

## 5.- COMPUESTOS DE NITRÓGENO

Entre los contaminantes más importantes de este grupo sobresalen los óxidos de nitrógeno y el amoníaco.

### 5.1.- Óxidos de nitrógeno

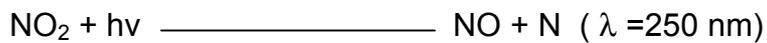
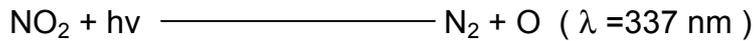
El nitrógeno forma óxidos en sus distintos estados de oxidación (tabla 4) de los que sólo el  $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$ , aparecen en concentraciones apreciables en la atmósfera. Los equilibrios que atañen al  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  y  $N_2O_5$  están todos marcadamente desplazados a favor de la disociación de estos compuestos a las presiones y temperaturas de la atmósfera.

| Óxido                     | Fórmula  | Estabilidad en la atmósfera                        |
|---------------------------|----------|--|
| Óxido de dinitrógeno      | $N_2O$   | Estable  |
| Óxido de nitrógeno        | $NO$     | Estable  |
| Trióxido de dinitrógeno   | $N_2O_3$ | Inestable $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$    |
| Dióxido de nitrógeno      | $NO_2$   | Estable  |
| Tetraóxido de dinitrógeno | $N_2O_4$ | Inestable $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$       |
| Pentaóxido de dinitrógeno | $N_2O_5$ | Inestable $N_2O_5 \rightleftharpoons N_2O_3 + O_2$ |
| Trióxido de nitrógeno     | $NO_3$   | Inestable (no aislado)                             |

Tabla 4. Óxidos de nitrógeno.

#### ➤ ÓXIDO NITROSO ( $N_2O$ )

En el año 1939 fue identificado por primera vez en la atmósfera al estudiar su espectro de infrarrojo, del que se deduce una concentración media de  $0,25 \text{ mg/kg}^{-1}$ . Permanece a concentración relativamente constante hasta la tropopausa y después disminuye con la altura a causa de reacciones de fotodisociación.



El proceso de fotodisociación no transcurre en absoluto en la troposfera, ya que el espectro de la radiación solar en esta capa tiene una marcada interrupción en la región ultravioleta, a 390 nm provocada por la absorción en la capa del ozono.

La principal fuente de  $\text{N}_2\text{O}$  atmosférico es el suelo, donde los microorganismos provocan la degradación del nitrógeno protéico hasta  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . La velocidad máxima de producción de  $\text{N}_2\text{O}$  depende, en consecuencia, de las condiciones óptimas de la actividad de los microorganismos del suelo y de un abastecimiento protéico abundante. Estas condiciones varían con la estación, por lo que no es extraño que se observe una variación estacional de la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  en la atmósfera.

Al  $\text{N}_2\text{O}$  no se le considera como un contaminante del aire y su importancia a este respecto radica en su fotodisociación a NO, que es un gas contaminante de consideración.

## OXIDO NÍTRICO Y DIÓXIDO DE NITRÓGENO.-

### a) Propiedades

El NO es un gas incoloro, no inflamable no tóxico e inodoro.

El  $\text{NO}_2$ , es un gas pardo-rojizo, no es inflamable pero si tóxico y se caracteriza por un olor muy asfixiante.

## Fuentes de emisión.-

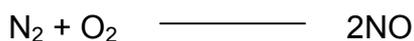
- Naturales.- El NO se produce en la naturaleza, en procesos biológicos, combustiones y por fijación del N<sub>2</sub> al O<sub>2</sub> atmosférico en el ciclo del nitrógeno.

Las emisiones naturales de NO<sub>2</sub>, tienen su principal origen en las descomposiciones biológicas. Estas emisiones naturales producen lo que se denomina concentración de fondo de NO<sub>x</sub>. En la actualidad se disponen de pocos datos acerca de la circulación global de NO<sub>x</sub> en la atmósfera, pero con las medidas realizadas en zonas rurales, se puede afirmar que la concentración de fondo es inferior a 10 µg/m<sup>3</sup>.

- Artificiales.- El origen antropogénico básico de estos compuestos son las combustiones a alta temperatura de los derivados del petróleo, tanto en generadores de calor como en los vehículos, pero también se emiten a partir de fábricas de compuestos nitrogenados, fertilizantes y explosivos.

Las mejoras introducidas en la tecnología de las combustiones durante la última década, aumentando el aporte de oxígeno y el poder calorífico del proceso, han provocado un aumento en las concentraciones de estos contaminantes.

El NO es el contaminante primario y se forma en los procesos de combustión a alta temperatura, cuando el oxígeno y el nitrógeno atmosférico, se combinan de acuerdo con la siguiente reacción endotérmica:



La reacción continúa hasta alcanzar el equilibrio químico, que depende de variables tales como: temperatura de la llama, concentración de cada gas y

movimiento de la mezcla de gases por las zonas con diferentes temperaturas, presiones y concentraciones.

Si el efluente de la combustión se enfría lentamente, a medida que es emitido, el NO vuelve a convertirse en  $N_2$  y  $O_2$ . Cuando a la combustión le sigue un rápido enfriamiento, el equilibrio no se produce y se mantienen elevadas las concentraciones de NO en los gases de emisión. En los efluentes en que existan elevadas concentraciones y temperaturas, una parte del NO presente se oxida a  $NO_2$ . Esta fracción puede variar entre el 0,5 % y el 10% de los  $NO_x$  totales generados.

