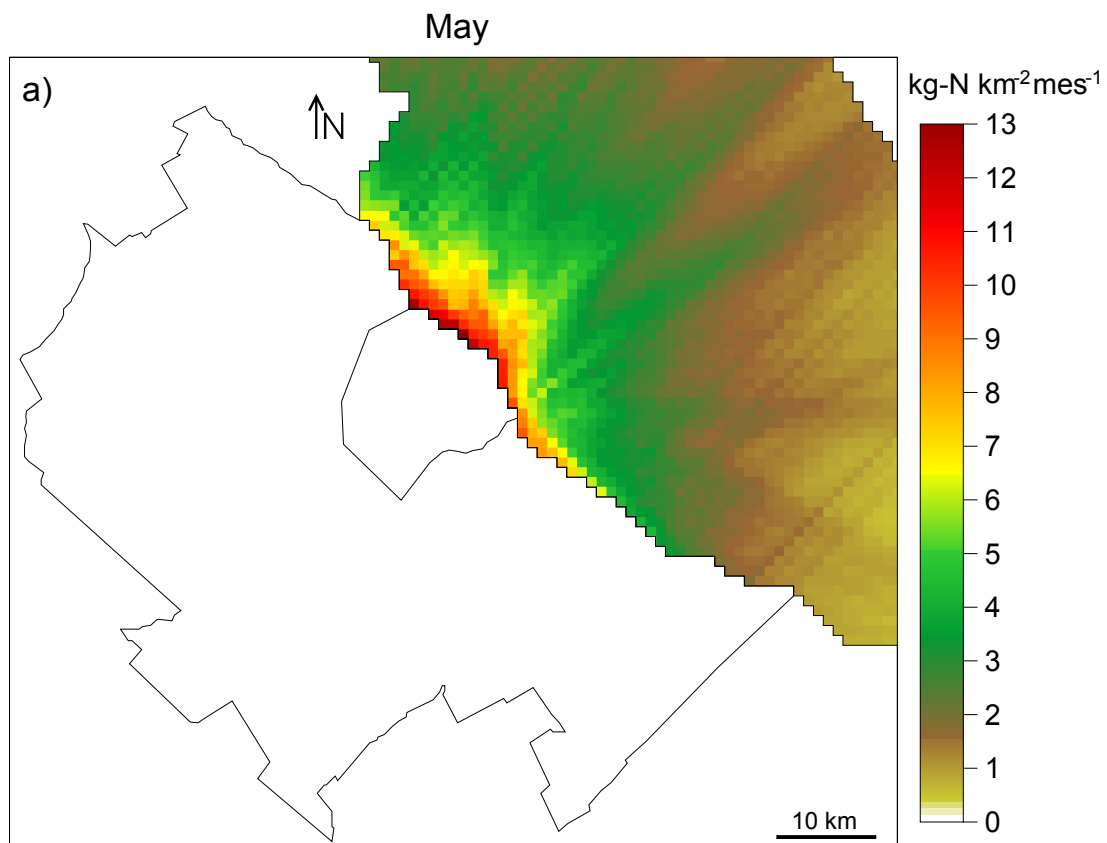


Figura 5.34 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Mayo.

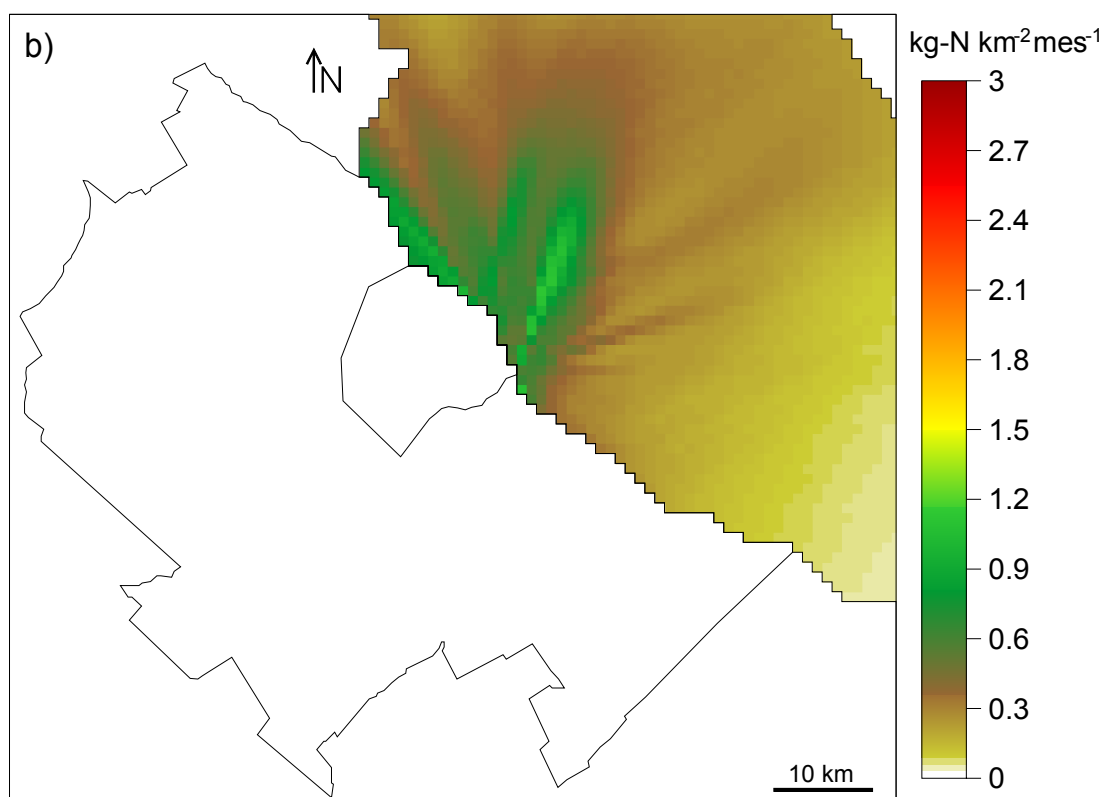
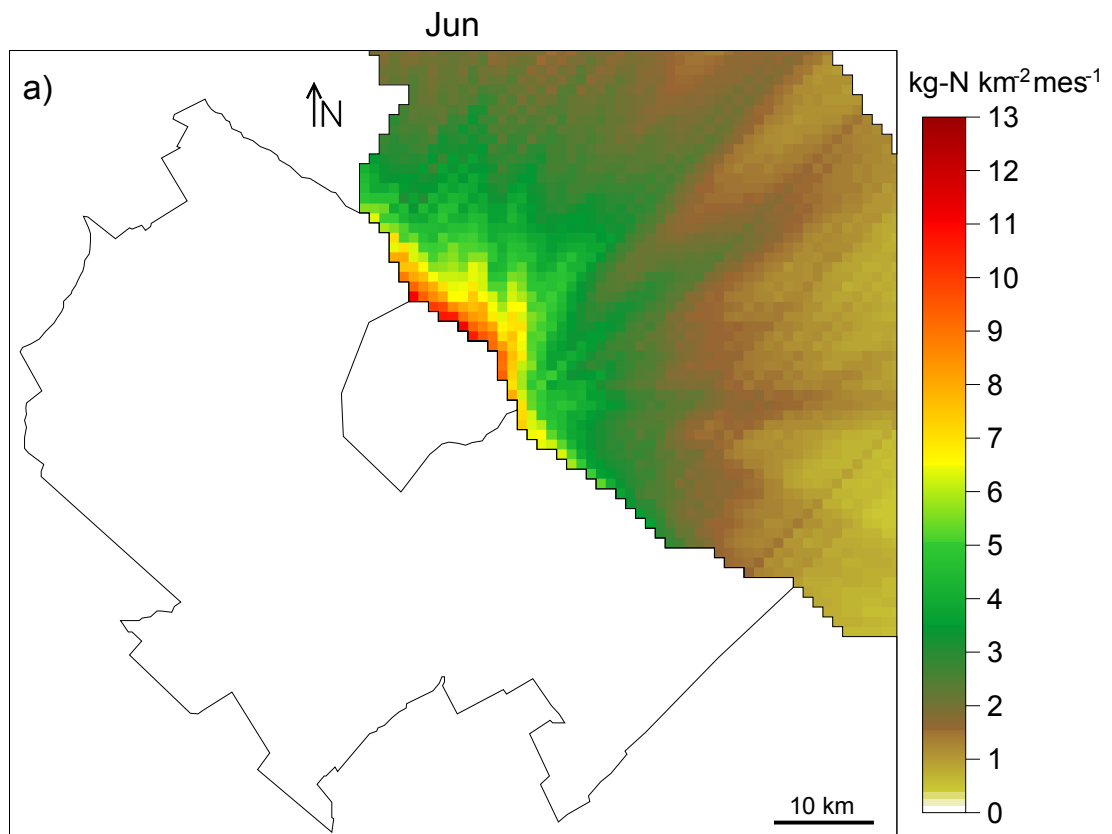


Figura 5.35 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Junio.

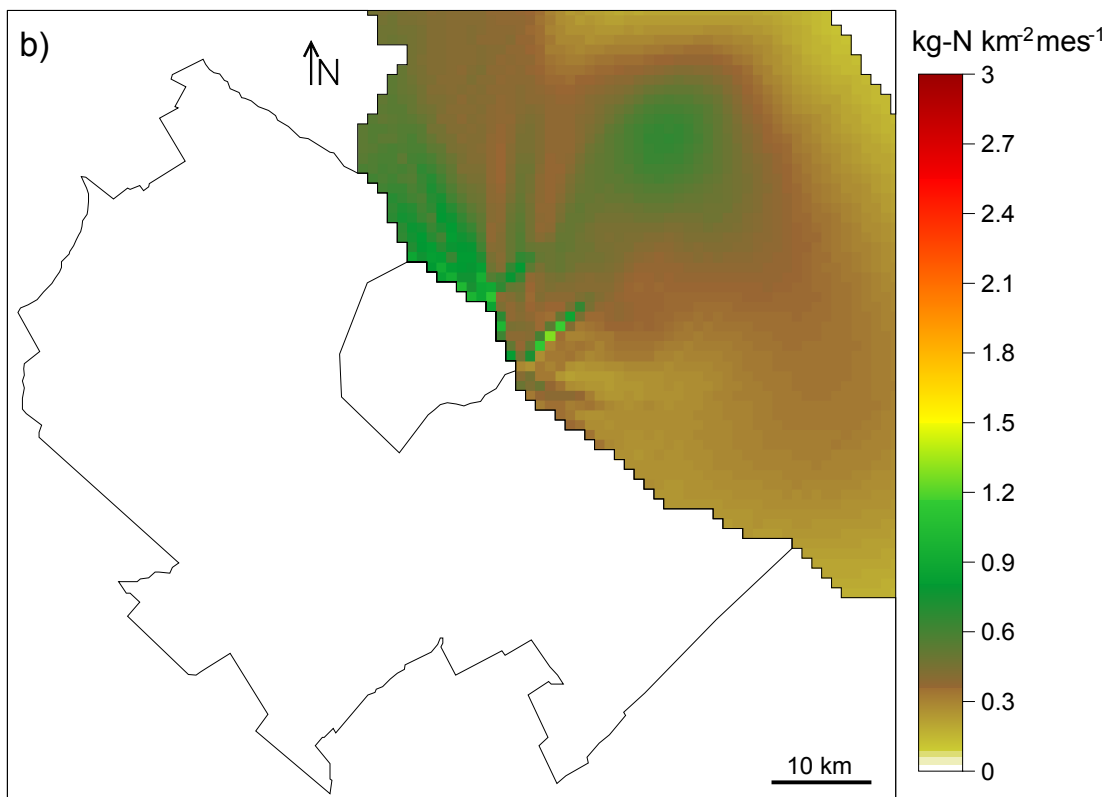
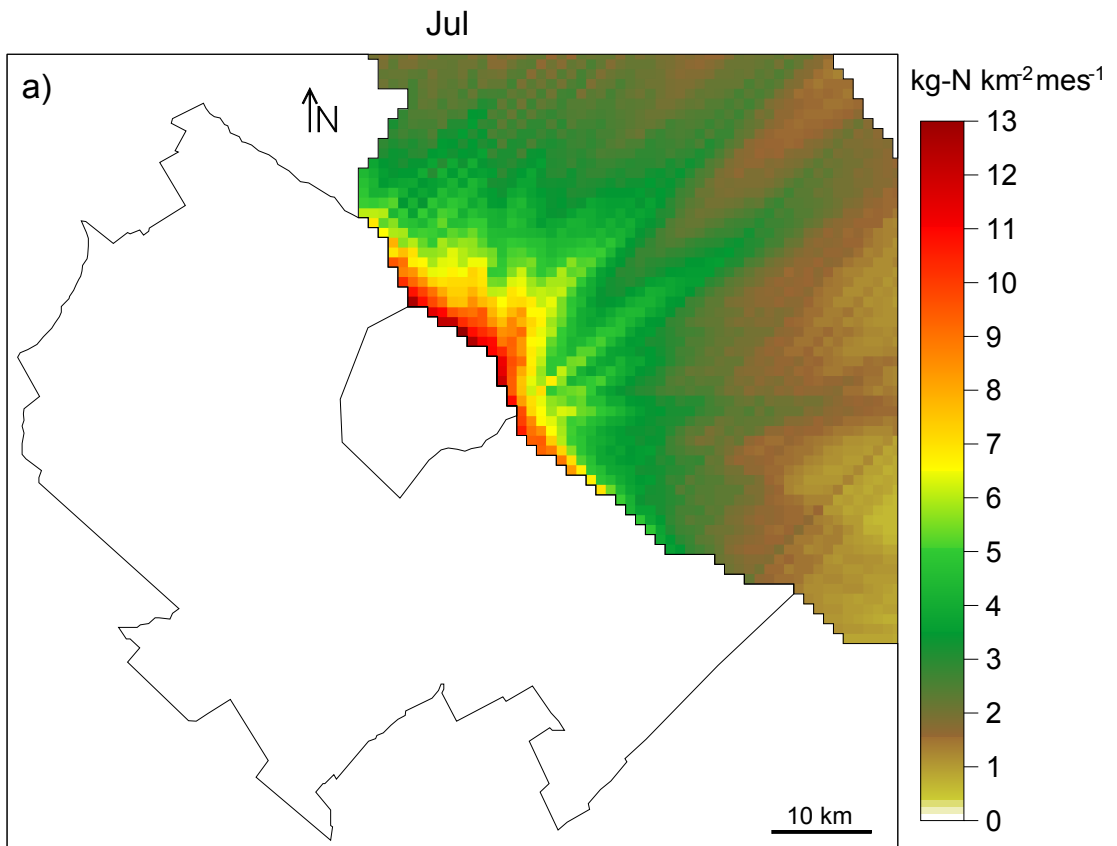


Figura 5.36 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Julio.

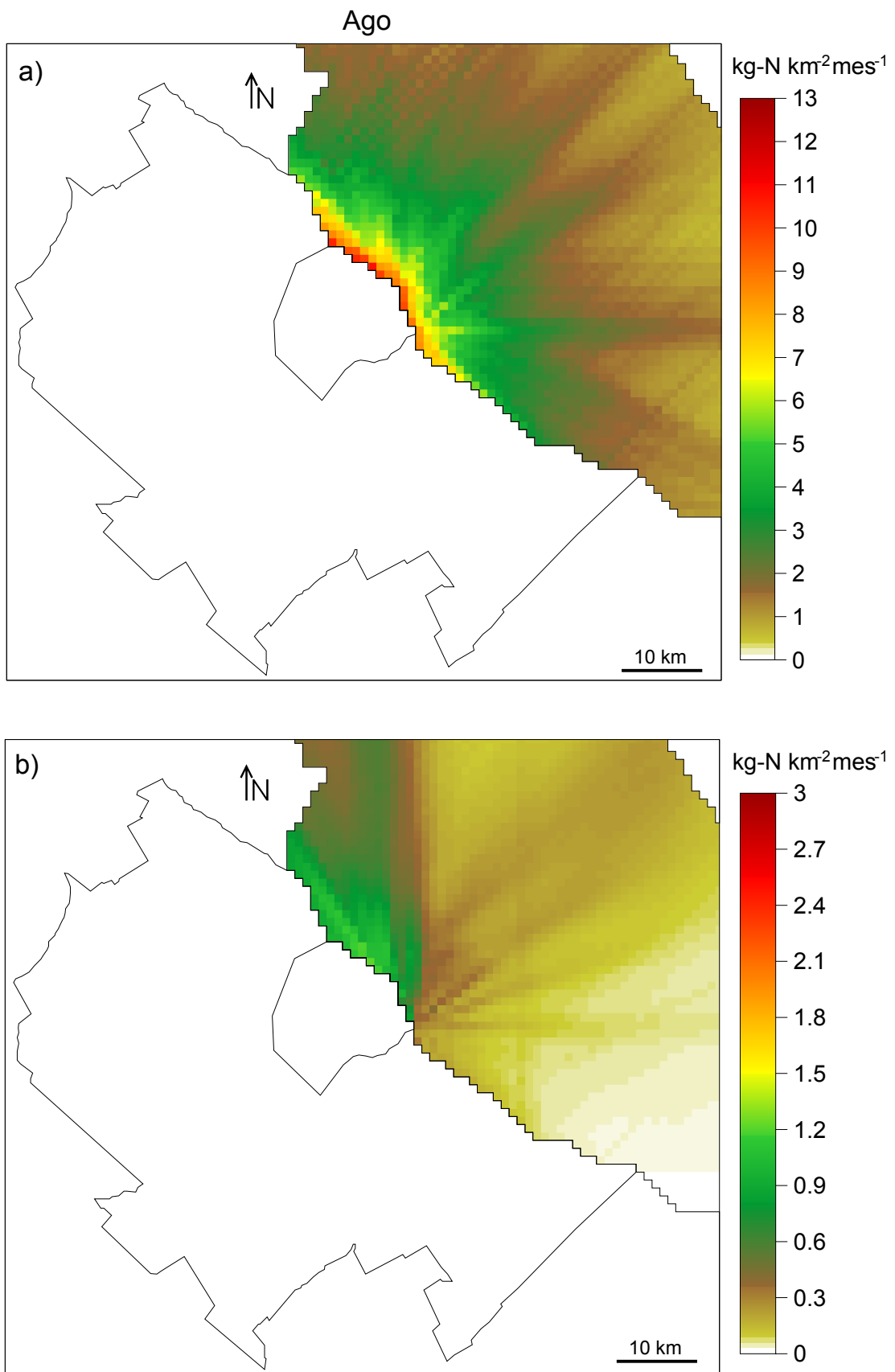


Figura 5.37 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Agosto.

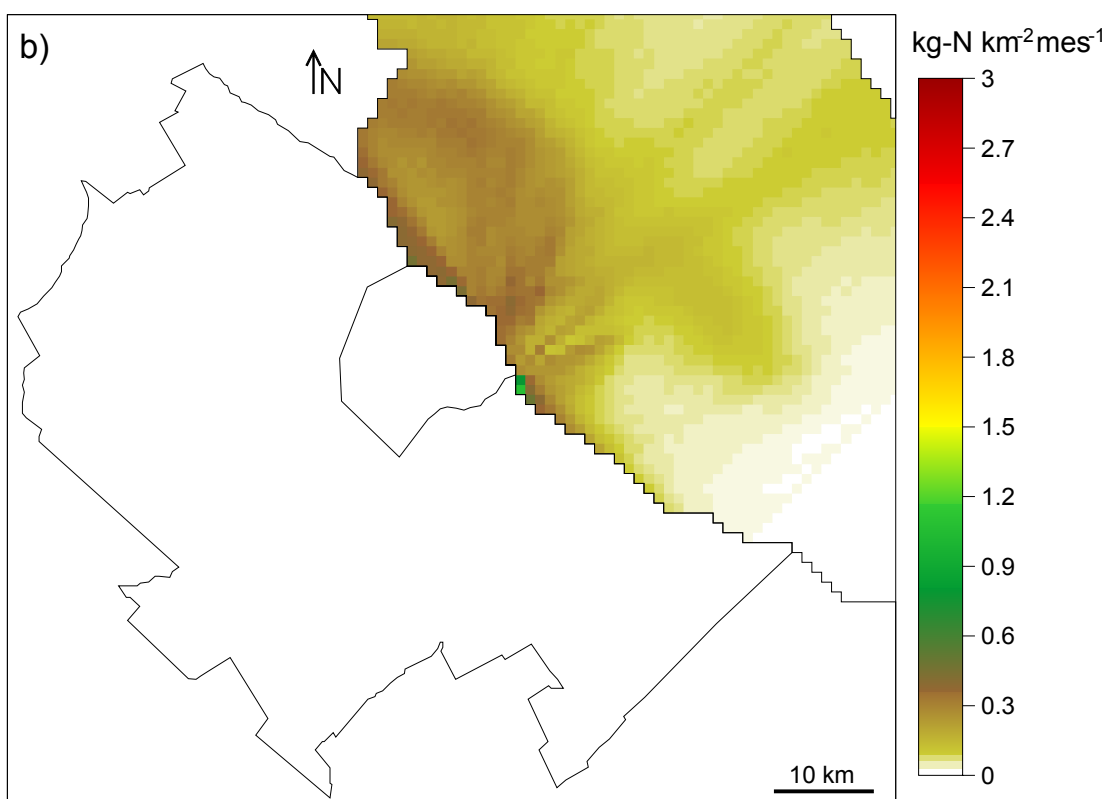
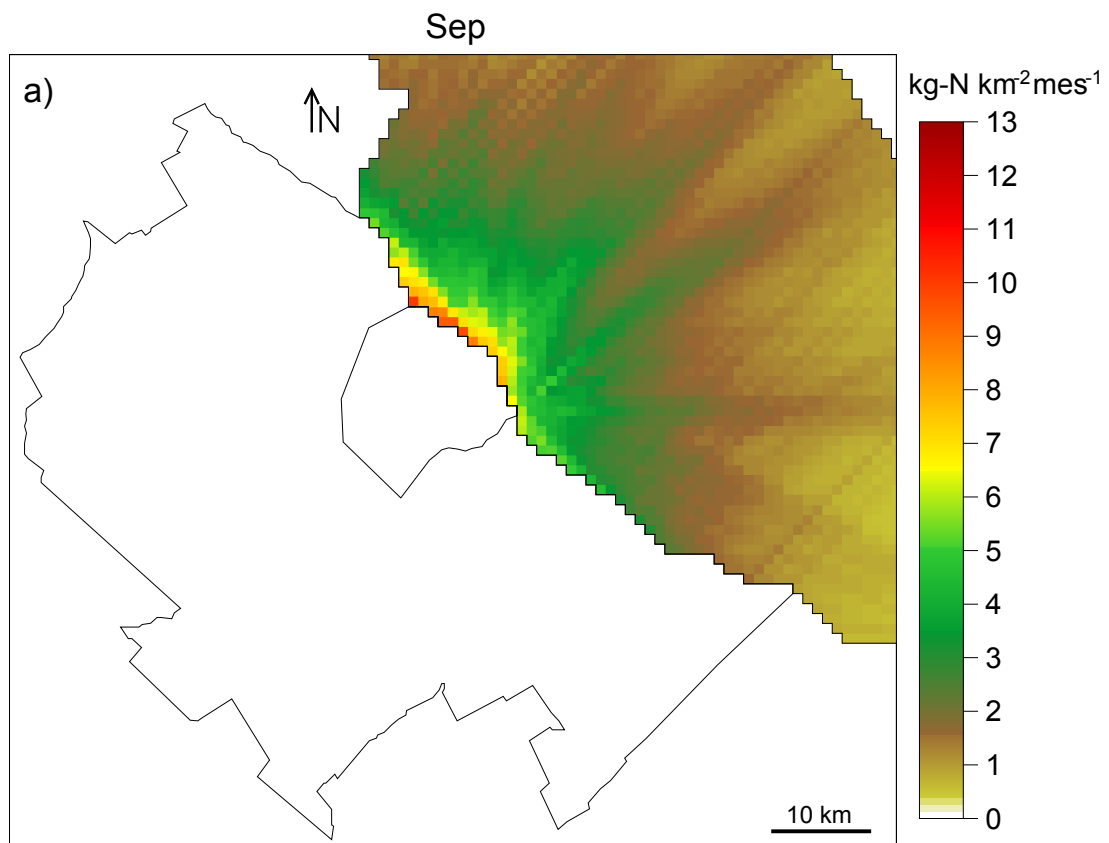


Figura 5.38 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3$) en Septiembre.

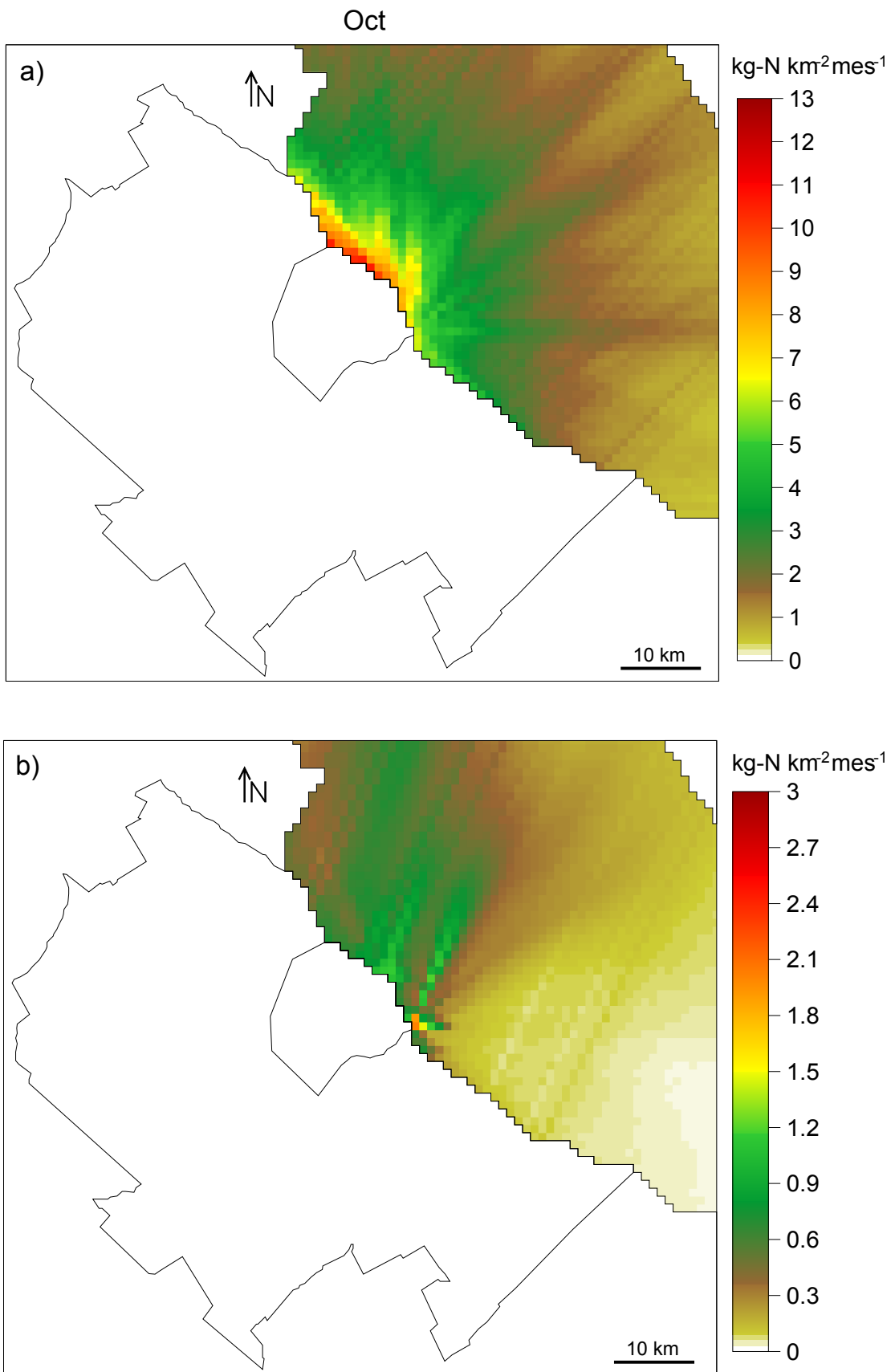


Figura 5.39 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Octubre.

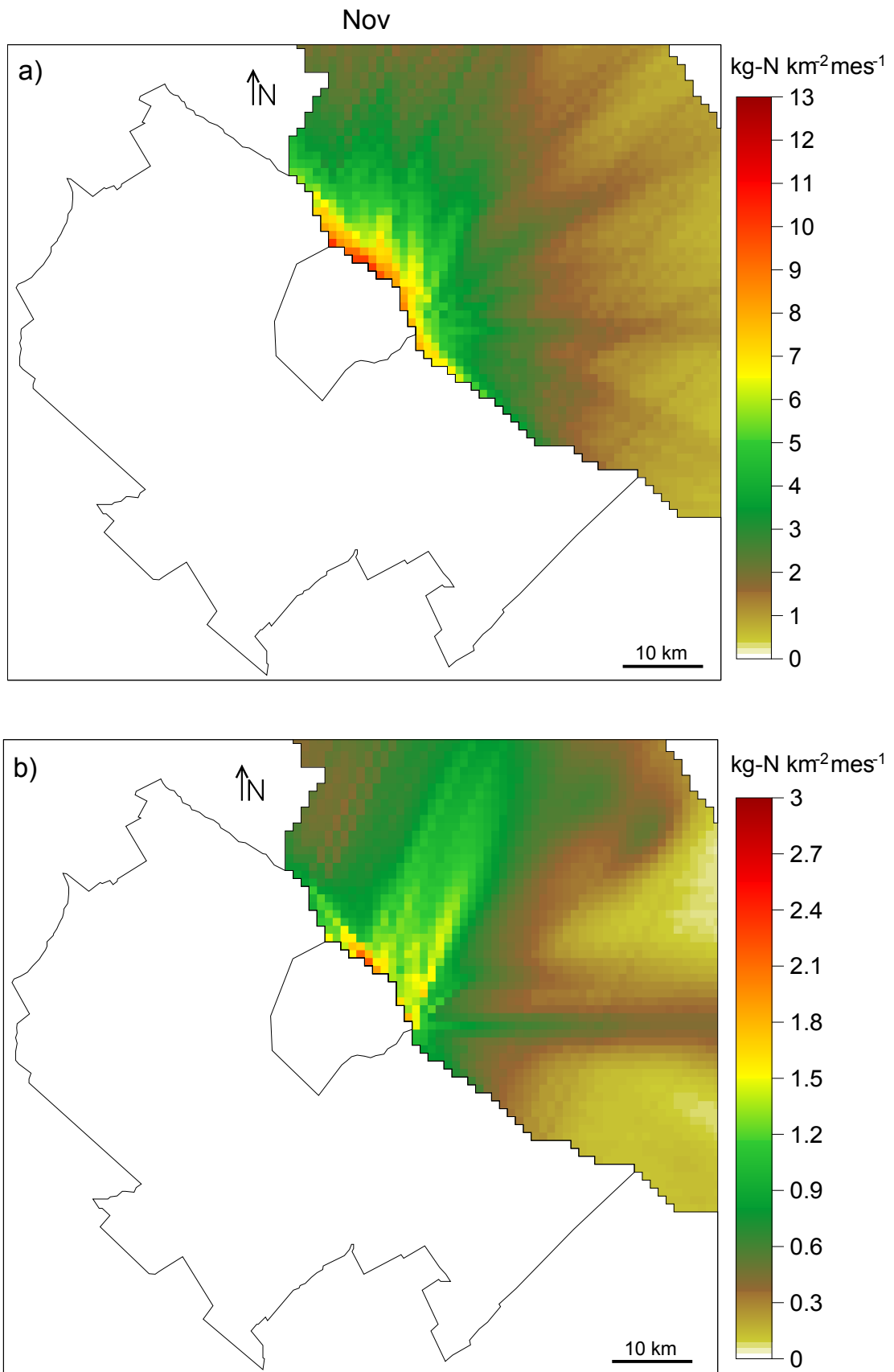


Figura 5.40 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Noviembre.

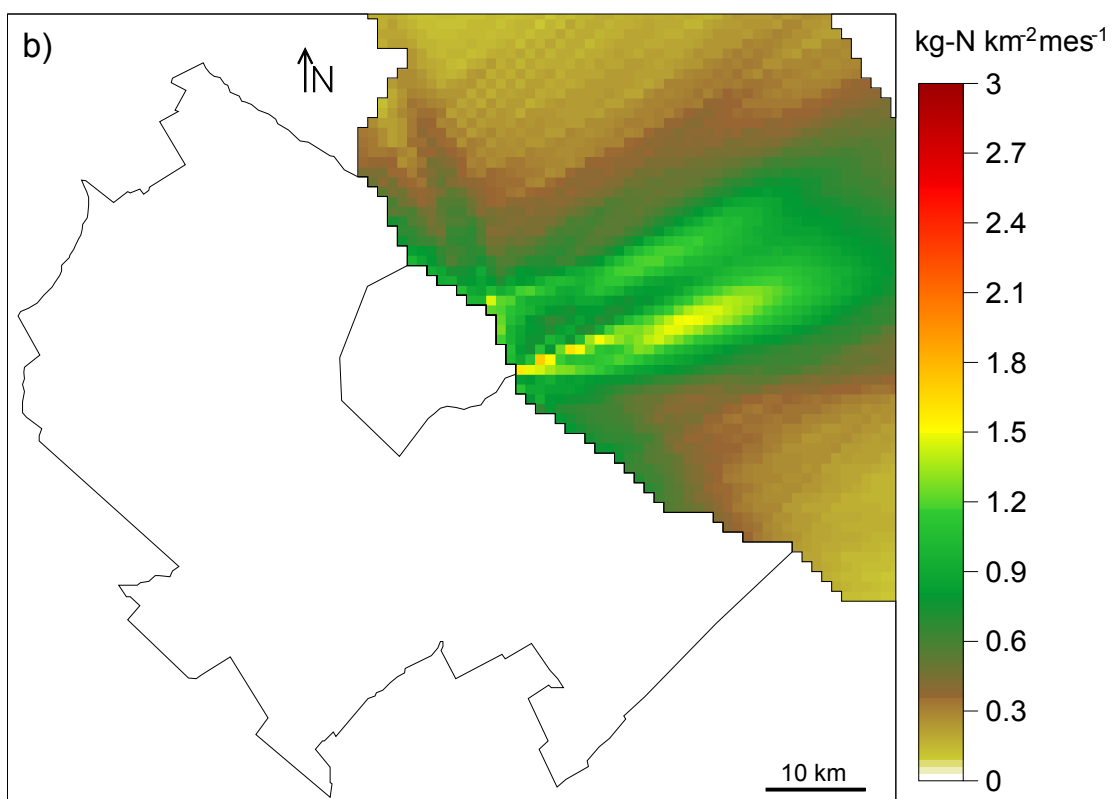
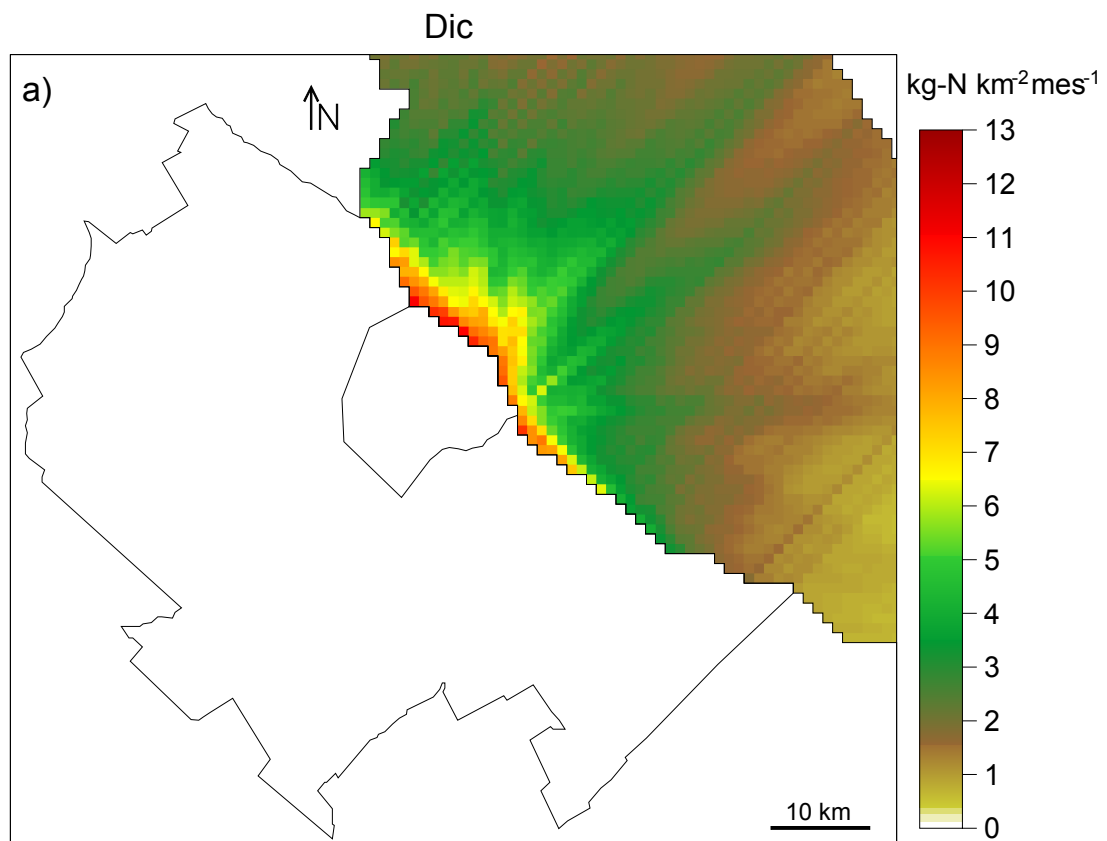


Figura 5.41 Flujos medios de depósito seco (a) y húmedo (b) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) en Diciembre.

5.2.2 Depósito anual N atmosférico

El depósito medio anual obtenido es $69728 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ año)}^{-1}$. Los aportes relativos a este valor son: 44% [$30420 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ año)}^{-1}$], 22% [$15289 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ año)}^{-1}$] y 20% [$13969 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ año)}^{-1}$] resultan de los depósitos secos de N-NO₂, N-HNO₃ y N-NO₃⁻, respectivamente; mientras que el 3% [$2313 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ año)}^{-1}$] y 11% [$7737 \text{ kg-N (2339 km}^2 \text{ año)}^{-1}$] provienen del depósito húmedo de N-HNO₃ y N-NO₃⁻, respectivamente.

- Distribución horizontal del flujo de depósito anual de N atmosférico

En la Figura 5.42 se presenta la distribución horizontal del flujo de depósito de N total (N-NO₂ + N-HNO₃ + N-NO₃⁻) anual medio. El mayor flujo de depósito de N atmosférico se produce sobre las aguas del río frente la ciudad de Buenos Aires. Como se observó en las distribuciones mensuales, el depósito de nitrógeno disminuye significativamente con la distancia a la costa. Alcanza valores de hasta $136.7 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ frente a la ciudad de Buenos Aires y se reduce a la mitad a 5 km de distancia a la costa aproximadamente. A 20 km de distancia, los valores del flujo de depósito de N son alrededor de $30 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$. Anualmente, del total de horas con viento hacia el río, el 64% de las veces ocurren vientos provenientes del sector SE-SW, mientras que el 36% restante corresponde a vientos del WSW-NW (como puede observarse en la rosa de viento presentada en la Figura 4.9). Por esta razón, el mayor flujo de depósito de N total se presenta frente a la ciudad de Buenos Aires y desplazado hacia el Norte.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Menendez *et al.* (2002), las descargas de nitrato de los pequeños tributarios y ductos provenientes del AMBA al Río de la Plata son de aproximadamente 60 ton-N d⁻¹. Comparando este resultado con los mayores aportes del depósito atmosférico frente a las costas del AMBA (100-137 kg-N km⁻² año⁻¹), este último resulta significativamente bajo.

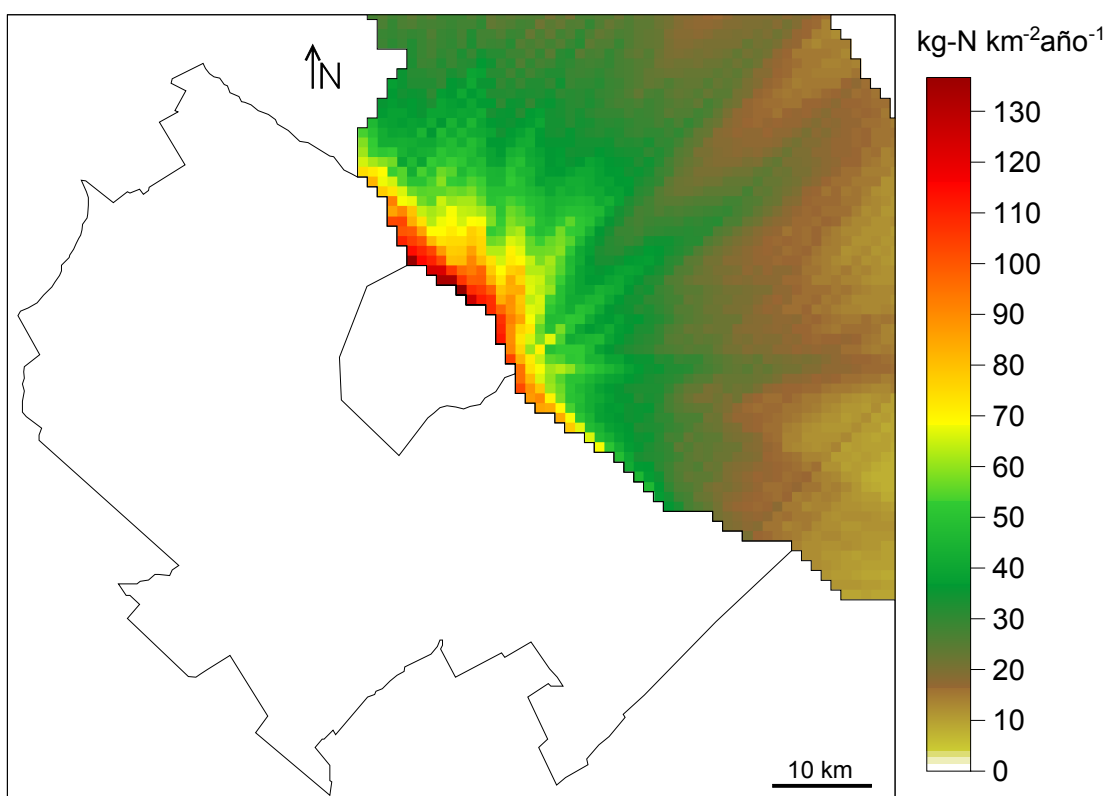


Figura 5.42 Flujo medio anual de depósito (seco + húmedo) (kg-N km⁻² año⁻¹) de nitrógeno total (N-NO₂ + N-HNO₃ + N-NO₃⁻).

Las distribuciones horizontales de los flujos de depósito seco de N-NO₂, N-HNO₃ y N-NO₃⁻ anual medio se presentan en las Figuras 5.43-5.45, respectivamente. Los máximos flujos anuales de depósito costeros de N-NO₂, N-HNO₃ y N-NO₃⁻ son 67.4, 26.5 y 31.1 kg-N km⁻² año⁻¹, respectivamente. Se observa que sus distribuciones horizontales son relativamente similares,

presentando un mayor transporte de N atmosférico hacia el N-NE de la ciudad como consecuencia de una mayor frecuencia anual de vientos del SW (como puede observarse en la rosa de viento presentada en la Figura 4.9).

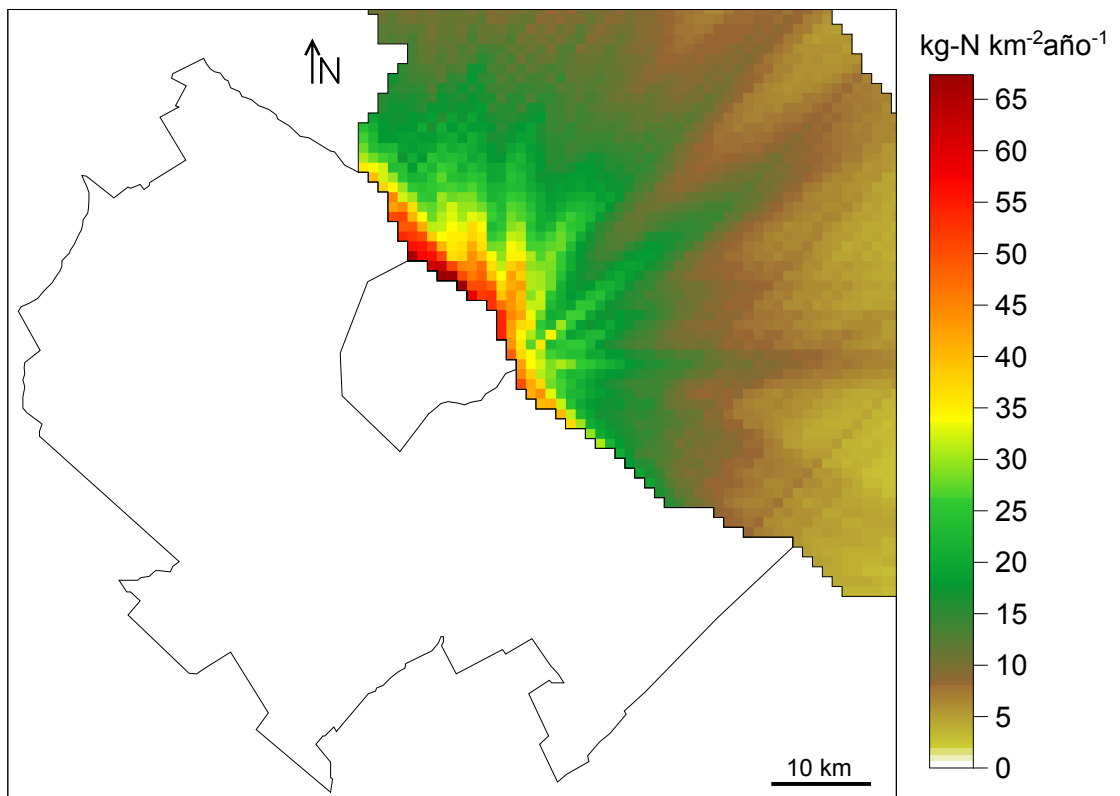


Figura 5.43 Flujo medio anual de depósito seco ($\text{kg-N km}^{-2} \text{año}^{-1}$) de N-NO_2 .

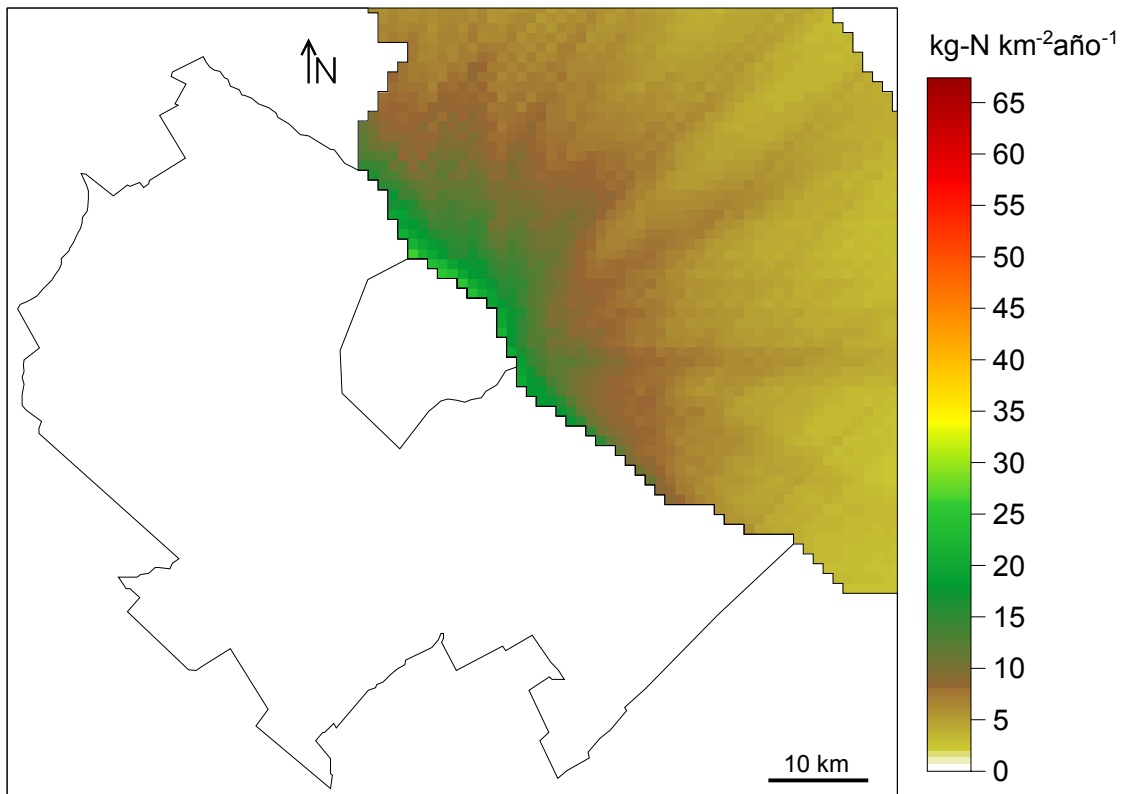


Figura 5.44 Flujo medio anual de depósito seco ($\text{kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$) N-HNO_3 .

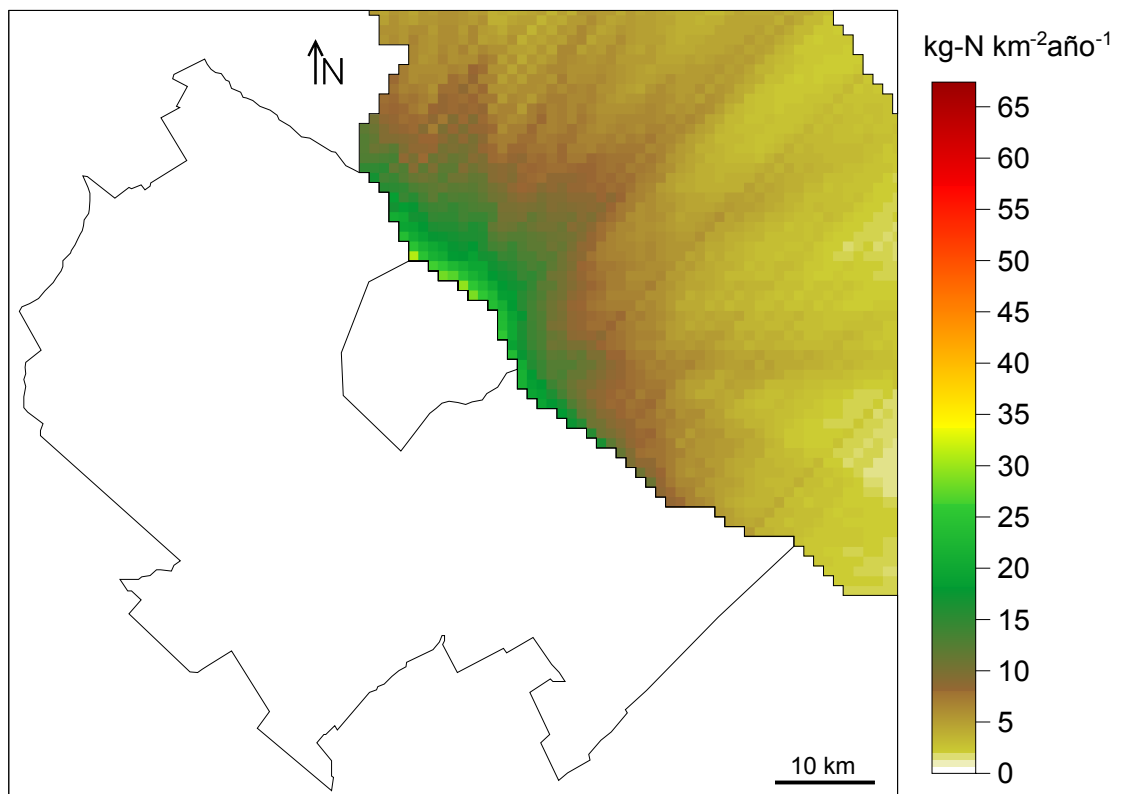


Figura 5.45 Flujo medio anual de depósito seco ($\text{kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$) de N-NO_3^- .

En las Figuras 5.46 y 5.47 se presentan las distribuciones horizontales de los flujos ($\text{kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$) de depósito húmedo de N-HNO_3 y N-NO_3^- , respectivamente. Teniendo en cuenta que se han considerado coeficientes de remoción homogéneos horizontalmente, el flujo de depósito húmedo varía espacialmente de acuerdo con la variación de la concentración de cada especie en situaciones de viento hacia el río con precipitación. En ambas Figuras, puede observarse la influencia de la mayor frecuencia de vientos del S en horas de lluvia (ver Figura 4.28). En aguas cercanas a la costa, el flujo de depósito húmedo de HNO_3 alcanza un valor máximo de $3.5 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ (Figura 5.46); mientras que el mayor valor del flujo de depósito húmedo de NO_3^- es $11.6 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ (Figura 5.47), bastante mayor que el anterior debido a que el nitrato aerosol posee un mayor coeficiente de limpieza.

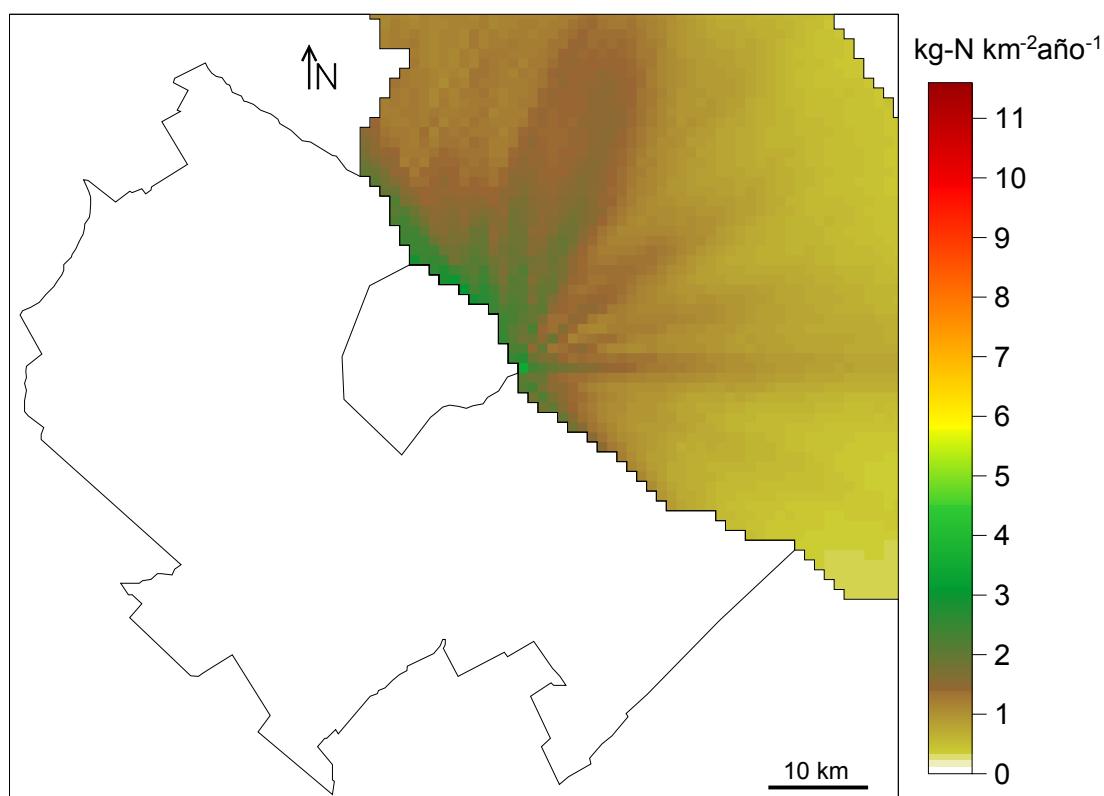


Figura 5.46 Flujo medio anual de depósito húmedo ($\text{kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$) de N-HNO_3

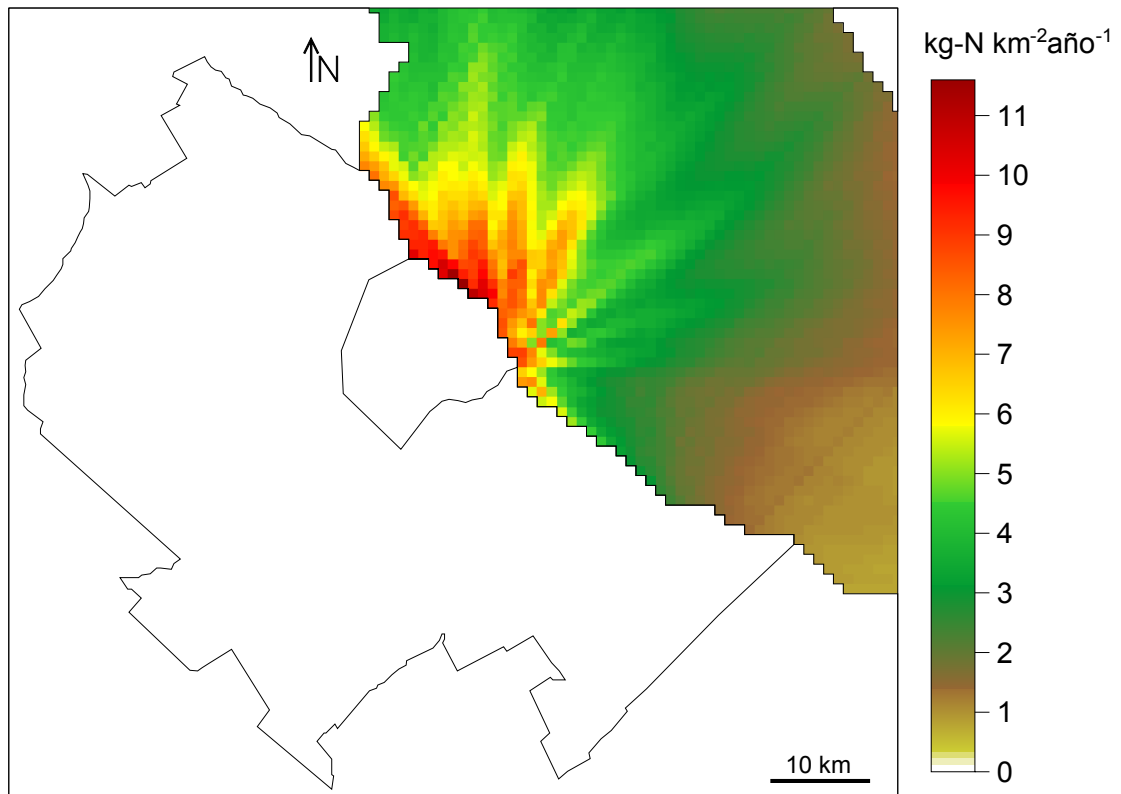


Figura 5.47 Flujo medio anual de depósito húmedo ($\text{kg-N km}^{-2} \text{año}^{-1}$) de N-NO_3^- .

En la Figura 5.48.a se presenta la distribución horizontal del flujo de depósito seco de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) y en la Figura 5.48.b la del depósito húmedo ($\text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$). El flujo de depósito seco de N presenta una fuerte disminución a medida que aumenta la distancia a la costa en todas las direcciones; desde valores de hasta $123.5 \text{ kg-N km}^{-2} \text{año}^{-1}$ en el primer kilómetro de distancia a la costa, hasta valores cercanos a los $23 \text{ kg-N km}^{-2} \text{año}^{-1}$ a 25 km de distancia. El flujo de depósito húmedo de nitrógeno alcanza un valor máximo de $14.6 \text{ kg-N km}^{-2} \text{año}^{-1}$ también frente a la ciudad de Buenos Aires; sin embargo, su disminución con la distancia a la costa es menor que la obtenida para el depósito seco. Por otra parte, de acuerdo con el mayor aporte relativo de vientos del sector S durante las horas con precipitación, observado durante el periodo considerado, el depósito húmedo es mayor en una zona del río al norte de la ciudad.

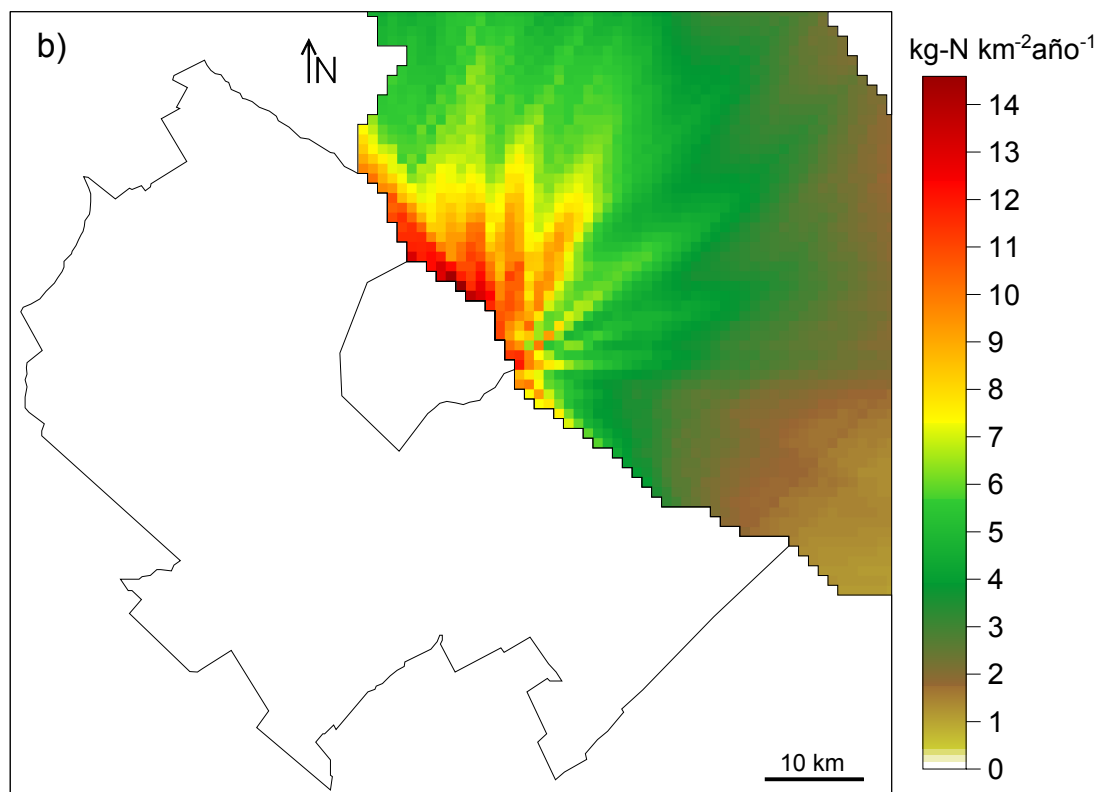
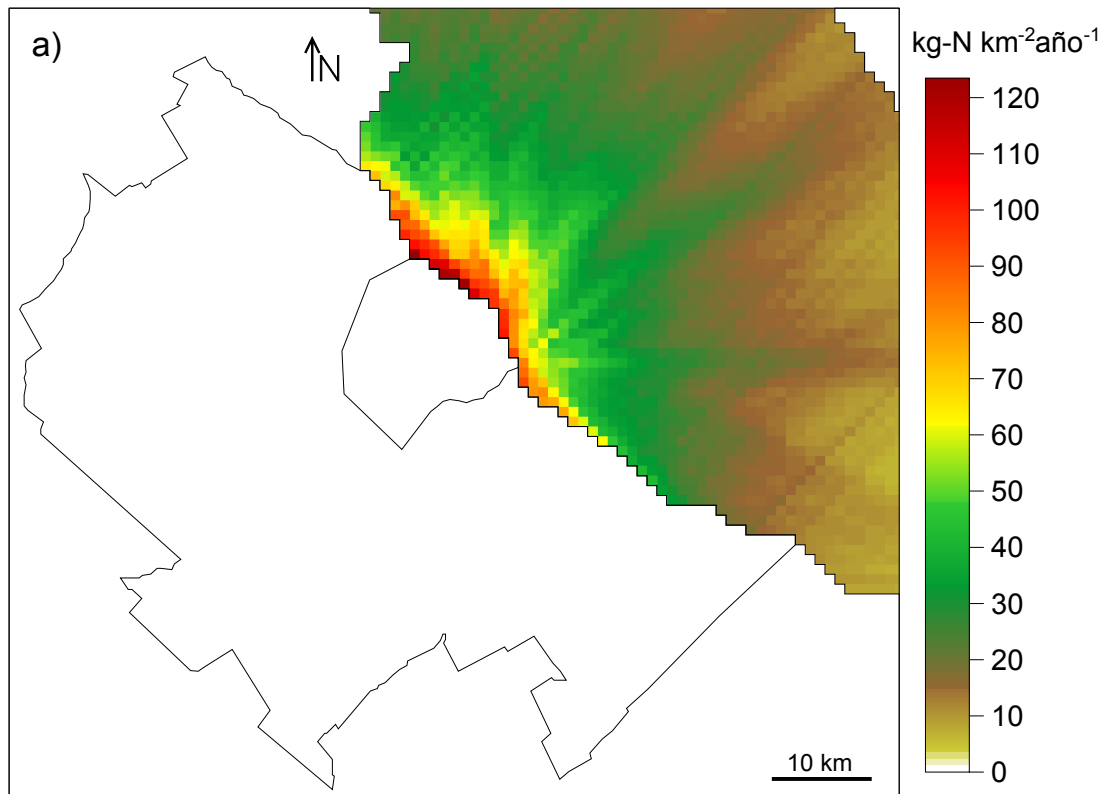


Figura 5.48 Flujo medio anual de depósito a) seco y b) húmedo de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$).

En la Figura 5.49 se presentan las variaciones de los depósitos seco y húmedo de N total con la distancia a la costa, desde la posición de máximo flujo de depósito de N total anual, en las direcciones a) Norte, b) Noreste y c) Este. En esta Figura se observa el marcado decaimiento del depósito seco de N con la distancia a la costa como consecuencia de la capacidad de dilución de la concentración de contaminantes en aire, debida a la atmósfera. Asimismo, se observa una relativamente baja disminución del depósito húmedo de N con la distancia debido a que el lavado de contaminantes por la precipitación se produce en toda la columna de aire.

La distribución horizontal del aporte relativo porcentual (%) del depósito húmedo ($\text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) al depósito (seco + húmedo) de N total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) se incluye en la Figura 5.50. En toda el área del río considerada, este aporte varía entre el 8.7% en zonas costeras y el 23.4% a ~30 km de distancia de la costa. De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 5.49, el aporte relativo del flujo de depósito húmedo al flujo de depósito total de N se incrementa a distancias alejadas de la costa.

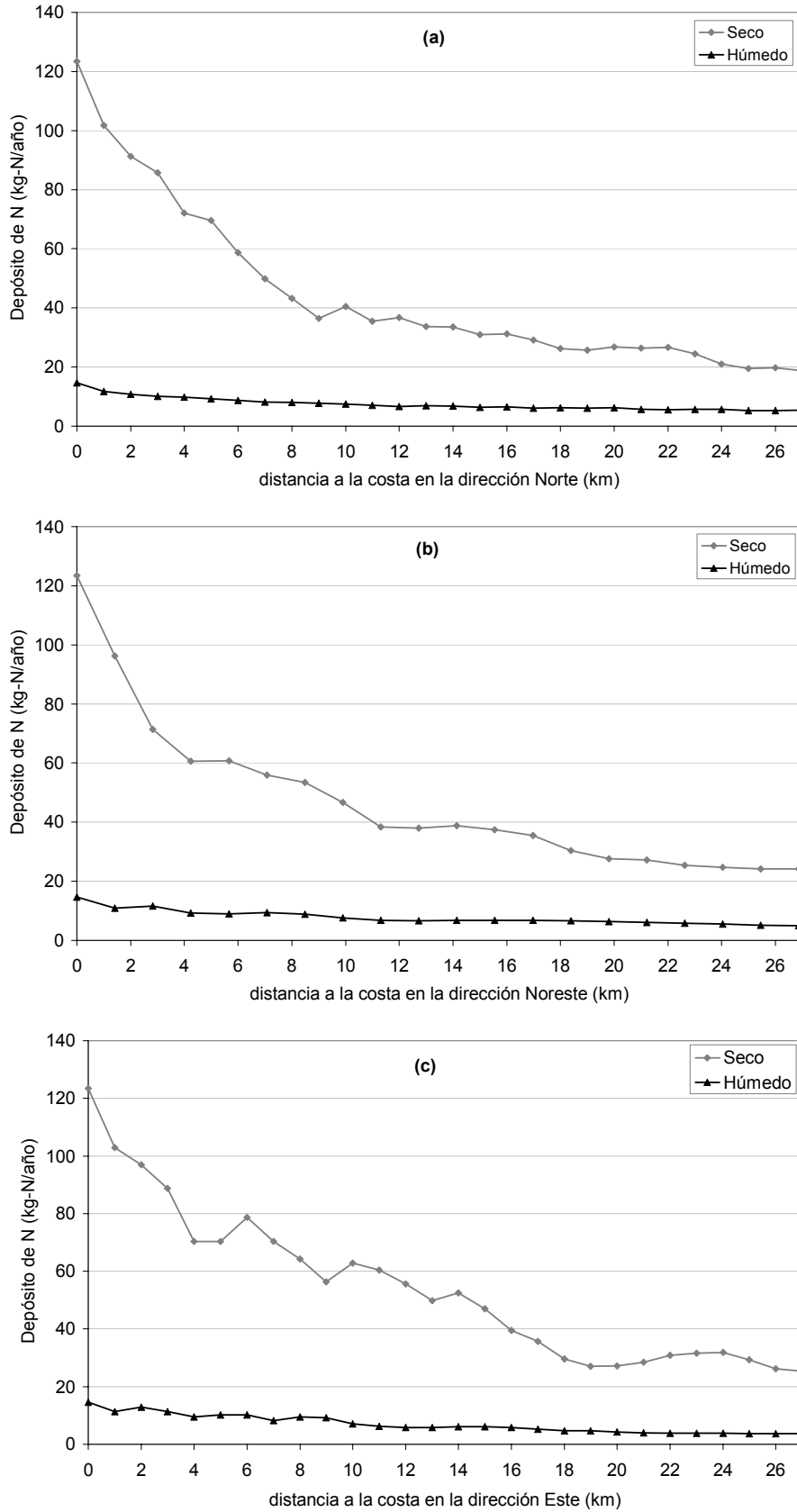


Figura 5.49 Variación de los flujos de depósito medios anuales seco y húmedo con la distancia a la costa, en las direcciones Norte (a), Noreste (b) y Este (c), desde la posición del flujo de depósito anual máximo de N total. (Ver Figuras 5.42, 5.48.a y 5.48.b).

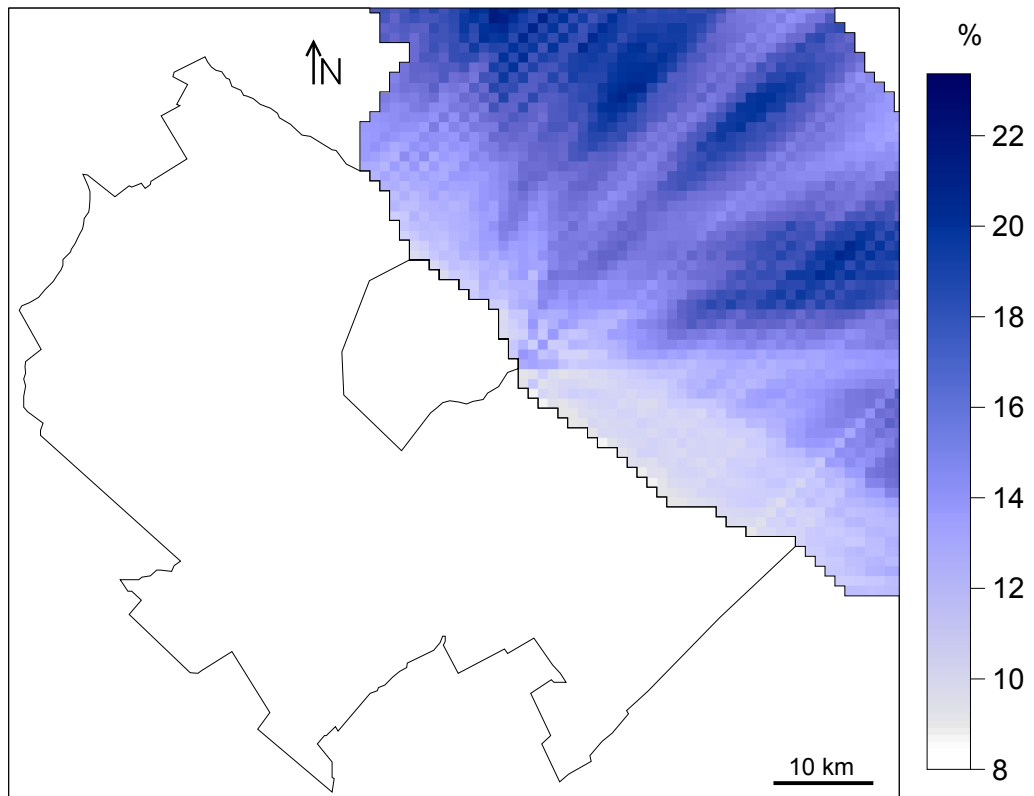


Figura 5.50 Aporte relativo (%) del depósito medio anual húmedo al depósito de N total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$).

Las Figuras 5.51 y 5.52 presentan las distribuciones horizontales de los flujos de depósito de N proveniente de las emisiones de NO_x desde las fuentes areales y puntuales, respectivamente. El flujo de depósito de N proveniente desde las fuentes areales (Figura 5.51) disminuye gradualmente con la distancia a la costa. En aguas costeras alcanza valores de hasta $119 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ y a distancias mayores a los 30 km los valores del flujo de depósito son menores que $20 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$.

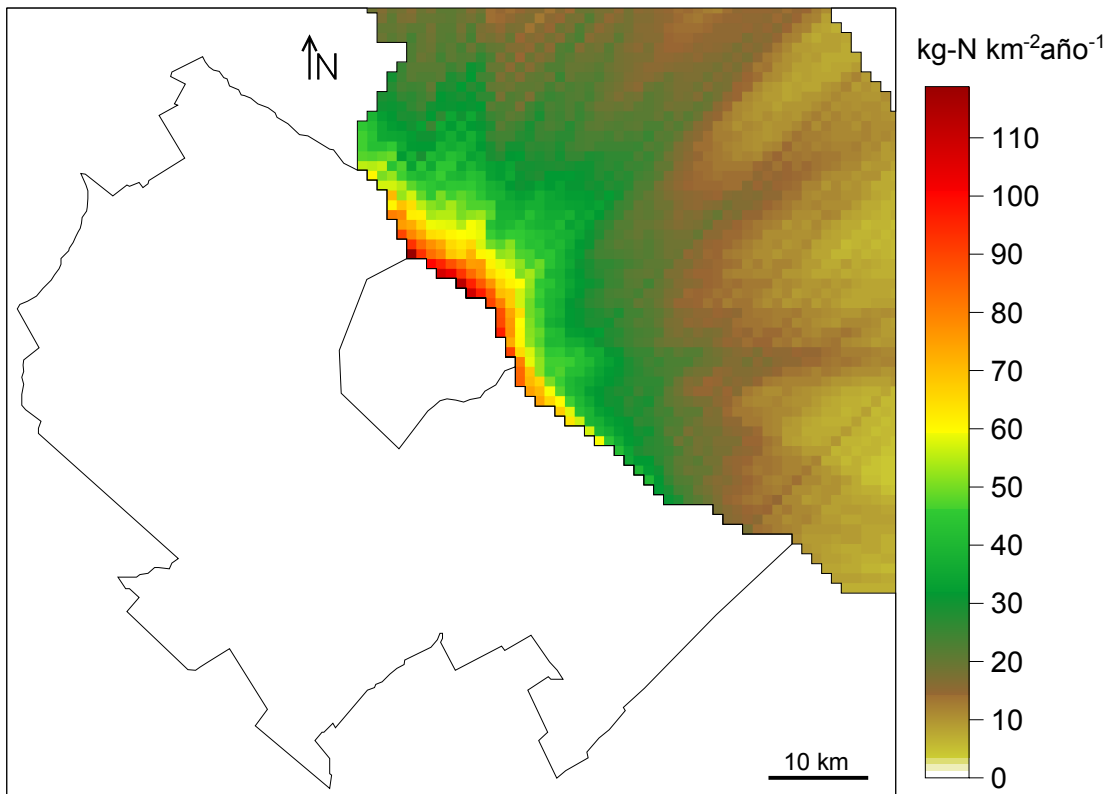


Figura 5.51 Flujo medio anual de depósito (seco + húmedo) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3$): aporte de las fuentes areales.

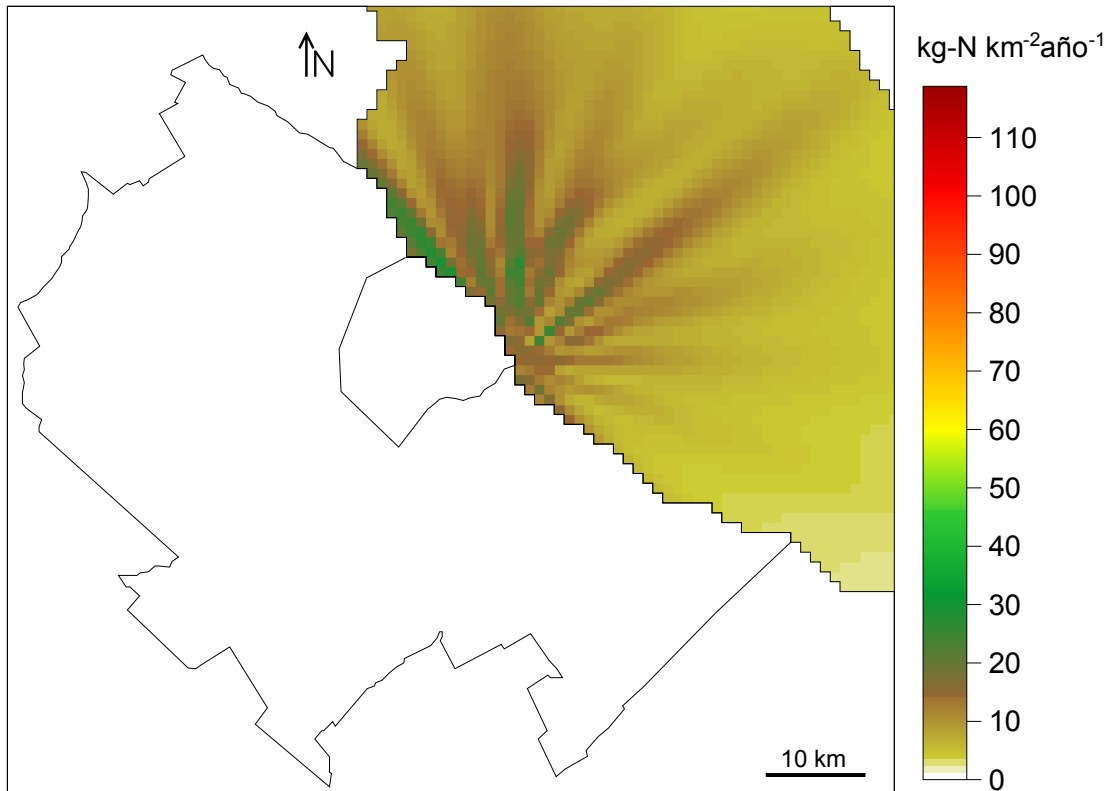


Figura 5.52 Flujo medio anual de depósito (seco + húmedo) de nitrógeno total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3$): aporte de las fuentes puntuales.

La distribución horizontal del depósito de nitrógeno resultante de la emisión de las fuentes puntuales (Figura 5.52) presenta una gran variación de acuerdo a las formas de las “plumas” de contaminantes en las distintas direcciones de viento. El flujo de depósito de N debido a las emisiones de este tipo de fuente alcanza valores de hasta $28 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ en aguas cercanas a la costa, en una de las direcciones de mayor superposición de las plumas de contaminantes (NW).

En toda el área considerada del Río de la Plata (2339 km^2), las fuentes areales contribuyen con $50720 \text{ kg-N año}^{-1}$ (73% del depósito total de N) y las fuentes puntuales con $19008 \text{ kg-N año}^{-1}$ (27%). Sin embargo, de acuerdo con las ubicaciones geográficas relativas de los distintos tipos de fuentes de emisión y al hecho de que las fuentes puntuales emiten desde altura y las areales lo hacen desde la superficie, las contribuciones relativas de ambos tipos de fuentes al depósito total en cada receptor pueden variar. En la Figura 5.53 se ilustra el aporte relativo (%) del depósito (húmedo + seco) total de nitrógeno proveniente de las fuentes puntuales respecto del depósito (húmedo + seco) de N total en cada receptor. El aporte de las fuentes puntuales al depósito total de N total varía entre 11-52%. El menor aporte ocurre en aguas cercanas a la costa, frente al Aeroparque Jorge Newbery (donde las emisiones provenientes de los aviones producen su mayor impacto). Los mayores aportes de las fuentes puntuales ocurren lejos de la costa y en las direcciones del viento más frecuentes.

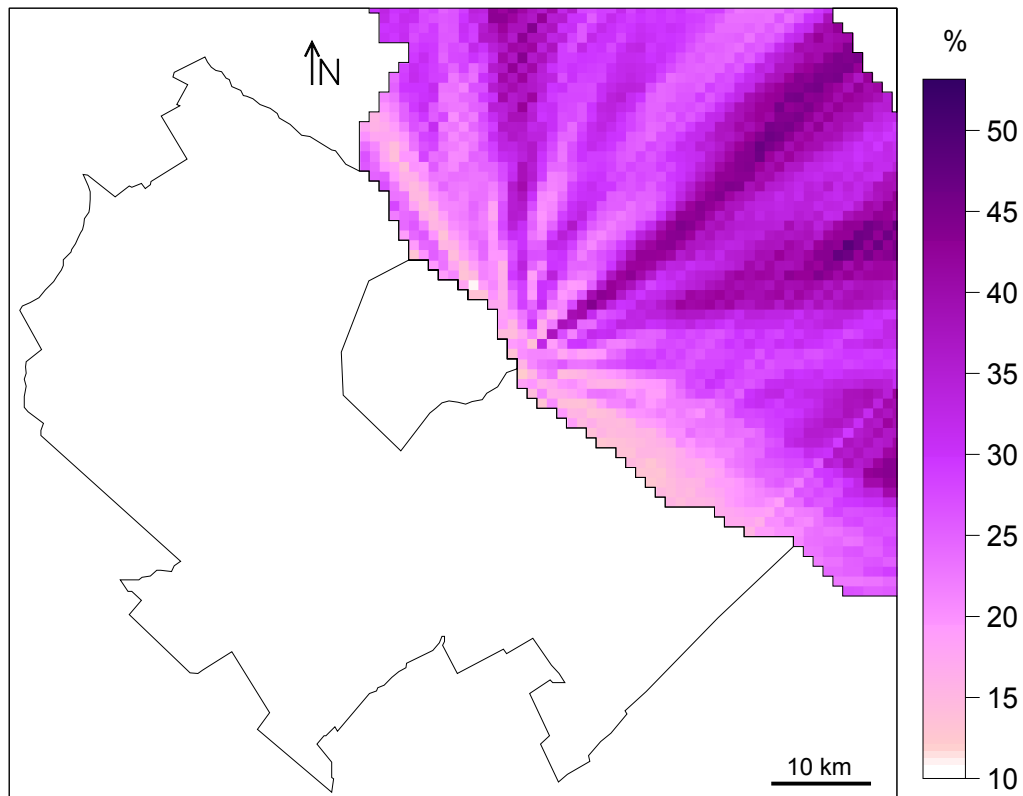


Figura 5.53 Aporte relativo (%) del depósito medio anual (1999-2001) proveniente de las fuentes puntuales al depósito de N total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$).

5.2.3 Comparación con valores de depósito de N obtenidos en aguas costeras en otras partes del mundo

Entre los factores que pueden introducir fuentes de error inciertas en la estimación de los depósitos obtenidos se encuentran: la incertidumbre en los valores estimados de las tasas de emisión de NO_x desde las diferentes fuentes consideradas, los valores de las variables meteorológicas observadas y las aproximaciones implícitas en las metodologías utilizadas para estimar la velocidad de depósito seco y los coeficientes de limpieza de las especies. Asimismo, en esta aplicación, los valores de las variables meteorológicas observadas en la

Estación Meteorológica Aeroparque Aero, fueron considerados representativos del área de estudio. En el caso particular, de la precipitación, esta es una aproximación que puede introducir errores. Por otra parte, debido a que el modelo DAUMOD-RD asume que los contaminantes son dispersados en el recinto antes de ser removidos, podría suponerse que los valores del depósito de N en agua lejos de la fuente podrían estar algo sobre-estimados. Sin embargo, esta sobre evaluación estaría compensada por el hecho de que el modelo evalúa el depósito en cada hora en forma independiente, dando lugar a posibles subestimaciones.

Dada la imposibilidad de evaluar las magnitudes de estos errores, los resultados del depósito de N obtenidos en este trabajo son comparados con valores del depósito de N en otras zonas costeras, presentados por otros autores. En la Tabla 5.1 se presentan los valores máximos de los flujos de depósito seco, húmedo y total de N total (= N-NO₂ + N-HNO₃ + N-NO₃⁻) obtenidos para las aguas costeras del Río de la Plata.

Tabla 5.1 Máximos flujos de depósito de N (kg-N km⁻² mes⁻¹) en aguas costeras del Río de la Plata.

	Depósito de N (N-NO₂ + N-HNO₃ + N-NO₃⁻)		
	Seco	Húmedo	Total
Ene	8.6	2.0	9.6
Feb	7.4	2.9	10.3
Mar	9.4	1.1	10.5
Abr	10.1	1.0	11.1
May	13.0	1.2	14.0
Jun	11.1	1.1	12.1
Jul	13.0	1.3	14.0
Ago	10.7	1.2	11.9
Sep	9.9	1.1	10.3
Oct	10.5	2.0	11.3
Nov	10.0	2.1	12.0
Dic	11.1	1.7	12.1

En esta Tabla, se observa que los máximos flujos del depósito total de N costero varían entre $9.6 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ en Enero y $14.0 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ en Mayo y Julio. Asimismo, de las Figuras 5.30-5.41, se obtiene que los máximos flujos de depósito seco de N varían entre $7.4 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ y $13.0 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Estos resultados son comparables con los flujos de depósito seco de N atmosférico en aguas costeras de otros lugares del mundo. Por ejemplo, de acuerdo con Poor *et al.* (2001), las tasas de depósito seco total a la Bahía de Tampa, FL (EE.UU.) tienden a variar entre $20\text{-}40 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Hertel *et al.* (2002), encontraron que el depósito seco de N total en aguas costeras del Mar del Norte puede estar en el rango $17\text{-}31 \text{ kg-N km}^{-2} \text{mes}^{-1}$. Asimismo, a partir de Gao (2002) puede obtenerse que el depósito seco de N en la Bahía Barnegat (EE.UU) es alrededor de $4 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Imboden *et al.* (2003) reportaron que los depósitos gaseosos de HNO_3 y NO_2 fueron las mayores contribuciones al flujo de depósito seco de N a la superficie del Lago Greenwood (EE.UU). Sus resultados mostraron que el depósito seco de N total de ambas especies varía entre $5 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$ y $120 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Whitall *et al.* (2003) reportaron valores de depósito seco de N inorgánico en el Río Neuse (EE.UU.) variando entre $12.5\text{-}26.7 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Por otra parte, el flujo de depósito seco medio obtenido por Carstensen *et al.* (2005) para el Estrecho de Kattegat es $17.7 \text{ kg-N km}^{-2}\text{mes}^{-1}$. Estos valores son comparables a los máximos valores costeros obtenidos en este trabajo (Tabla 5.1), aunque algo mayores. Esto se debe principalmente a que en los trabajos mencionados se consideran áreas de emisión más grandes y en algunos casos fuentes de emisión y aportes de otras especies (por ejemplo, NH_3). Como se mencionó en la Sección 2.1, el depósito seco de NH_3 puede no constituir una fuente neta de N para el cuerpo de agua dado que el NH_3 puede ser emitido

desde la superficie acuática y por lo tanto, las estimaciones de depósito seco que incluyen a esta especie podrían estar sobrestimadas (Hertel *et al.*, 2002; Clark y Kremer, 2005).

Por otra parte, los máximos flujos de depósito húmedo obtenidos para el Río de la Plata variaron entre 1.0-2.9 kg-N km⁻²mes⁻¹. Estos valores son alrededor de un orden de magnitud menor que los valores de depósito húmedo de N informados para otras zonas costeras del mundo (presentados en la Sección 2.6). Los comparativamente bajos valores de depósito húmedo obtenidos en este trabajo se deben a la baja frecuencia de horas con viento hacia el río y ocurrencia de precipitación y como consecuencia de que en una hora con precipitación el flujo de depósito húmedo es mayor que el de depósito seco y que además, dependiendo de la intensidad de la precipitación, esta diferencia puede ser significativa (Pineda Rojas y Venegas, 2005).

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó la transferencia de nitrógeno atmosférico a las aguas costeras del Río de la Plata. Los compuestos nitrogenados evaluados provienen de las emisiones localizadas en el Area Metropolitana de Buenos Aires. Se desarrolló el modelo de dispersión-reacción-depósito DAUMOD-RD, para evaluar la concentración en aire de dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido nítrico (HNO_3) gaseoso y nitrato (NO_3^-) aerosol a partir de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) a la atmósfera y los flujos de depósito húmedo y seco de estas especies sobre una superficie de agua.

Se aplicó el modelo DAUMOD-RD a las emisiones de NO_x desde las fuentes areales (automotores, actividades residencial, comercial y de pequeñas industrias y operaciones de los aviones en el Aeroparque Jorge Newbery y en el Aeropuerto Internacional Ministro Pistarini) ubicadas en el Area Metropolitana de Buenos Aires, para evaluar el aporte de estas fuentes al depósito de nitrógeno (N) atmosférico en el Río de la Plata. Asimismo, para estimar el aporte de las principales fuentes puntuales (chimeneas) ubicadas en la costa del AMBA, se aplicó el modelo de dispersión atmosférica CALPUFF. Las parametrizaciones de las reacciones químicas y de los procesos de depósito seco y húmedo incluidas en los modelos DAUMOD-RD y CALPUFF son similares. Ambos modelos fueron aplicados sobre una superficie de 2339 km^2 de aguas costeras del río, utilizando tres años (1999-2001) de información meteorológica horaria y considerando una resolución espacial de $1\text{km} \times 1\text{km}$ y una resolución de temporal de 1h. Los resultados obtenidos para el periodo 1999-2001 permiten concluir que:

- Los valores medios mensuales de las tasas diurnas de pérdida de concentración de NO_2 en la atmósfera varían entre 8.0-30.2 % h^{-1} , mientras que las tasas medias mensuales de formación de HNO_3 varían entre 2.8-9.3 % h^{-1} . Estos valores son consistentes con los resultados obtenidos en otros estudios (Kelly *et al.*, 1986; Kelly, 1987). Por otra parte, las menores tasas de transformación estimadas se presentan en invierno y las mayores en verano. La variación mensual en ambos parámetros muestra la influencia de la variación de la concentración de fondo de ozono y de la clase de estabilidad atmosférica sobre la oxidación de los óxidos de nitrógeno.
- Los valores medios mensuales de la fracción de HNO_3 disponible que se transforma en NO_3^- aerosol, varían entre 26.8-86.6 % h^{-1} . Los mayores valores ocurren en los meses de invierno y los menores en verano, debido en gran parte a la variación mensual de la temperatura del aire.
- Los valores medios mensuales de los coeficientes de limpieza incluidos en la parametrización del depósito húmedo del HNO_3 varían entre 0.30-0.82 h^{-1} ; mientras que los valores para el NO_3^- varían entre 0.50-1.36 h^{-1} . En general son mayores entre los meses de Enero y Marzo, cuando se presentó la mayor intensidad de la precipitación en horas con viento hacia el río.
- Los resultados obtenidos para la parametrización de la velocidad de depósito seco de las especies consideradas son consistentes con la evidencia de que el depósito seco de N- NO_2 sobre una superficie de agua está principalmente “controlado” por la superficie (Liss y Slinn, 1983); mientras que el depósito de N- HNO_3 está principalmente “controlado” por las condiciones atmosféricas (Wesely, 1989; Wesely y Hicks, 2000; Pryor y Sørensen, 2002).

Los valores medios mensuales de las velocidades de depósito seco del NO_2 , del HNO_3 gaseoso y del NO_3^- aerosol varían entre $0.02\text{-}0.03 \text{ s cm}^{-1}$, $0.66\text{-}0.90 \text{ s cm}^{-1}$ y $0.80\text{-}1.04 \text{ s cm}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son comparables con las velocidades de depósito reportadas en la literatura (Kelly, 1987; Hauglustaine *et al.*, 1994; Hertel *et al.*, 1995; Tarnay *et al.*, 2001; Holloway *et al.*, 2002; Luo *et al.*, 2002; Sickles II y Shadwick, 2002; Zhang y Chen, 2007). En todos los casos, los valores mínimos de la velocidad de depósito se presentan en Junio y los máximos ocurren en Septiembre, asociados a la menor velocidad media del viento en Junio y mayor en Septiembre.

- Los valores medios del depósito mensual de N-NO_2 varían entre $0.5\text{-}1.8 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$, siendo mayores en el periodo Mayo-Agosto y menores en Enero-Febrero. La variación mensual responde a las variaciones mensuales del número medio de horas con viento hacia el río y de las tasas de pérdida de NO_2 por oxidación fotoquímica.
- El depósito mensual medio húmedo de N-HNO_3 varía considerablemente entre $0.01\text{-}0.25 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$. Esta marcada variación, con mayores valores en meses cálidos y valores considerablemente menores en los meses fríos, está controlada por las variaciones mensuales de la tasa de formación de HNO_3 , de la tasa de formación de nitrato aerosol y de otros factores tales como la intensidad de la precipitación.
- A pesar de que las tasas de formación de HNO_3 son generalmente bajas, su alta solubilidad hace que el depósito seco de N-HNO_3 sobre la superficie acuática sea comparable al de N-NO_2 , variando entre $0.16 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$ en Junio y $1.33 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$ en Diciembre. Los mayores valores se presentan en

verano como consecuencia de la mayor actividad fotoquímica durante los meses cálidos. Otro factor que puede ser importante es la ocurrencia de viento hacia el río durante las horas diurnas (mayor emisión de NO_x y mayor formación de HNO_3).

- El depósito húmedo mensual medio de N-NO_3^- varía entre $0.1\text{-}0.5 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$. Los valores medios mensuales del depósito de esta especie no presentan un patrón de variación estacional claro. Los principales factores que controlan el depósito húmedo de N-NO_3^- son el número de horas con viento hacia el río y precipitación y el coeficiente de limpieza para el NO_3^- .
- Los valores medios del depósito seco de N-NO_3^- varían entre $0.17\text{-}0.94 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$, siendo mayores en el periodo Mayo-Septiembre y menores en Enero-Marzo. Esta variación responde principalmente a la variación mensual del número de horas con viento hacia el río.
- Los resultados obtenidos para tres años consecutivos revelan que los depósitos mensuales de las distintas especies de N presentan una considerable variación interanual, la cual es más significativa en el caso del depósito húmedo.
- Los valores medios mensuales de depósito de N total (= $\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$) varían entre $2.0\text{-}3.3 \text{ kg-N km}^{-2} \text{ mes}^{-1}$. Las contribuciones relativas al depósito medio de N total varían mensualmente entre: el 23-55% para el depósito seco de N-NO_2 , 0.3-12% para el depósito húmedo de N-HNO_3 , 6-44% para el depósito seco de N-HNO_3 , 5-23% para el depósito húmedo de N-NO_3^- y 8-29% para el depósito seco de N-NO_3^- .

- La contribución del depósito húmedo al depósito de N total varía, en promedio, entre el 6% en Septiembre y el 35% en Febrero, siendo en general menor que el 20%. Este aporte relativamente bajo se debe al bajo número de horas con precipitación respecto del número total de horas con viento hacia el río, el cual varía entre 2.6% en Septiembre y 9.2% en Febrero.
- Por otra parte, las distribuciones mensuales del flujo de depósito seco de N total presentan una marcada disminución del depósito con la distancia a la costa en todas las direcciones, como consecuencia de la dispersión de los contaminantes en aire. En general, el flujo de depósito seco se reduce en un 50% de los valores máximos costeros a ~5 km de distancia a la costa. Asimismo, las zonas del río donde el depósito de N atmosférico es mayor pueden ser distintas en diferentes meses del año de acuerdo con la distribución mensual de direcciones de viento. Las distribuciones horizontales medias del flujo de depósito húmedo de N total ($=N-HNO_3 + N-NO_3^-$) presentan variaciones mensuales significativas de acuerdo con las distribuciones mensuales de direcciones de viento.
- Los máximos flujos de depósito seco se presentan en el primer kilómetro de distancia a la costa de la ciudad de Buenos Aires y varían entre 7.4-13.0 kg-N km⁻²mes⁻¹. Estos valores son comparables a los obtenidos por otros autores (Hertel *et al.*, 2002; Gao, 2002; Imboden *et al.*, 2003; Poor *et al.*, 2001; Carstensen *et al.*, 2005) para aguas costeras en otras partes del mundo.
- Los máximos flujos de depósito húmedo varían entre 1.0-2.9 kg-N km⁻²mes⁻¹. Estos valores son alrededor de un orden de magnitud menor que los valores de depósito húmedo de N reportados para otras zonas costeras del mundo.

Estos valores relativamente bajos pueden deberse al escaso número de horas con viento hacia el río y precipitación.

- La distribución horizontal media anual del flujo de depósito de N total presenta mayores valores (de hasta $136.7 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$) frente a la Ciudad de Buenos Aires y hacia el Norte, como consecuencia de la mayor frecuencia (64% del total de horas con viento hacia el río) de vientos provenientes del sector SE-SW. A 5 km de la costa, los valores son aproximadamente la mitad de los máximos flujos costeros y a 20 km de distancia los valores son alrededor de $30 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$.
- Los flujos anuales medios de depósito seco de N-NO_2 , N-HNO_3 y N-NO_3^- presentan máximos valores costeros de 67.4, 26.5 y $31.1 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$, respectivamente, y sus distribuciones horizontales son relativamente similares. El flujo anual medio de depósito seco de N total presenta una fuerte disminución a medida que aumenta la distancia a la costa en todas las direcciones; desde valores de hasta $123.5 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ en el primer kilómetro de distancia a la costa, hasta valores de $\sim 23 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$ a 25 km de distancia.
- Los flujos de depósito húmedo de N-HNO_3 y N-NO_3^- varían espacialmente de acuerdo con la variación de la concentración de cada especie en situaciones de viento hacia el río y precipitación. En aguas cercanas a la costa, el flujo de depósito húmedo de N-HNO_3 alcanza un valor máximo de $3.5 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$; mientras que el mayor valor del flujo de depósito húmedo de N-NO_3^- es $11.6 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$. El valor máximo del flujo anual medio de depósito húmedo de N total es $14.6 \text{ kg-N km}^{-2}\text{año}^{-1}$.

- La distribución horizontal media del aporte relativo del depósito húmedo al depósito de N total varía entre el 8.7% en aguas costeras y el 23.4% a ~30 km de distancia de la costa. El aumento del aporte relativo del depósito húmedo con la distancia a la costa se debe a que la lluvia “lava” las especies presentes de toda la columna de aire; mientras que el depósito seco es proporcional a la concentración de las especies cerca de la superficie y ésta disminuye con la distancia a la fuente.
- En toda el área considerada del Río de la Plata (2339 km²), las fuentes areales contribuyen con el 73% del depósito total de N y las fuentes puntuales con 27% restante. Sin embargo, los resultados indican que las contribuciones relativas de las fuentes puntuales al depósito de N total en cada receptor pueden variar entre el 11-52%, siendo menores en aguas cercanas a la costa.
- El flujo de depósito total medio anual obtenido en toda el área es 29.8 kg-N km⁻² año⁻¹. Los aportes relativos a este valor son: 44%, 22% y 20% resultan de los depósitos secos de N-NO₂, N-HNO₃ y N-NO₃⁻, respectivamente; mientras que el 3% y 11% provienen del depósito húmedo de N-HNO₃ y N-NO₃⁻, respectivamente.
- De la aplicación de los modelos de dispersión-depósito se obtuvo que el depósito atmosférico anual medio de N total (N-NO₂ + N-HNO₃ + N-NO₃⁻) en 2339 km² de superficie de río es 69728 kg-N año⁻¹ (~0.2 ton-N d⁻¹). Por otra parte, de acuerdo con resultados de distintas campañas, las concentraciones de NO₃⁻ en el Río de la Plata Interior varían entre 0.2-13.0 mg-N l⁻¹, siendo mayores en aguas costeras frente a Santo Domingo y menores frente a San Fernando (Jaime *et al.*, 2001). En algunas zonas, las máximas

concentraciones de nitrógeno en agua observadas superan el máximo valor permitido para la región (10 mg-N l^{-1}). Asimismo, Nagy *et al.* (2002) determinaron que el estuario está moderadamente eutroficado y que presenta una tendencia a empeorar las condiciones de eutroficación, debido en parte a la creciente descarga de nutrientes. Teniendo en cuenta los aportes de nitrato de los principales ríos ($\sim 440 \text{ ton-N d}^{-1}$) y de los pequeños tributarios y ductos provenientes del AMBA (60 ton-N d^{-1}), los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que el aporte atmosférico es significativamente menor ($<0.1\%$ de estos aportes). De esta forma, puede inferirse que el estado actual del río en relación a la presencia de nitrato resulta principalmente de las descargas de los principales ríos y efluentes líquidos provenientes del AMBA, resultando el efecto del depósito atmosférico de N proveniente de las emisiones de óxidos de nitrógeno en el AMBA prácticamente despreciable.

A partir de los resultados obtenidos, es posible concluir que el modelo desarrollado DAUMOD-RD constituye una herramienta útil para estimar la concentración de contaminantes nitrogenados en aire y el depósito total (seco y húmedo) de nitrógeno (N) atmosférico sobre una superficie de agua, cuando las emisiones provienen de un gran número de fuentes areales, como por ejemplo, una ciudad costera.

Para el caso de un gran número de fuentes de emisión urbanas (areales), mediante la aplicación del modelo propuesto (DAUMOD-RD) es posible evaluar la descarga de N en aguas costeras a través de la atmósfera y el aporte relativo de las principales especies que contribuyen a este aporte; estudiar la variación espacio-temporal de los depósitos mensuales húmedos y secos y analizar la

influencia de los principales factores que controlan estos procesos en la capa límite atmosférica, considerando una alta resolución espacio-temporal y con un costo computacional bajo.

REFERENCIAS

- AA-AGOSBA-ILPLA-SHN. 1997. Calidad de las Aguas de la Franja Costera Sur del Río de la Plata (San Fernando-Magdalena). Visión institucional. Secretaría de Obras Públicas. Dirección Nacional de Gestión de los Recursos Hídricos.
- AGOSBA-OSN-SIHN. 1992. Calidad de las Aguas – Franja Costera Sur (San Isidro-Magdalena). Informe de Avance. pp. 168.
- AGOSBA-OSN-SIHN. 1994. Río de la Plata. Calidad de las Aguas. Franja Costera Sur, Servicio de Hidrografía Naval, 53 pp.
- Ambio. 1990. Special issue: Marine eutrophication. *Ambio* 19, 3.
- Ames, M.R.; Zemba, S.G.; Yamartino, R.J.; Valberg, P.A.; Green, L.C. 2002. Comments on: using CALPUFF to evaluate the impacts of power plant emissions in Illinois: model sensitivity and implications. *Atmospheric Environment* 36, 2263-2265.
- Aleksandropoulou V.; Lazaridis M. 2004. Spatial distribution of gaseous and particulate matter emissions in Greece. *Water, Air and Soil Pollution* 153, 15-34.
- Allegrini, I.; DeSantis, F.; DiPalo, V.; Febo, A.; Perrino, C.; Possanzini, M. 1987. Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Science of the Total Environment* 67, 1-16.
- Anatolaki, Ch.; Tsitouridou, R. 2007. Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Research* 85, 3-4, 413-428.
- Ariztegui J.; Casanova J.; Valdes M. 2004. A structured methodology to calculate traffic emissions inventories for city centres. *Science of the Total Environment* 334-335, 101-109.
- Atkeson, T.; Greening, H.; Poor, N. 2007. Bay region atmospheric chemistry experiment (BRACE). *Atmospheric Environment* 41, 20, 4163-4164.
- Arya, S.P. 1999. *Air Pollution Meteorology*. Oxford University Press. New York. 310pp.
- Atkinson, R. 1991. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20, 3, 459-507.
- Atkinson, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.
- Atkinson, R.; Carter, W.P.L.; Darnall, K.R.; Winer, A.M.; Pitts, J.N. 1980. A smog chamber and modeling study of the gas-phase NO_x-air photo-oxidation of

- toluene and the aerosols. *International Journal of Chemical Kinetics* 12, 779-836.
- Atkinson, R.; Lloyd, A.C.; Wings, L. 1982. An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NO_x/SO₂ photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmospheric Environment* 16, 6, 1341-1355.
- Bari, A.; Ferraro, V.; Wilson, L.R.; Luttinger, D.; Husain, L. 2003. Measurements of gaseous HONO, HNO₃, SO₂, HCl, NH₃, particulate sulfate and PM_{2.5} in New York, NY *Atmospheric Environment* 37, 2825–2835.
- Barrie, L.A. 1981. The prediction of rain acidity and SO₂ scavenging in Eastern North America. *Atmospheric Environment* 15, 31-41.
- Bergström, A.; Jansson, M. 2006. Atmospheric nitrogen deposition has caused enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere. *Global Change Biology* 12, 635-643.
- Berkowicz, R. 2000. A simple model for urban background pollution. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment* 65, 259-267.
- Best, A.C. 1950. The size distribution of raindrops. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 76, 16-36.
- Bogo, H.; Negri, R.M.; San Román, E. 1999. Continuous measurement of gaseous pollutants in Buenos Aires City. *Atmospheric Environment* 33, 2587–2598.
- Businger, J.A. 1986. Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *Journal of Applied Meteorology* 25, 438-444.
- Calderón, S.M.; Poor, N.; Campbell, S.W. 2007. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.067 (en prensa).
- CARP. 1989. Estudio para la evaluación de la contaminación en el Río de la Plata. Informe de Avance. Comisión Administradora del Río de la Plata. 421 pp.
- Carsen, A.E. 2002. Aportes de contaminantes y sedimentos al Río de la Plata Interior. Proyecto FREPLATA. Informe de Avance, 27 pp.
- Carsen, A.E.; Perdomo, A.; Arriola, M. 2004. Contaminación de aguas, sedimentos y biota. Proyecto FREPLATA. Informe Técnico, 49 pp.
- Carstensen, J.; Frohn, L.M.; Hasager, C.B.; Gustafsson, B.G. 2005. Summer algal blooms in a coastal ecosystem: the role of atmospheric deposition versus entrainment fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 62, 595-608.
- Carter, W.P.L.; Lloyd, A.C.; Sprung, J.L.; Pitts, J.N. 1979. Computer modeling of smog chamber data: progress in validation of a detailed mechanism for the

photo-oxidation of propene and n-butane in photochemical smog. *International Journal of Chemical Kinetics* 11, 45-101.

- Castro, M.; Driscoll, C.; Jordan, T.; Reay, W.; Boynton, W.; Seitzinger, S.; Styles, R.; Cable, J. 2000. Contribution of atmospheric deposition to the total nitrogen loads to thirty-four estuaries on the Atlantic and Gulf Coasts of the United States. In R. A. Valigura, R. Alexander, M. Castro, T. Meyers, H. Paerl, P. Stacey, & R. Turner (Eds.), *Nitrogen loading in coastal water bodies: An atmospheric perspective*. Coastal and estuarine studies series (vol. 57, pp. 77–106). Washington, DC: American Geophysical Union.
- Chate, D.M.; Pranesha, T.S. 2004. Field studies of scavenging of aerosols by rain events. *Aerosol Science* 35, 695-706.
- Chate, D.M.; Rao, P.S.P.; Naik, M.S.; Momin, G.A.; Safai, P.D.; Ali, K. 2003. Scavenging of aerosols and their chemical species by rain. *Atmospheric Environment* 37, 2477-2484.
- CIM-FADU-UBA. 2004. Centro de Información Metropolitana. Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo. Universidad de Buenos Aires. <http://www.fadu.uba.ar/sitios/cim/index.htm>
- Clark, H.; Kremer, J.N. 2005. Estimating direct and episodic atmospheric nitrogen deposition to a coastal waterbody. *Marine Environmental Research* 59, 349–366
- Correll, D.L.; Ford, D. 1982. Comparisons of precipitation and land runoff as sources of estuarine nitrogen. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 15: 45-56.
- Crutzen, P.J. 1990. Biomass burning: A large factor in the photochemistry and ecology of the tropics. Presented at Chapman Conference on Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications, AGU, Williamsburg, Va.
- Csanady, G.T. 2001. *Air-Sea Interaction - Laws and Mechanisms*, Cambridge Uni. Press, 242 pp.
- Danalatos, D.; Glavas, S. 1999. Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmospheric Environment* 33, 3417-3425.
- Danalatos, D.; Glavas, S.; Kambezidis, H.; 1995. Atmospheric nitric acid concentrations in a Mediterranean site, Patras, Greece. *Atmospheric Environment* 29, 1849-1852.
- Davidson, C.I.; Wu, Y.L. 1989. Dry deposition of particles and vapors, in *Acid Precipitation*, Vol. 3, editado por S.E. Lindberg, A.L. Page y S.A. Norton. Springer-Verlag, Berlin, pp 103-209.

- de Jonge, V.N.; Elliott, M.; Orive, E. 2002. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. *Hydrobiologia* 475/476: 1–19
- de Leeuw, G.; Cohen, L.; Frohn, L.M.; Geernaert, G.; Hertel, O.; Jensen, B.; Jickells, T.; Klein, L.; Kunz, G.; Lund, S.; Moerman, M.; Müller, F.; Pedersen, B.; Salzen, K.; Schlüenzen, H.; Schulz, M.; Skjøth, C.A.; Sørensen, L.L.; Spokes, L.; Tamm, S.; Vignati, E. 2001. Atmospheric input of nitrogen in the North Sea: ANICE Project Overview. *Continental Shelf Research* 21, 2073-2094.
- Duce, R.A. 1986. The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity, p. 497- 529. In P. Buat-Menard [ed.], *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Reidel.
- Duce, R.A.; Liss, P.S. 2002. *The Surface Ocean-Lower Atmosphere Study*. *Atmospheric Environment* 36, 5119-5120.
- Elmgren, R. 1989. Man's impact on the ecosystem of the Baltic Sea: Energy flows today and at the turn of the century. *Ambio* 18, 326-332.
- EMEP/CORINAIR. 2001. *Emission Inventory Guidebook. Air Traffic*. B851.
- ENARGAS. 2000. Ente Nacional Regulador del Gas. Transporte y distribución. www.enargas.gov.ar
- European Environment Agency. 2001. *Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, Third Edition*, Copenhagen.
- FCS. 1997. *Calidad de las Aguas de la Franja Costera Sur del Río de la Plata (San Fernando-Magdalena)*. Ed. Consejo Permanente para el Monitoreo de la Calidad de las Aguas de la Franja Costera Sur del Río de la Plata.
- Fisher, D.C.; Oppenheimer, M.P. 1991. Atmospheric nitrogen deposition and the Chesapeake Bay estuary. *Ambio* 20, 102-108.
- Forrest, J.; Garber, R.W.; Newman, L. 1981. Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: the coal-fired Cumberland plume. *Atmospheric Environment* 15, 2273–2282.
- Framiñan, M.B.; Etala, M.P.; Acha, E.M.; Guerrero, R.A.; Lasta, C.A.; Brown, O.B. 1997. *Physical Characteristics and Processes of the Río de la Plata Estuary. Estuaries of South America. Their Geomorphology and Dynamics*. Springer. Chapter 8, 161-194.
- FREPLATA. 2004. *Análisis Diagnóstico Transfronterizo del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Documento Técnico. Proyecto Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31*.
- Frössling, N. 1938. The evaporating of falling drops. *Bairr. Geophys.* 52, 170-216.

- Galloway, J.N.; Dentener, F.J.; Capone, D.G.; Boyer, E.W.; Howarth, R.W.; Seitzinger, S.P.; Asier, G.P.; Cleveland, C.C.; Green, P.A.; Holland, E.A.; Kart, D.M.; Michaels, A.F.; Porter, J.H.; Townsend, A.R.; Vö Rösmarty, C.J. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry* 70, 153–226.
- Gao, Y. 2002. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay. *Atmospheric Environment* 36, 5783-5794.
- Garland, J.A. 1978. Dry and wet removal of sulfur from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 349-362.
- Geigert, 1991. Estimated dry deposition to a hardwood forest in North Central Connecticut. The University of Connecticut, 106 pp.
- GESAMP 1989. The atmospheric input of trace species to the world ocean: Reports and studies 38. World Meteorological Association.
- Gifford, F.A. 1970. Atmospheric Diffusion in an Urban Area, NOAA Research Lab., 33, 8 pp.
- Gifford, F.A.; Hanna, S.R. 1973. Modelling urban air pollution. *Atmospheric Environment* 7, 131-136.
- Greenfield, S.M. 1957. Rain scavenging of radioactive particulate matter from the atmosphere., *Journal of Meteorology* 14, 115-125.
- Gruber, N. 2004. The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influences on atmospheric CO₂ variations. In: *The Ocean Carbon Cycle and Climate*, edited by M. Follows and T. Oguz, pp. 97– 148, Springer, New York.
- Gryning, S.E.; Footslog, A.A.M.; Irwin, J.S.; Silvertsen, B. 1987. Applied dispersion modelling based on meteorological scaling parameters. *Atmospheric Environment* 21, 79-89.
- Hameed, S.; Dignon, J. 1988. Changes in the geographical distributions of global emissions of NO_x and SO_x from fossil-fuel combustion between 1966 and 1980. *Atmospheric Environment* 22, 441– 449.
- Hanna, S.R. 1971. A simple method of calculating dispersion from urban area sources. *Journal of Air Pollution Control Association* 21, 774-777.
- Hanna, S.R.; Briggs, G.A.; Hosker, R.P. 1982. *Handbook on Atmospheric Diffusion*. U.S. Department of Energy, Tech. Inf. Center, Oak Ridge, TN.
- Hao, J.; Wang, L.; Shen, M.; Li, L.; Hu, J. 2007. Air quality impacts of power plant emissions in Beijing. *Environmental Pollution* 147, 401-408.
- Hauglustaine, D.A.; Granier, C.; Brasseur, G.P. ; Megie, G. 1994. The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system. *Journal of Geophysical Research* 99, 1173-1186.

- Hertel, O.; Ambelas Skjøth, C.; Frohn, L.M.; Vignati, E.; Frydendall, J.; de Leeuw, G.; Schwarz, U.; Reis, S. 2002. Assessment of the atmospheric nitrogen and sulphur inputs into the North Sea using a Lagrangian model. *Physics and Chemistry of the Earth* 27, 1507-1515.
- Hertel, O.; Christensen, J.; Runge, E.H.; Asman, W.A.H.; Berkowicz, R.; Hovmand, M.F. 1995. Development and testing of a new variable scale air pollution model – ACDEP. *Atmospheric Environment* 29, 11, 1267–290.
- Hicks, B.B. 1982. In: *Critical Assessment Document on Acid Deposition (Chapter VII-Dry Deposition)*. ATDL Contribution File No. 81/24. Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory. NOAA. Oak Ridge, TN.
- Hicks, B.B.; McMillen, R.T. 1984. A simulation of the eddy accumulation method for measuring pollutant fluxes. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 23, 637-643.
- Hicks, B.B.; Baldocchi, D.D.; Meyers, T.P.; Hosker Jr.P.; Matt, D.R., 1987. A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air and Soil Pollution* 36, 311–330.
- Hoek, G.; Mennen, M.G.; Allen, G.A.; Hofschreuder, P.; Meulen, T.V. 1996. Concentrations of acidic air pollutants in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 30, 3141–3150.
- Holloway, T.; Levy, H.; Carmichael, G. 2002. Transfer of reactive nitrogen in Asia: development and evaluation of a source–receptor model. *Atmospheric Environment* 36, 4251-4264.
- Hosker, R.P. 1974. A comparison of estimation procedures for overwater plume dispersion. *Proceedings of the Symposium on Atmospheric Diffusion and Air Pollution*, American Meteorological Society, Boston, MA, 281–288.
- Hosker, R.P. 1980. *Practical Application of Air Pollution Deposition Models-Current Status, Data Requirements and Research Needs*. In Proc. Of the Int. Conf. on Air Pollutants and their Effects on the Terrestrial Ecosystem, Alberta, Canada, John Wiley & Sons, N.Y.
- Imboden, A.; Christoforou, S.; Salmon, L.G. 2003. Determination of atmospheric nitrogen input to Lake Greenwood, South Carolina: Part 2 – gaseous measurements and modeling. *Journal of Air and Waste Management Association* 53, 1499-1508.
- INDEC. 2002. *Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2001*, Ciudad de Buenos Aires, Instituto Nacional de Estadística y Censos, Argentina (www.indec.mecon.gov.ar).
- Jaime, P.R.; Menéndez, A.N.; Natale, O. 2001. Balance y Dinámica de Nutrientes Principales en el Río de la Plata Interior. INA. Laboratorio de Hidráulica/Programa Nacional de Calidad de Agua.

- Janssen, L.; van Wakeren, J.; van Duuren, H.; Elshout, A. 1988. A classification of NO oxidation rates in power plants plumes based on atmospheric conditions. *Atmospheric Environment* 22, 43–53.
- Jenkin, M.E.; Clemitshaw, K.C. 2000. Ozone and other photochemical pollutants: chemical process governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 2499-2527.
- Jiang, G.; Lamb, B.; Westberg, H. 2003. Using back trajectories and process analysis to investigate photochemical ozone production in the Puget Sound region. *Atmospheric Environment* 37, 1489-1502.
- JICA. 2002. Estudio o línea de base de concentración de gases contaminantes en atmósfera en el área de Dock Sud en Argentina. Informe Final. Agencia de Cooperación Internacional del Japon en Argentina. Secretaría de Desarrollo Sustentable y Política Ambiental. 13 pp.
- Jickells, T.D. 2002. Emissions from the Oceans to the Atmosphere, Deposition from the Atmosphere to the Oceans and the Interactions Between them. In: W. Steffen, J. Jäger, D.J. Carson and C. Bradshaw (eds.). *Challenger of the Changing Earth. Proceedings of the Global Change Open Science Conference*, Amsterdam, The Netherlands, Springer-Verlag.
- Karppinen, A.; Kukkonen, J.; Elolähde, T.; Konttinen, M.; Koskentalo, T.; Rantakrans, E. 2000. A modelling system for predicting urban air pollution: model description and applications in the Helsinki metropolitan area. *Atmospheric Environment* 34, 3723–3733.
- Kelly, N.A. 1987. The photochemical formation and fate of nitric acid in the Metropolitan Detroit Area: ambient, captive-air irradiation and modeling results. *Atmospheric Environment* 21, 2163–2177.
- Kelly, N.A.; Ferman, M.A.; Wolff, G. 1986. The chemical and meteorological conditions associated with high and low ozone concentrations in Southeastern Michigan and nearby areas of Ontario. *Journal of the Air Pollution Control Association* 36, 150–158.
- Khoder, M.I. 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere* 49, 675-684.
- Kirkitsos, F.D.; Sikiotis, D. 1991. Nitric acid, ammonia and particulate nitrates, sulfates and ammonium in the atmosphere of Athens. *Ecistics* 348-349, 156-163.
- Klein, L. 1959. *Chemical Analysis*. In *River Pollution*. Academic Press. New York (Cited in Health and Welfare Canada, 1980). En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). December 1996. *Canadian Water Quality Guidelines*.

- Krishnamurthy, A.; Moore, J.K.; Zender, C.S.; Luo, C. 2007. Effects of atmospheric inorganic nitrogen deposition on ocean biogeochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 112.
- Larsen, R. K., III; Steinbacher, J.C.; Baker, J.E. 2001. Ammonia exchange between the atmosphere and the surface waters at two locations in the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology* 35, 4731– 4738.
- Laws, J.O.; Parsons, D.A. 1943. The relation of raindrop size to intensity. *EOS, Transactions, American Geophysical Union* 24, 452-460.
- Lee, H.S.; Kang, C.-M.; Kang, B.-W.; Kim, H.-K., 1999. Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea. *Atmospheric Environment* 33, 3143–3152.
- Lee, H.S.; Wadden, R.A.; Scheff, P.A. 1993. Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system. *Atmospheric Environment* 27A, 543–553.
- Lee, Y.; Schwartz, S.E. 1981. Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water. *Journal of Geophysical Research* 86, C12, 11971-11983.
- Levine, S.Z.; Schwartz, S.E. 1982. In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor. *Atmospheric Environment* 16, 7, 1725-1734.
- Levy, J.I.; Spengler, J.D.; Hlinka, D.; Sullivan, D.; Moon, D. 2002. Using CALPUFF to evaluate the impacts of power plant emissions in Illinois: model sensitivity and implications. *Atmospheric Environment* 36, 1063-1075.
- Liss, P.S.; Slinn, W.G.N. 1983. *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, NATO ASI Series, Reidel Pub. Co., 561 pp.
- Liu, L.-J.S.; Burton, R.; Wilson, W.E.; Koutrakis, P. 1996. Comparison of aerosol acidity in urban and semi-urban environments. *Atmospheric Environment* 30, 8, 1237-1245.
- Logan, J.A. 1983. Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets, *Journal of Geophysical Research* 88, 10785– 10807.
- Loosmore, G.A.; Cederwall, R.T. 2004. Precipitation scavenging of atmospheric aerosols for emergency response applications: testing and updated model with new real-time data. *Atmospheric Environment* 38, 993-1003.
- López, M.T.; Zuk, M.; Garibay, V.; Tzintzun, G.; Iniestra, R.; Fernández, A. 2005. Health impacts from power plant emissions in Mexico. *Atmospheric Environment* 39, 1199-1209.
- Loye-Pilot, M. D.; Martin, J. M.; Morelia, J. 1990. Atmospheric input of inorganic nitrogen to the western Mediterranean. *Biogeochemistry* 9, 117-134.

- Ludwig, F.L.; Gasiorek, L.S.; Ruff, R.E. 1977. Simplification of a Gaussian puff model for real-time minicomputer use. *Atmospheric Environment* 11, 431-436.
- Luo, Y.; Yang, X.; Carley, R.J.; Perkins, C. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen along the Connecticut coastline of Long Island Sound: a decade of measurements. *Atmospheric Environment* 36, 4517-4528.
- Marshall, J.S.; Palmer, W.McK. 1948. The distribution of raindrops with size. *Journal of Meteorology* 5, 165-166.
- Martin, J.-M.; Eelbaz-Poulichet, F.; Gweu, C.; Loye-Pilot, M.-D.; Han, G. 1989. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: An overview. *Marine Chemistry* 28, 159-182.
- Maul, P.R. 1980. Atmospheric transport of sulfur compound pollutants. Central Electricity Generating Bureau MID/SSD/80/0026/R. Nottingham, England.
- Mazzeo, N.A.; Venegas, L.E. 1991. Air pollution model for an urban area. *Atmospheric Research* 26, 165-179.
- Mazzeo N.A.; Venegas L.E. 2003. Carbon monoxide and nitrogen oxides emission inventory for Buenos Aires city (Argentina). Proceedings of the 4th International Conference on Urban Air Quality. Prague, 159-162.
- Mazzeo, N.A.; Venegas, L.E. 2004. Some aspects of air pollution in Buenos Aires City (Argentina). *International Journal of Environment and Pollution* 22, 4, 365-379.
- Mazzeo N.A.; Venegas L.E. 2005. The urban atmospheric dispersion model "DAUMOD": development, validation and applications to Buenos Aires City. *Mecánica Computacional XXIV*, 1355-1374.
- Mazzeo, N.A.; Venegas, L.E. 2007. Design of an air quality surveillance system for Buenos Aires City integrated by a NO_x monitoring network and atmospheric dispersion models. *Environmental Modeling and Assessment*. En prensa.
- Mazzeo, N.A.; Venegas, L.E.; Choren, H. 2005. Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmospheric Environment* 39, 3055–3068.
- Mazzeo, N.A.; Pineda Rojas, A.L.; Venegas, L.E. 2006. Contaminación del aire en el Gran Buenos Aires por NO_x y CO emitidos en la Ciudad de Buenos Aires. XXX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, AIDIS. Trabajo AR07004. CD- Rom.
- McGillis, W.R.; Edson, J.B.; Ware, J.D.; Daay, J.W.H.; Hare, J.E.; Fairall, C.W.; Wanninkhof, R. 2001. Carbon dioxide flux techniques performed during GasEx-98. *Marine Chemistry* 75, 267-280.
- McGillis, W.R.; Edson, J.B.; Zappa, C.J.; Ware, J.D.; McKenna, S.P.; Terray, E.A.; Hare, J.E.; Fairall, C.W.; Drennan, W.; Donelan, M.; DeGrandpre, M.D.;

- Wanninkhof, R.; Feely, R.A. 2004. Air-sea CO₂ exchange in the equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research* 109, C08S02.
- McHugh, C.A.; Carruthers, D.J.; Edmundo, H.A. 1997. ADMS-Urban: an air quality management system for traffic, domestic and industrial pollution. *International Journal of Environment and Pollution* 8, 437-440.
- McMahon, R.T.; Denison, P.J. 1979. Empirical atmospheric deposition parameters-a survey. *Atmospheric Environment* 13, 571-585.
- McNeely, R.N.; Neimanis, V.P.; Dwyer, L. 1979. Nitrogen-ammonia. In *Water Quality Sourcebook. A Guide to Water Quality Parameters*. Water Quality Branch. Inland Waters Directorate. Environment Canada. Ottawa. pp 26-27. En: CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). December 1996. *Canadian Water Quality Guidelines*.
- Menendez, A.N.; Jaime, P.; Natale, O.E. 2002. Nutrients balance in the Río de la Plata River using mathematical modeling. 5th International Conference *IdroInformatics*, Cardiff, UK.
- Mensink, C. 2000. Validation of urban emission inventories. *Environmental Monitoring and Assessment* 65, 31-39.
- Mircea, M.; Stefan, S.; Fuzzi, S. 2000. Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distributions. *Atmospheric Environment* 34, 5169-5174.
- Mircea, M.; Stefan, S.; Facchini, M.C.; Fuzzi, S. 2004. Analytical formulas for the below-cloud scavenging coefficient of an irreversibly soluble gas: a quantitative evaluation for HNO₃. *International Journal of Environment and Pollution* 21, 6, 547-565.
- Miller, C.A.; Hidy, G.; Hales, J.; Kolb, C.E.; Werner, A.S.; Haneke, B.; Parrish, D.; Frey, H.C.; Rojas-Bracho, L.; Deslauriers, M.; Pennell, B.; Mobley, J.D. 2006. Air emission inventories in North America: a critical Assessment. *Journal of the Air & Water Management Association* 56, 1115-1129.
- Nagy, G.J.; Gómez-Erache, M.; López, C.H.; Perdomo, A.C. 2002. Distribution patterns of nutrients and symptoms of eutrophication in the Rio de la Plata river estuary system. *Hydrobiologia* 475/476, 125-139.
- Nagy, G.J.; Martinez, C.M.; Caffera, R.M.; Pedraloza, G.; Forbes, E.A.; Perdomo, A.C.; Laborde, J.L. 1997. The Hydrological and Climatic Setting of the Río de la Plata In: *The Río de la Plata, an Environmental Review, An EcoPlata Project Background Report*. Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia. 17-68.
- Neal, C.; Robson, A.J. 2000. A summary of river water quality data collected within the Land-Ocean Interaction Study: core data for eastern UK rivers draining to the North Sea. *The Science of the Total Environment* 251/252, 585-665.

- Nixon, S.W. 1995. Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. *Ophelia* 41, 199–219.
- OMS. 1995. Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable. Segunda Edición. Volumen 1. Recomendaciones.
- Oost, W. 1998. The ASGAMAGE Workshop, Report 98-02 KNMI, De Bilt, The Netherlands. pp. 126.
- Paerl, H.W. 1985. Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition: Current perspectives. *Ophelia* 41, 237–259.
- Paerl, H.W. 1993a. Emerging role of atmospheric nitrogen deposition in coastal eutrophication: Biogeochemical and trophic perspectives. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50, 2254-2269.
- Paerl, H.W. 1993b. Interaction of nitrogen and carbon cycles in the marine environment, 343-381. In T Ford [ed.], *Aquatic microbiology: an ecological approach*. Blackwell.
- Paerl, H.W. 1995. Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition: Current perspectives. *Ophelia* 41, 237-259.
- Paerl, H.W. 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography* 42, 5, 2, 1154-1165.
- Paerl, H.W. 2002. Connecting atmospheric nitrogen deposition to coastal eutrophication. *Environmental Science and Technology* A36, 323–326.
- Paerl, H.W.; Fogel, L. 1994. Isotopic characterization of atmospheric nitrogen inputs as sources of enhanced primary production in coastal Atlantic Ocean waters. *Marine Biology* 119, 635-645.
- Paerl, H.W.; Dennis, L.R.; Whittall, D.R. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen: implications for nutrient over-enrichment of coastal waters. *Estuaries* 25, 677–693.
- Parrish, D.D. 2006. Critical evaluation of US on-road vehicle emission inventories. *Atmospheric Environment* 40, 2288-2300.
- Pasquill, F.; Smith, F.B. 1983. *Atmospheric Diffusion*. John Wiley & Sons, New York, 437pp.
- Perrino, C.; Catrambone, M.; Di Menno Di Bucchianico, A.; Allegrini, I. 2002. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* 36, 5385–5394.
- Pineda Rojas, A.L.; Venegas, L.E. 2005. Modelado de los depósitos seco y húmedo de NO₂ y HNO₃ sobre las aguas superficiales del Río de la Plata: aporte de las

fuentes areales. IX Congreso Argentino de Meteorología. Congremet IX. Trabajo TCCC_4. CD- Rom.

Pineda Rojas, A.L.; Venegas, L.E. 2007. Estimation of dry deposition of atmospheric nitrogen to coastal waters of de la Plata River in front of Buenos Aires city. *International Journal of Environment and Pollution*. En prensa.

Pineda Rojas, A.L.; Venegas, L.E.; Mazzeo, N.A. 2007. Emission inventory of carbon monoxide and nitrogen oxides for area sources at Buenos Aires Metropolitan Area (Argentina). *Proceedings of the 6th International Conference on Urban Air Quality, Emission measurements and modelling sessions, Cyprus, CDROM, 35-38.*

Platt, U.; Heintz, F. 1994. Nitrate radicals in tropospheric chemistry. *Israel Journal of Chemistry* 34, 289-300.

Poor, N.; Pribble, R.; Greening, H. 2001. Direct wet and dry deposition of ammonia, nitric acid, ammonium and nitrate to the Tampa Bay Estuary, FL, USA. *Atmospheric Environment* 35, 3947-3955.

Poor, N.; Pollman, C.; Tate, P.; Begum, M.; Evans, M.; Campbell, S. 2006. Nature and magnitude of atmospheric fluxes of total inorganic nitrogen and other inorganic species to the Tampa Bay watershed, FL, USA. *Water, Air and Soil Pollution* 170, 267-283.

Prado-Fiedler, F. 1990. Atmospheric input of inorganic nitrogen species to the Kiel Bight. *Helgol. Wiss. Meeresunters* 44, 21-30.

Prospero, J.M.; Savoie, D.L. 1989. Effects of continental sources of nitrate concentrations over the Pacific Ocean. *Nature* 339, 687-689.

Pruppacher, H.R.; Klett, J.D. 1980. *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel, Dordrecht, The Netherlands.

Pryor, S.C.; Barthelmie, R.J. 2000. Particle dry deposition to water surfaces: processes and consequences. *Marine Pollution Bulletin* 41, 1-6, 220-231.

Pryor, S.C.; Sørensen, L.L. 2002. Dry deposition of reactive nitrogen to marine environments: recent advances and remaining uncertainties. *Marine Pollution* 44, 1336-1340.

PSI. 1998. *Plan de Saneamiento Integral, Aguas Argentinas S.A.*. Safege and Montgomery Watson.

Redington, A.L.; Derwent, R.G. 2002. Calculation of sulphate and nitrate aerosol concentrations over Europe using a Lagrangian dispersion model. *Atmospheric Environment* 36, 4425-4439.

Rideout G.; Gourley D.; Walker J. 2005. *Measurement of in-service vehicle emissions in Sao Paulo, Santiago and Buenos Aires*. ARPEL Environmental Report # 25. Ottawa. ESAA.Canada.

- Rodhe, H.; Soderlund, R.; Ekstedt, J. 1980. Deposition of airborne pollutants on the Baltic Sea. *Ambio* 9, 168-173.
- Rogers, R.R. 1979. *A short course in cloud physics*. Pergamon Press, New York.
- Romano D.; Gaudioso D.; De Lauretis R. 1999. Aircraft emissions: a comparison of methodologies based on different data availability. *Environmental Monitoring and Assessment* 56, 51-74.
- Sanderson, M.G.; Collins, W.J.; Johnson, C.E.; Derwent, R.G. 2006. Present and future acid deposition to ecosystems: The effect of climate change. *Atmospheric Environment* 40, 1275-1283.
- Saija S.; Romano D. 2002. A methodology for estimation of road transport air emissions in urban areas of Italy. *Atmospheric Environment* 36, 5377-5383.
- Sakurai, T.; Fujita, S.; Hayami, H.; Furuhashi, N. 2003. A case study of high ammonia concentration in the nighttime by means of modeling analysis in the Kanto region of Japan. *Atmospheric Environment* 37, 4461-4465.
- Sallés, J.; Janischewski, J.; Jaeger-Voirol, A.; Martin, B. 1996. Mobile source emission inventory model. Application to Paris area. *Atmospheric Environment* 30, 1965-1975.
- Sandholm, S.; Olson, J.; Bradshaw, J.; Talbot, R.; Singh, H.; Gregory, G.; Blake, D.; Anderson, B.; Sachse, G.; Barrick, J.; Collins, J.; Klemm, K.; Lefer, B.; Klemm, O.; Gorzelska, K.; Herlth, D.; O'Hara, D. 1994. Summertime partitioning and budget of NO_y compounds in the troposphere over Alaska and Canada. ABLE-3B. *Journal of Geophysical Research* 99, 1837-1861.
- Schlünzen, K.H.; Meyer, E.M.I. 2007. Impacts of meteorological situations and chemical reactions on daily dry deposition of nitrogen into the southern North Sea. *Atmospheric Environment* 41, 289-302.
- Schnelle, K.B.; Partha, R.D. 2000. *Atmospheric Dispersion Modeling. Compliance Guide*. Mc Graw-Hill. N.Y.
- Scire, J.S.; Venkatram, A. 1985. The contribution of in-cloud oxidation of SO₂ to wet scavenging of sulfur in convective clouds. *Atmospheric Environment* 19, 637-650.
- Scire, J.S.; Lurmann, F.W.; Bass, A.; Hanna, S.R. 1984. Development of the MESOPUFF II dispersion model, Environmental Research & Technology, Inc., EPA-600/3-84-057, 91 pp.
- Scire, J.S.; Strimaitis, D.G.; Yamartino, R.J. 2000. *A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model*, Earth Tech, Inc, 521 pp.
- Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. J. Wiley & Sons. 1326 pp.

- Sekhon, R.S.; Srivastava, R.C. 1971. Doppler radar observations of drop-size distributions in a thunderstorm. *Journal of the Atmospheric Sciences* 28,983-994.
- Shepherd, J.G. 1974. Measurements of the direct deposition of sulphur dioxide onto grass and water by the profile method. *Atmospheric Environment* 8, 69-74.
- Sickles II, J.E.; Shadwick, D.S. 2002. Precision of atmospheric dry deposition data from the Clean Air Status and Trends Network. *Atmospheric Environment* 36, 5671-5686.
- Slinn, W.G.N. 1983. Precipitation scavenging, in *Atmospheric Sciences and Power Production -1979*, Chap. 11. Division of Biomedical Environmental Research, U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- Slinn, S.A.; Slinn, W.G.N. 1980. Predictions for particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment* 14, 1013–1016.
- Slinn, W.G.N.; Hasse, L.; Hicks, B.B.; Hogan, A.W.; Lal, D.; Liss, P.S.; Munnich, K.O.; Sehmel, G.A.; Vittori, O. 1978. Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air-sea interface. *Atmospheric Environment* 12, 2055-2087.
- SOLAS. 2004. The Surface Ocean – Lower Atmosphere Study. Science Plan and Implementation Strategy. IGBP Report 50, 88 pp.
- Sportisse, B.; du Bois, L. 2002. Numerical and theoretical investigation of a simplified model for the parameterization of below-cloud scavenging by falling raindrops, *Atmospheric Environment* 36, 5719-5727.
- SSRH. 2003. Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a nitratos y nitritos. Subsecretaría de Recursos Hídricos. Secretaría de Obras Públicas. Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios. 13 pp.
- SSRH. 2004. Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a amoníaco. Subsecretaría de Recursos Hídricos. Secretaría de Obras Públicas. Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios. 20 pp.
- Stelson, A.E.; Seinfeld, J.H. 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* 16, 5, 983-992.
- Strayer, H.; Smith, R.; Mizak, C.; Poor, N. 2007 Influence of air mass origin on the wet deposition of nitrogen to Tampa Bay, Florida—An eight-year study. *Atmospheric Environment*. En prensa.
- Suh, H.H.; Allen, G.A.; Koutrakis, P.; Burton, R.M. 1995. Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia. *Journal of Air and Waste Management Association* 45,442–452.

- Tarnay, L.; Gertler, A.W.; Blank, R.R.; Taylor Jr, G.E. 2001. Preliminary measurements of summer nitric acid and ammonia concentrations in the Lake Tahoe Basin air-shed: implications for dry deposition of the atmospheric nitrogen. *Environmental Pollution* 113, 145-153.
- TBNEP. 1996. Charting the Course for Tampa Bay: The Comprehensive Conservation and Management Plan for Tampa Bay, St. Petersburg, FL, Tampa Bay. National Estuary Program, 263.
- US. EPA. 1995a. User's Guide for the Industrial Source Complex Dispersion Models, Vol II. Description of model algorithms. United States Environmental Protection Agency. EPA-454/B-95-003b, 128 pp.
- US. EPA. 1995b. Compilation of Air Pollution Emission Factors, AP-42, 5th edition, United States Environmental Protection Agency. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.
- US. EPA. 1998a. Interagency Workgroup on Air Quality Modelling (IWAQM) Phase 2 Summary Report and Recommendations for Modelling Long Range Transport Impacts. United States Environmental Protection Agency. EPA-454/R-98-019.
- US. EPA. 1998b. Analyses of the CALMET/CALPUFF modelling system in a screening mode. United States Environmental Protection Agency. EPA-454/R-98-010.
- US. EPA. 1999a. Nitrogen oxides (NO_x). Why and how they are controlled. Office of Air Quality, Planning and Standards. United States Environmental Protection Agency. EPA 456/F-99-006R.
- US. EPA. 1999b. User's Guide for the Urban Airshed Model, Vol. I-VIII. United States Environmental Protection Agency. EPA-450/4-90-007.
- US. EPA. 2000. Deposition of air pollutants to the Great Waters. Third Report to Congress. United States Environmental Protection Agency. Office of Air Quality Planning and Standards. EPA-453/R-00-005.
- US. EPA. 2002. AERMOD: Description of Model Formulation. United States Environmental Protection Agency. EPA 454/R-02-002d.
- Valiela, I.; Collins, G.; Kremer, J.; Lajtha, K.; Geist, M.; Seely, B.; Brawley, J.; Sham, C.H. 1997. Nitrogen loading from coastal watersheds to receiving estuaries: New method and application. *Ecological Applications* 7, 2, 358-380.
- Valigura, R.A., 1995. Iterative bulk exchange model for estimating air-water transfer of HNO₃. *Journal of Geophysical Research* 100, D12, 26045-26050.
- Valigura, R.A.; Luke, W.T.; Artz, R.S.; Hicks, B.B. 1996. Atmospheric nutrient input to coastal areas. NOAA Coastal Ocean Program. Decision Analysis Series No.9, 78 pp.

- Venegas, L.E.; Martin, P.B. 2004. Concentración de material particulado en aire en la ciudad de Buenos Aires. 14° Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente. Buenos Aires. Trabajo No.20. CD- Rom
- Venegas, L.E.; Mazzeo, N.A. 1998. Urban Diffusion-Deposition Air Pollution Model. Proceedings of the 11th. World Clean Air and Environment Congress, Durban, Sudáfrica, Vol.2, p. 6E-4.
- Venegas, L.E.; Mazzeo, N.A. 2001. Sensitivity of DAUMOD (urban diffusion model) calculated air pollutant concentration to internal boundary layer parameterisation, surface roughness length and atmospheric stability. Proceedings of the VII International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 319-323.
- Venegas, L.E.; Mazzeo, N.A. 2002. An evaluation of DAUMOD model in estimating urban background concentrations. International Journal of Water, Air and Soil Pollution: Focus 2, 5-6, 433-443.
- Venegas, L.E.; Mazzeo, N.A. 2005. Application of atmospheric dispersion models to evaluate population exposure to NO₂ concentration in Buenos Aires. International Journal of Environment and Pollution 25, 1-4, 224-238.
- Venegas, L.E.; Mazzeo, N.A. 2006. Modelling of urban background pollution in Buenos Aires city (Argentina). Environmental Modelling & Software 21, 577-586.
- Venegas, L.E.; Pineda Rojas, A.L. 2004. Depósito de nitrógeno atmosférico en el agua del Río de la Plata. 14° Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente, AIDIS. Buenos Aires. Trabajo N°21. CD- Rom.
- Villar, C.A.; Bonetto, C. 2000. Chemistry and nutrient concentrations of the lower Paraná river and its floodplain marshes during extreme flooding. Archiv für Hydrobiologie 148, 3, 461-479.
- Villar, C.A.; Stripeikis, J.; d'Huicque, L.; Tudino, M.; Bonetto, C. 2002. Concentration and transport of particulate nutrients and metals in the lower Paraná river during extreme flooding. Archiv für Hydrobiologie 153, 22, 273-286.
- Vogt, E.; Held, A.; Klemm, O. 2005. Sources and concentrations of gaseous and particulate reduced nitrogen in the city of Münster (Germany). Atmospheric Environment 39, 7393-7402.
- Walker, J.T.; Whittall, D.R.; Robarge, W.; Paerl, H.W. 2004. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. Atmospheric Environment 38, 1235-1246.
- Warneck, P. 1988. Chemistry of the Natural Atmosphere. Elsevier, New York, 757 pp.
- Wayne, R.P.; Barnes, I; Biggs, P; Burrows, JP; Canosa-Mas, CE; Hjorth, J; Le Bras, G; Moortgat, GK; Perner, D; Poulet, G; Restelli, G; Sidebottom, H 1991. Nitrate

- radical: physics, chemistry and the atmosphere, *Atmospheric Environment* 25A, 1-203.
- Wedyan, M.A.; Fandi, K. 2007. Soluble organic nitrogen in the marine aerosol over the Gulf of Aqaba (Jordan). *Journal of Applied Sciences Research* 3, 8, 787-790.
- Wesely, M.L. 1989. Parameterizations of surface resistance to gaseous dry deposition in regional-scale, numerical models. *Atmospheric Environment* 23, 1293-1304.
- Wesely, M.L.; Hicks, B.B. 1977. Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. *Journal of Air Pollution Control Association*. 27, 1110-1116.
- Wesely, M.L.; Hicks, B.B. 2000. A review of the current status knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment* 34, 2261-2282.
- Wesely, M.L.; Eastman, J.A.; Stedman, D.H.; Yalvac, E.D. 1982. An eddy correlation measurement of NO₂ flux to vegetation and comparison to O₃ flux. *Atmospheric Environment* 16, 815-820.
- Whitall, D.; Hendrickson, B.; Paerl, H. 2003. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina. *Environment International* 29, 393-399.
- Wieringa, J. 1980. A revaluation of the Kansas mast influence on measurements of stress and cup anemometer overspeeding. *Boundary Layer Meteorology*, 18, 411-430.
- Williams, R.M. 1982. A model for the dry deposition of particles to natural water surfaces. *Atmospheric Environment* 16, 1933-1937.
- Wollast, R. 1991. The coastal organic carbon cycle: Fluxes, sources, and sinks, 365-382. In R. C. E Mantoura et al. [eds.], *Ocean margin processes in global change*. Wiley.
- Zhang, Y.; Chen, L.M. 2007. Atmospheric dry deposition into the East China Sea. *Proceedings of the SOLAS Open Science Conference, Xiamen, China*. Abstract No 1095.
- Zhou, Y.; Levy, J.I.; Hammitt, J.K.; Evans, J.S. 2003. Estimating population exposure to power plant emissions using CALPUFF: a case study in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 37, 815-826.
- Zhou, Y.; Levy, J.I.; Evans, J.S. ; Hammitt, J.K. 2006. The influence of geographic location on population exposure to emissions from power plants throughout China. *Environment International* 32, 365-373.

ANEXOS

Anexo 2.1 Aproximación $C \gg C_{eq}$ para el ácido nítrico

El ácido nítrico (HNO_3) disuelto en agua se disocia para producir nitrato (NO_3^-) mediante la siguiente reacción (Seinfeld y Pandis, 1998):



y el coeficiente de la Ley de Henry efectivo $H_{\text{HNO}_3}^*$, para el equilibrio entre el ácido nítrico gaseoso (C) y el nitrato disuelto total ($C_{\text{aq}} = [\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]$), está dado por:

$$H_{\text{HNO}_3}^* = H_{\text{HNO}_3} \left(1 + \frac{K_n}{[\text{H}^+]} \right) \quad (2.1.2)$$

donde $H_{\text{HNO}_3} = 2.1\text{E}05 \text{ M atm}^{-1}$ a 298 K y K_n es la constante de disociación del $\text{HNO}_3(\text{aq})$ para la reacción (2.1.1), igual a 15.4 M. Por lo tanto, para un rango de pH de 2 a 6, el primer término en la ecuación (2.1.2) puede despreciarse y el coeficiente $H_{\text{HNO}_3}^*$ puede aproximarse por:

$$H_{\text{HNO}_3}^* \cong \frac{3.23\text{E}06}{[\text{H}^+]} \quad (2.1.3)$$

Para este rango de valores de pH, el coeficiente de la Ley de Henry efectivo varía entre $3.2\text{E}08$ - $3.2\text{E}12 \text{ M atm}^{-1}$. Si la concentración de HNO_3 en la fase gaseosa es 10 ppb ($1.0\text{E}-08 \text{ atm}$), entonces la correspondiente concentración de equilibrio en la fase acuosa es de 3 a 30000 M. Esta es una concentración extremadamente alta (las concentraciones de nitrato en agua de lluvia son varios órdenes de magnitud menores) y la suposición $C \gg C_{\text{aq}} / H_{\text{HNO}_3}^*$ parece razonable (Seinfeld y Pandis, 1998).

Para analizar esta aproximación desde otro punto de vista, las concentraciones de nitrato en agua de lluvia se encuentran en el rango 10-300 μM

(US. NAPAP, 1991); por lo tanto, las correspondientes concentraciones de equilibrio $C_{eq} = C_{aq} / H_{HNO_3}^* < 0.001 \text{ ppb}$ y si $C \cong 10 \text{ ppb}$, la suposición $C \gg C_{eq}$ debería cumplirse en la mayoría de las condiciones ambientales.

Referencias

- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. J. Wiley & Sons. pp. 1326.
- US. NAPAP. 1991. The U.S. Nacional Acid Precipitation Assessment Program, Vol. I. U.S. Government Printing Office, Washington, DC.

Anexo 2.II Distribuciones de tamaños de gotas de lluvia

Distribuciones de tamaños de gotas consideradas por Levine y Schwartz (1982) para analizar la sensibilidad de Λ a distintos factores.

- Marshall y Palmer (1948):

$$N(D) = 0.08 \exp[-41Dp_0^{-0.21}] \quad (2.II.1)$$

- Best (1950):

$$N(D) = 2.810^{-5} p_0^{0.324} D^{-1.75} \exp[-98.5D^{2.25} p_0^{-0.522}] \quad (2.II.2)$$

- Sekhon y Srivastava (1971):

$$N(D) = 0.07p_0^{0.37} \exp[-38Dp_0^{-0.14}] \quad (2.II.3)$$

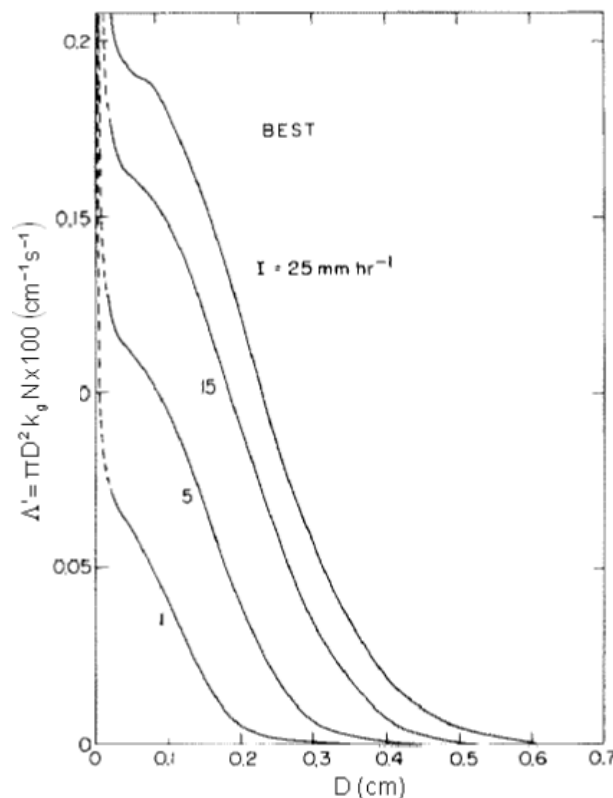


Figura II.1 Derivada del coeficiente de limpieza [$\Lambda' = \pi D^2 k_g N(D)$] en función del diámetro de la gota, para la distribución de tamaños de gotas de Best (1950). La región punteada de cada curva representa una extrapolación de la función de distribución para diámetros menores que el límite de corte recomendado en el trabajo original. (Fuente: Levine y Schwartz, 1982).

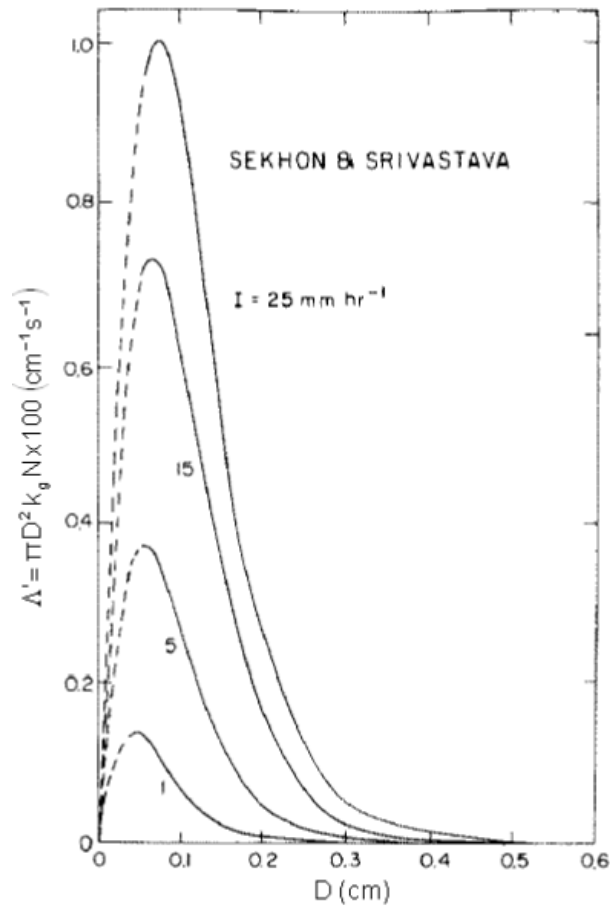


Figura II.2 Derivada del coeficiente de limpieza [$\Lambda' = \pi D^2 k_g N(D)$] en función del diámetro de la gota, para la distribución de tamaños de gotas de Sekhon y Srivastava (1971). La región punteada de cada curva representa una extrapolación de la función de distribución para diámetros menores que el límite de corte recomendado en el trabajo original. (Fuente: Levine y Schwartz, 1982)

Referencias

Best, A.C. 1950. The size distribution of raindrops. Q. J. I. R. Met. Soc. 76, 16-36.

Levine, S.Z.; Schwartz, S.E. 1982. In-cloud and below-cloud scavenging of nitric acid vapor. Atmospheric Environment 16, 7, 1725-1734.

Marshall, J.S.; Palmer, W.McK. 1948. The distribution of raindrops with size. J. Met. 5, 165-166.

Sekhon, R.S.; Srivastava, R.C. 1971. Doppler radar observations of drop-size distributions in a thunderstorm. J. Atmos. Sci. 28, 983-994.

Anexo 2.III Expresiones para las velocidades de depósito seco

2.III.1 Especies gaseosas

La ecuación (2.65) dada por:

$$F_{dg} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} = \frac{C_2 - C_1}{r_{dg}} = \frac{C_1 - C_0}{r_w} = \frac{C_3 - C_0}{r_{tg}} \quad (2.III.1)$$

puede escribirse como:

$$(C_3 - C_2)r_{dg} = (C_2 - C_1)r_a \quad (2.III.2)$$

$$(C_2 - C_1)r_w = C_1 r_{dg} \quad (2.III.3)$$

$$C_1 r_{tg} = C_3 r_w \quad (2.III.4)$$

donde las ecuaciones (2.III.3) y (2.III.4) también pueden expresarse como:

$$C_2 = \frac{(r_{dg} + r_w)}{r_w} C_1 \quad (2.III.5)$$

$$C_3 = \frac{r_{tg}}{r_w} C_1 \quad (2.III.6)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.III.5) y (2.III.6) en (2.III.2), se obtiene la resistencia total r_{tg} :

$$r_{tg} = r_a + r_{dg} + r_w \quad (2.III.7)$$

2.III.2 Especies en aerosol

De acuerdo con la expresión (2.80) de la Sección 2:

$$F_{dp} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} + v_s C_3 = \frac{C_2}{r_{dp}} + v_s C_2 = \frac{C_3}{r_{tp}} = v_{dp} C_3 \quad (2.III.8)$$

Por lo tanto

$$\frac{C_3}{r_{tp}} = \frac{C_3 - C_2}{r_a} + v_s C_3 \quad (2.III.9)$$

$$\frac{C_3}{r_{tp}} = \frac{C_2}{r_{dp}} + v_s C_2 \quad (2.III.10)$$

Despejando C_3 de (2.III.9) y de (2.III.10), resulta:

$$C_3 = \frac{C_2}{r_a} \left(\frac{1}{r_a} + v_s - \frac{1}{r_{tp}} \right)^{-1} \quad (2.III.11)$$

$$C_3 = r_{tp} \left(\frac{C_2}{r_{dp}} + v_s C_2 \right) \quad (2.III.12)$$

Igualando las expresiones (2.III.11) y (2.III.12), resulta:

$$\frac{C_2}{r_a} \left(\frac{1}{r_a} + v_s - \frac{1}{r_{tp}} \right)^{-1} = r_{tp} \left(\frac{C_2}{r_{dp}} + v_s C_2 \right) \quad (2.III.13)$$

Sacando factor común C_2 de (2.III.13) y operando, resulta:

$$\frac{1}{r_a} = r_{tp} \left(\frac{1}{r_a} + v_s - \frac{1}{r_{tp}} \right) \left(\frac{1}{r_{dp}} + v_s \right) \quad (2.III.14)$$

Operando, se obtiene:

$$\left(r_{tp} \left(\frac{1}{r_a} + v_s \right) - 1 \right) \left(\frac{1 + v_s r_{dp}}{r_{dp}} \right) = \frac{1}{r_a} \quad (2.III.15)$$

Por lo tanto, multiplicando ambos miembros por $\frac{r_{dp}}{(1 + v_s r_{dp})}$ y sumando 1, resulta:

$$r_{tp} \left(\frac{1}{r_a} + v_s \right) = \frac{r_{dp}}{r_a (1 + v_s r_{dp})} + 1 \quad (2.III.16)$$

operando

$$r_{tp} \left(\frac{1 + v_s r_a}{r_a} \right) = \frac{r_{dp} + r_a (1 + v_s r_{dp})}{r_a (1 + v_s r_{dp})} \quad (2.III.17)$$

y despejando r_{tp} , resulta:

$$r_{tp} = \frac{r_{dp} + r_a (1 + v_s r_{dp})}{(1 + v_s r_{dp})(1 + v_s r_a)} \quad (2.III.18)$$

Elevando a la (-1) la expresión (2.III.18), resulta:

$$\frac{1}{r_{tp}} = \frac{1 + v_s r_a + v_s r_{dp} + v_s^2 r_a r_{dp}}{r_{dp} + r_a (1 + v_s r_{dp})} \quad (2.III.19)$$

Operando en la expresión (2.III.19), se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de depósito seco (v_{dp}):

$$v_{dp} = \frac{1}{r_{tp}} = \frac{1}{r_a + r_{dp} + r_a r_{dp} v_s} + v_s \quad (2.III.20)$$

que corresponde a la expresión (2.81) de la Sección 2.

Anexo 3.1 Parámetros estadísticos

$$\text{Desvío} = \overline{(C_o - C_e)}$$

$$\text{Error cuadrático medio normalizado (ecmn)} = \frac{\overline{(C_o - C_e)^2}}{C_o C_e}$$

$$\text{Coeficiente de correlación (r)} = \frac{\overline{(C_o - C_o)}\overline{(C_e - C_e)}}{\sigma_{C_o} \sigma_{C_e}}$$

Fracción de datos para los cuales se verifica (fa2): $0.5 \leq C_e / C_o \leq 2.0$

$$\text{Error fraccional (fb)} = \frac{\overline{C_o} - \overline{C_e}}{0.5(\overline{C_o} + \overline{C_e})}$$

$$\text{Varianza fraccional (fs)} = \frac{\sigma_{C_o} - \sigma_{C_e}}{0.5(\sigma_{C_o} + \sigma_{C_e})}$$

donde C_o y C_e son los valores de concentración observados y estimados, respectivamente, σ_{C_o} y σ_{C_e} son las desviaciones estándares de las observaciones y estimaciones, respectivamente y la sobre barra indica promedio.

Anexo 4.I Principales transformaciones químicas del nitrógeno inorgánico en agua

En el medio acuático existen ciertas bacterias y algas que reducen el nitrógeno elemental (N_2) a amoníaco (NH_3) o iones amonio (NH_4^+) (fijación de nitrógeno). Algunas bacterias nitrificantes convierten el NH_3 a nitrito (NO_2^-) y otras oxidan el NO_2^- a nitrato (NO_3^-). En la Figura 4.I.1 se presenta un esquema simplificado de los principales procesos de transformación química que intervienen en el ciclo del nitrógeno (N). La importancia relativa de cada uno de estos procesos en un dado cuerpo de agua, depende de sus características físicas y biogeoquímicas tales como la temperatura del agua, las condiciones de mezcla, la transparencia y el nivel de oxígeno (O_2) en agua. Los procesos incluidos en la Figura 4.I.1 ocurren tanto en ambientes acuáticos como terrestres. Aquí se presenta una breve descripción de estos procesos y su importancia en el sistema acuático.

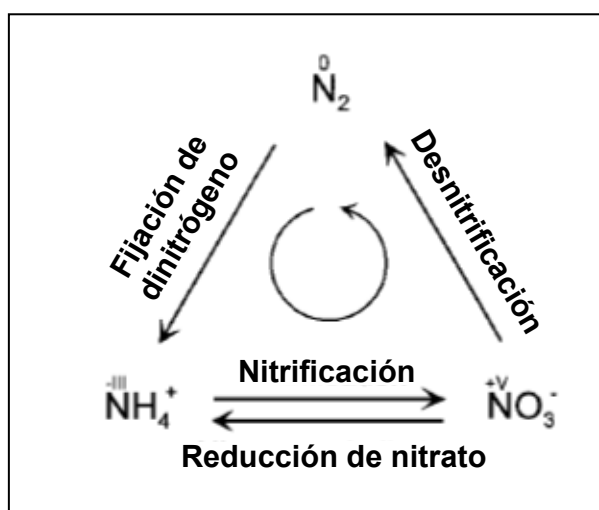


Figura 4.I.1 Principales transformaciones químicas de los compuestos de nitrógeno (Fuente: Zumft, 1997).

- Fijación de N₂

El nitrógeno molecular o dinitrógeno (N₂), componente mayoritario de la atmósfera, es inerte y no aprovechable directamente por la mayoría de los seres vivos. La fijación de nitrógeno es el proceso mediante el cual el N₂ se combina con oxígeno o hidrógeno para dar otros compuestos de nitrógeno más reactivos (N_r) que el N₂ y, por lo tanto, disponibles para la mayoría de los seres vivos. En el medio acuático, la fijación biológica (mediada por enzimas bacterianas llamadas nitrogenasa) de nitrógeno (FBN) ocurre cuando el N₂ atmosférico es convertido en amoníaco. Aunque el amoníaco (NH₃) es el producto directo de esta reacción, éste es rápidamente ionizado a amonio (NH₄⁺).

- Nitrificación

La nitrificación es la oxidación biológica de NH₄⁺ en NO₂⁻, seguida de la oxidación de éste último en NO₃⁻. Este proceso ocurre en dos pasos (mediados por distintas clases de bacterias nitrificantes) dados por las siguientes reacciones:



La nitrificación ocurre naturalmente en la materia orgánica muerta de las aguas residuales.

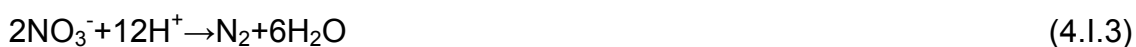
- Reducción de nitrato

Es el proceso inverso a la nitrificación. En ciertas condiciones, el material orgánico puede reducir NO₃⁻ y NO₂⁻ a NH₄⁺ por mediación bacterial. Este proceso

compite con la nitrificación. Un ambiente acuático con baja concentración de oxígeno disuelto (OD) es favorable para la reducción de nitrato a amonio.

- *Desnitrificación*

La desnitrificación es la reducción biológica de NO_3^- a N_2 , bajo condiciones anaeróbicas. En el proceso de desnitrificación las bacterias reducen el NO_3^- a NO_2^- y luego a la forma elemental de nitrógeno:



El proceso es realizado por bacterias heterotróficas. Ocurre en ecosistemas marinos y terrestres (suelos), principalmente cuando los niveles de O_2 son muy bajos. Es el principal proceso mediante el cual se forma N_2 gaseoso y puede ser considerado como el proceso inverso a la fijación de nitrógeno.

El proceso de nitrificación-desnitrificación es la forma convencional de remover nitrógeno de las aguas residuales. También es utilizado en zonas riparianas para la remoción de nitrato en exceso en el agua subterránea contaminada por el uso de fertilizantes.

Referencias

Zumft, W.G. 1997. Cell biology and molecular basis of denitrification. In: Microbiol. Mol. Biol. Rev. Bd. 61, Nr. 4, S. 533-616.

Anexo 4.II Efectos del exceso de nitrógeno en el sistema acuático

4.II.1 Efectos en la salud humana

- Metahemoglobinemia infantil

La investigación epidemiológica ha evidenciado el riesgo de inducción de metahemoglobinemia infantil por la ingesta de nitratos en el agua. En el sistema gastrointestinal, los nitratos son convertidos a nitritos. La susceptibilidad de los lactantes a la metahemoglobinemia puede deberse, en parte, a las condiciones de su sistema gastrointestinal, que promueven la reducción de los nitratos a nitritos por acción de organismos nitratorreproductores. Los nitritos son responsables de oxidar el hierro en estado de oxidación +2 en la molécula de hemoglobina a hierro en estado de oxidación +3, originando la metahemoglobina, que es incapaz de ligar al oxígeno.

Las manifestaciones de la metahemoglobinemia dependen del nivel de metahemoglobina (expresado como porcentaje de la hemoglobina total). A partir de un nivel de 10% se puede producir cianosis asintomática; en niveles de 20-50% se produce cianosis manifiesta, acompañada de debilidad, disnea, cefalalgia, taquicardia y pérdida de conocimiento; niveles superiores a 50% pueden ser letales (Arena, 1970; Committee of Nitrate Accumulation, 1972).

- Cáncer gástrico

Asimismo, se ha señalado la posibilidad de inducción de cáncer gástrico por reacciones de los nitritos con aminas y amidas en el estómago, que dan lugar a nitrosoaminas y nitrosoamidas, agentes etiológicos de dicha patología en el ser

humano (Mirvish, 1991). Sin embargo, no existen datos que permitan definir un nivel guía en el agua de bebida de acuerdo a la metodología planteada para parámetros carcinogénicos (SSRH, 2003).

4.II.2 Efectos en la biota

- Eutroficación

La eutroficación es el proceso de sobre-enriquecimiento de un cuerpo de agua con nutrientes; principalmente compuestos químicos que contienen nitrógeno (N) o fósforo (P). Esta acumulación de nutrientes puede ocurrir naturalmente dependiendo de las características de la región (geomorfología, características de la marea, profundidad media, etc), pero es fundamentalmente incrementada por las actividades humanas que aumentan las descargas de nutrientes al sistema acuático (de Jonge *et al.*, 2002). La eutroficación es considerada una forma de contaminación porque produce un crecimiento excesivo de las plantas (floraciones de algas). Esta estimulación de la producción primaria en el medio acuático, puede dar lugar a muchos efectos ecológicos. Algunos impactos ecológicos particularmente importantes son: la disminución de la biodiversidad, los cambios en la composición de las especies y los efectos de toxicidad. En general, existe una buena comprensión cualitativa de los procesos que contribuyen a la eutroficación. Sin embargo, la influencia cuantitativa sobre los procesos ecológicos y los cambios en la estructura de la comunidad no están bien comprendidos (de Jonge *et al.*, 2002).

- *Floraciones de algas*

Una floración (explosión demográfica) de algas es un aumento relativamente rápido en la población de algas en un sistema acuático. Las floraciones de algas generalmente involucran una o unas pocas especies de fitoplancton y pueden ocurrir en agua dulce y en ambientes marinos. Algunas floraciones pueden ser reconocidas por la decoloración del agua resultante de la alta densidad de células pigmentadas. Entre los colores observados se encuentran el verde, el marrón amarillento y el rojo. También pueden ocurrir floraciones de color verde brillante, las cuales resultan de las algas verde-azuladas: las cianobacterias (microorganismos cuyas células miden unos pocos micrómetros de diámetros, que tienen la capacidad de usar N_2 atmosférico como fuente de nitrógeno). La llamada marea roja es un ejemplo de las floraciones de algas que ocurren naturalmente en estuarios o ambientes marinos. Este tipo de floración es causada por especies de dinoflagelados (especie de plancton marino), las que usualmente se encuentran en altas concentraciones dándole al agua un tono de rojo.

A medida que crecen ciertas algas y plantas, mueren otras. Esta materia orgánica muerta se convierte en alimento para las bacterias que la descomponen. Con más alimento disponible, las bacterias aumentan en número, consumiendo el oxígeno disuelto (OD) en la columna de agua. Cuando el contenido de OD disminuye, muchos peces e insectos acuáticos pueden morir. Asimismo, las floraciones de ciertas algas pueden producir distintas clases de toxinas tales como las neurotoxinas (toxinas que atacan el sistema nervioso). En altas concentraciones, estas toxinas pueden tener impactos biológicos severos. En

algunas ocasiones, las floraciones de algas pueden ocurrir en abastecimientos de agua potable. En tales casos, las toxinas provenientes de la floración pueden sobrevivir a los tratamientos convencionales de purificación de agua.

Aunque no se ha adoptado un nivel umbral, se considera una floración cuando las concentraciones de algas son de cientos o miles de células por mililitro, dependiendo de la especie; y pueden alcanzar los millones de células por mililitro. Las floraciones de algas son monitoreadas usando mediciones de biomasa junto con la evaluación de las especies presentes. Una medida de la biomasa de algas y cianobacterias ampliamente utilizada es la concentración de clorofila.

- *Hipoxia*

La hipoxia es un fenómeno que ocurre en los ambientes acuáticos a medida que el OD disminuye en concentración por debajo de las concentraciones requeridas para los organismos vivos en el sistema acuático (generalmente menores que 2 mg l^{-1}). Una medida de la capacidad del agua de absorber O_2 es la saturación de OD. En general, es expresado como un porcentaje del oxígeno que se puede disolver en agua a la temperatura y salinidad del cuerpo del agua (dado que ambas afectan la solubilidad). Un sistema con baja concentración de OD (en el rango 1-30% de saturación) se llama hipóxico.

La reducción de oxígeno podría ser el resultado de un número de factores incluyendo los naturales, pero es de mayor preocupación como consecuencia de la contaminación y del proceso de eutroficación. Como se describió antes, el exceso de nutrientes en el sistema acuático produce floraciones de algas. Mientras que el fitoplancton aumenta la concentración de OD a través de la

fotosíntesis durante horas diurnas, la alta densidad de algas en una floración reduce la cantidad de OD durante la noche. Cuando las células del fitoplancton mueren, se hunden hacia el fondo y son descompuestas por las bacterias, un proceso que reduce aún más el OD en la columna de agua. Si la reducción de oxígeno progresa hasta la hipoxia, muchos peces e invertebrados pueden morir, dado que la mayoría de los peces no pueden vivir en aguas con concentraciones de OD debajo del 30% de saturación.

- Anoxia

Se refiere a un ambiente privado de oxígeno. Un sistema acuático con falta de OD (0% de saturación) se llama anaeróbico, reductor o anóxico. En los ambientes acuáticos se aplica esta denominación cuando la concentración de oxígeno disuelto es generalmente inferior a 1 mg l⁻¹.

Referencias

- Arena, J.M. 1970. Poisoning, toxicology, symptoms and treatment. 2nd ed., Springfield, I, Bannerstone House, p. 9. En: IPCS (International Programme on Chemical Safety). 1978. Environmental Health Criteria 5. Nitrates, nitrites and N-nitroso compounds. World Health Organization. Geneva.
- Committee on Nitrate Accumulation. 1972. Accumulation of nitrate. Washington, DC, National Academy of Sciences. P. 48. En: IPCS (International Programme on Chemical Safety). 1978. Environmental Health Criteria 5. Nitrates, nitrites and N-nitroso compounds. World Health Organization. Geneva.
- de Jonge, V.N.; Elliott, M.; Orive, E. 2002. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. *Hydrobiologia* 475/476: 1–19
- Mirvish, S.S., 1991. The significance for human health of nitrate , nitrite and N-nitroso compounds. In : Nitrate Contamination : Exposure, Consequence and

Control. I. Bogardi and R.D. Kuzelka (Ed.), Springer - Verlag, Berlin, Germany, 13-48. En: Dahab, M.F., Y.W. Lee and Istvan Bogardi. A rule-based fuzzy-set approach to risk analysis of nitratecontaminated groundwater. Wat. Sci. Tech. Vol. 30, N° 7, pp 45-52, 1994. Pergamon, Great Britain.

SSRH. 2003. Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a nitratos y nitritos. Subsecretaría de Recursos Hídricos. Secretaría de Obras Públicas. Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios. 13pp.

Anexo 4.III Sensibilidad del cálculo del depósito de N a la variación de la concentración de fondo de NH₃

Como se presentó en la Sección 2.3.3, dada una cantidad fija de nitrato total ([NO₃]_T), en determinadas condiciones atmosféricas (temperatura y humedad del aire), la cantidad de NH₄NO₃ aerosol en equilibrio con el HNO₃ y el NH₃ gaseosos dependerá de la concentración de fondo de amoníaco ([NH₃]_T). Una concentración fondo de NH₃ gaseoso mayor que la considerada (5 ppb) desplazaría el equilibrio NH₃+HNO₃↔NH₄NO₃ (reacción (2.13)) hacia el NH₄NO₃ aerosol y viceversa; afectando las concentraciones de estas especies en aire y, por lo tanto, sus depósitos sobre la superficie de agua.

Para evaluar el error que se cometería en los cálculos del depósito de N sobre el agua si la concentración de fondo de NH₃ fuera menor o mayor que la considerada en este trabajo, se aplicó el modelo DAUMOD-RD a las emisiones de NO_x desde las fuentes areales en el AMBA, considerando concentraciones de fondo de NH₃ de 2.5, 5 y 10 ppb y se calcularon las diferencias relativas (DR) del depósito de N como:

$$DR = \frac{(D_k - D_5)}{D_5} \times 100\% \quad (4.III.1)$$

donde D es el depósito de N y el subíndice k indica la concentración de fondo de amoníaco (en ppb) considerada para hacer los cálculos. En las Figuras 4.III.1 y 4.III.2 se presentan los valores mensuales de DR calculados por especie, para k=2.5 y k=10, respectivamente.

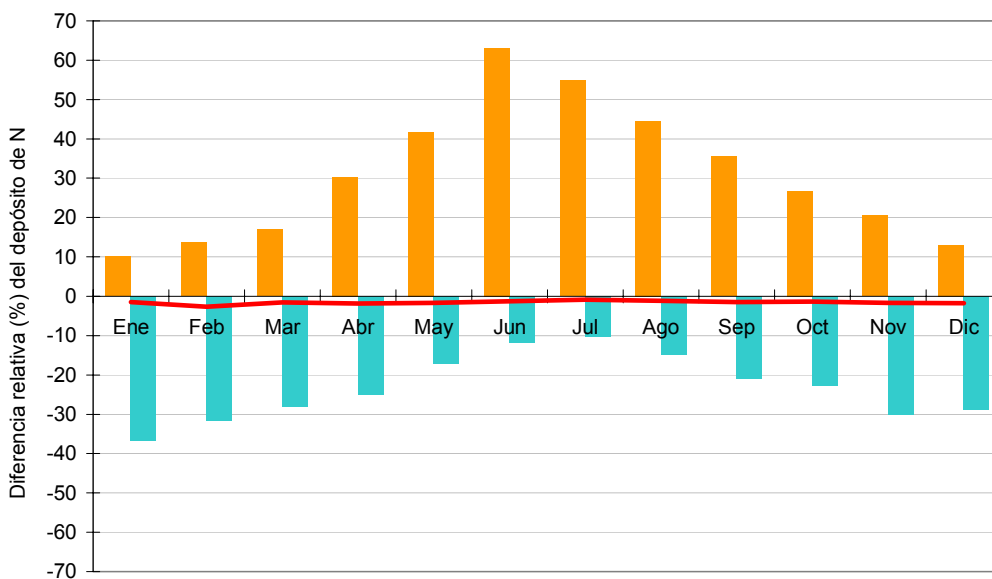


Figura 4.III.1 Diferencia relativa (%) del depósito de N en HNO₃ gaseoso y en NO₃⁻ aerosol para una concentración de fondo de NH₃ de 2.5 ppb respecto de considerar 5 ppb. ■ N-HNO₃, ■ N-NO₃⁻, — N total (= N-HNO₃ + N-NO₃⁻).

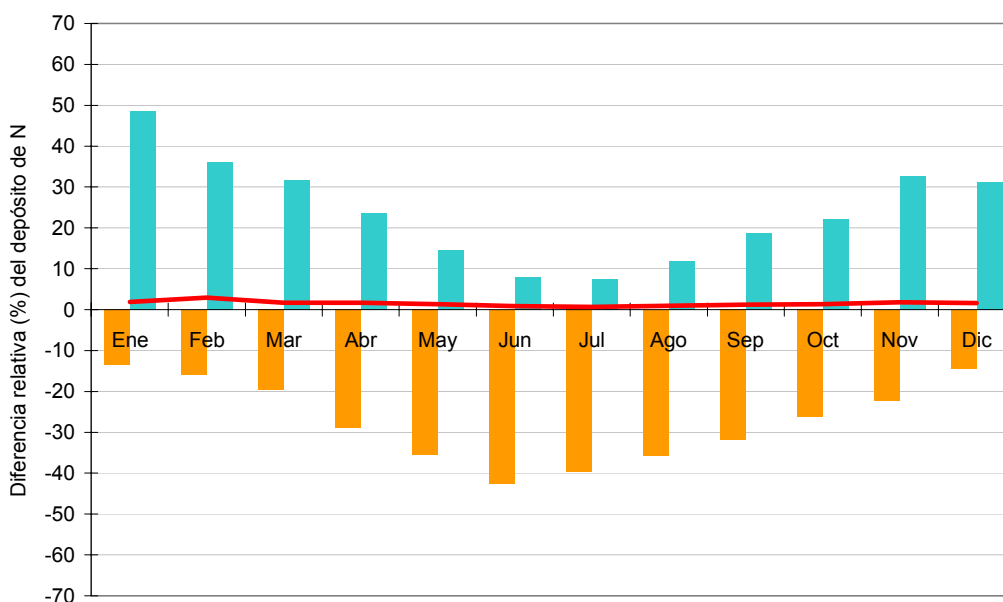


Figura 4.III.2 Diferencia relativa (%) del depósito de N en HNO₃ gaseoso y en NO₃⁻ aerosol para una concentración de fondo de NH₃ de 10 ppb respecto de considerar 5 ppb. ■ N-HNO₃, ■ N-NO₃⁻, — N total (= N-HNO₃ + N-NO₃⁻).

De acuerdo con los resultados obtenidos, si la concentración de fondo de NH_3 fuera de 2.5 ppb, los depósitos totales (húmedo + seco) mensuales de N-HNO_3 serían entre ~10% y 63% mayores que en la situación considerada de 5 ppb, mientras que los depósitos totales mensuales de N-NO_3^- serían entre ~10% y 37% menores (ver Figura 4.III.1). Anualmente, los depósitos de N-HNO_3 y N-NO_3^- serían ~24% mayor y 20% menor, respectivamente. Si en cambio, la concentración de fondo de NH_3 fuese de 10 ppb, los depósitos mensuales de N-HNO_3 serían entre ~14% y 43% menores y los de N-NO_3^- entre ~7% y 49% mayores (Figura 4.III.2); resultando en una disminución anual neta del ~23% para el depósito de N-HNO_3 y un aumento del ~19% para el de N-NO_3^- .

Si se considera el depósito de N total ($\text{N-NO}_2 + \text{N-HNO}_3 + \text{N-NO}_3^-$), una concentración de fondo de NH_3 50% menor (2.5 ppb) que la considerada en este trabajo resultaría en valores de depósito mensuales entre ~1% y 3% menores y el anual sería ~2% menor. Si la concentración de fondo de NH_3 fuera el doble (10 ppb) de la considerada, los depósitos de N total mensuales serían entre ~1 y 3% mayores y el anual ~1% mayor.

De esta forma, es posible concluir que una concentración de fondo de NH_3 diferente de la considerada, produciría una redistribución en el aporte de cada especie (ver Tabla 4.III.1) y variaciones de hasta el $\pm 2\%$ aproximadamente en el depósito de nitrógeno total sobre la superficie de agua.

Tabla 4.III.1 Aporte relativo (%) del depósito de N en cada especie al depósito total anual de N.

NH_3 (ppb)	N-NO_2	N-HNO_3	N-NO_3^-
2.5	46	27	27
5	46	21	33
10	45	16	39

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer a Laura Venegas por haber compartido estos cinco años conmigo. Me siento enormemente afortunada de haber trabajado bajo la dirección de una persona tan maravillosa como Laura. Su gran dedicación y entusiasmo fueron para mí una fuente de motivación constante. También quisiera expresar mi agradecimiento a Nicolás Mazzeo por sus valiosos consejos y por tantas buenas charlas compartidas. Sin duda conservo un tesoro del tiempo que pasé al lado de Laura y Nicolás.

Quisiera agradecer también a todas las personas que de distintas formas compartieron esta etapa de mi carrera conmigo. Principalmente a Jorge que estuvo a mi lado todos estos años. A mi familia y a mis buenos amigos. Un agradecimiento muy especial a Tati por toda su ayuda y sus valiosas sugerencias, y a mis colegas y amigos Nicolas Cassar, David Ho y Pablo Jercog que en varias ocasiones me facilitaron publicaciones de artículos científicos muy difíciles de conseguir y que resultaron de gran ayuda.

Este trabajo fue realizado con una beca Doctoral del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), y parcialmente financiado por los Proyectos UBACYT-X060 y CONICET PIP-6169. La información meteorológica utilizada fue suministrada por el Servicio Meteorológico Nacional.