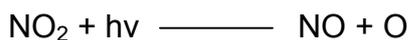
En el caso particular de las emisiones producidas por los vehículos automóviles, las cantidades relativas de óxidos de nitrógeno, HC y CO emitidas, son función de la proporción aire/combustible empleada en el motor. Para mezclas "ricas", las temperaturas de la llama son bajas y la combustión es incompleta, por lo que las concentraciones de HC y CO en los gases de emisión son elevadas y las de  $NO_x$  bajas. Según se va empobreciendo la mezcla, la temperatura de la llama crece y con ella lo hacen también las cantidades de  $NO_x$  hasta el momento en que la razón aire/combustible supera el punto estequiométrico, momento a partir del cual las cantidades de óxido de nitrógeno emitidas decaen rápidamente.

El  $NO_2$  también se produce en la atmósfera por oxidación termoquímica del NO, cuando las concentraciones de este último, superan el nivel de 1 ppm, circunstancia que únicamente se presenta en los mismos focos de emisión y, ocasionalmente, en episodios de alta contaminación, en cuyo caso se puede llegar a oxidar un 10% del NO presente.

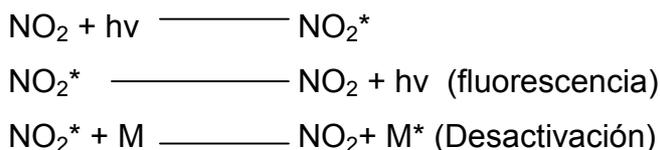
Habitualmente, en la atmósfera, el proceso mayoritario de formación de  $NO_2$  es el fotoquímico, en el que parte del NO atmosférico, en presencia de luz solar, se transforma en  $NO_2$  mediante reacciones en las que interviene el ozono, ciertos hidrocarburos, el oxígeno atmosférico y la luz solar.

El NO<sub>2</sub> juega un papel muy importante en la fotoquímica de la baja atmósfera, debido al siguiente hecho: A la troposfera no llega ninguna radiación solar de longitud de onda inferior a 2900 Å y por lo tanto, las especies absorbentes de radiación que interesan, desde el punto de vista de la contaminación del aire, son aquellos que absorben en la región del espectro comprendida entre 3000 Å y 4000 Å. Ninguno de los contaminantes primarios, SO<sub>2</sub>, NO, CO y HC absorben cantidades apreciables de radiación solar en las longitudes de onda típicas de la baja atmósfera, únicamente el NO<sub>2</sub>, lo hace en cantidades importantes.

El NO<sub>2</sub> absorbe radiación a lo largo de todo el intervalo de luz visible y u.v (3000 Å a 3700 Å) del espectro solar, que llega a la baja atmósfera. Para longitudes de onda menores de 3700 Å el NO<sub>2</sub> se descompone según la reacción:



Entre 3000 Å y 3700 Å, se disocian un 90% de las moléculas de NO<sub>2</sub>. Por encima de los 3700 Å, el porcentaje decrece rápidamente y si la longitud de onda es superior a 4200 Å, no se produce disociación sino fluorescencia o/y desactivación.



\* Concentraciones medias.

Se ha estimado que los procesos biológicos emiten, sobre el conjunto del globo terrestre, probablemente, diez veces más NO que las fuentes tecnológicas. Sin embargo, las fuentes naturales están repartidas más o menos uniformemente, de manera que la concentración de fondo ( $\approx 3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO y  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de NO<sub>2</sub>) es mucho más débil que la debida a actividades humanas, tanto en zonas urbanas como en industriales.

Las concentraciones ambientales de NO y NO<sub>2</sub>, varían a lo largo del período diurno en relación con el tráfico rodado, puesto que las concentraciones máximas coinciden con las horas de mayor tráfico. También están influenciadas por la luz u.v solar, el viento y la estabilidad atmosférica.

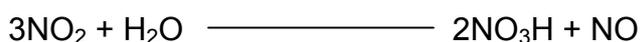
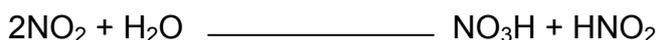
Las concentraciones de NO muestran grandes variaciones estacionales, mientras que las de NO<sub>2</sub>, se presentan más estables a lo largo del año.

Como el NO es un contaminante primario, se observan niveles elevados durante los meses de otoño e invierno, cuando la atmósfera es más estable y la energía u.v solar es menor que la necesaria para formar contaminantes secundarios.

➤ Destino de los NO<sub>x</sub>, atmosféricos

El principal proceso responsable de la eliminación de NO<sub>x</sub> de la atmósfera conlleva la conversión de los óxidos en ácido nítrico (NO<sub>3</sub>H) . El NO<sub>3</sub>H es después eliminado de la atmósfera en forma de nitratos con la lluvia o el polvo.

Probablemente, las reacciones serán:



Pero estas reacciones son demasiado lentas para explicar la tasa de eliminación observada. Más rápido son las reacciones:



Estudios en laboratorio han demostrado que el suelo tiene capacidad para extraer el NO<sub>2</sub> del aire pero la extrapolación al ambiente no se conoce todavía.

## 5.2.- Amoníaco.-

### a) Propiedades

Gas incoloro, de olor característico.

### b) Fuentes de emisión

#### ➤ Naturales.

Acciones bacterianas sobre el suelo. En particular, la descomposición de sustancias vegetales y animales libera cantidades no despreciables de amoníaco, pero la concentración de fondo debida a estos procesos es ínfima.

#### ➤ Artificiales.

Procesos de elaboración industrial (plantas de fertilizantes, ácido nítrico, fábricas de productos orgánicos...).

Los niveles elevados de amoníaco, se deben a escapes accidentales de origen industrial. En su ausencia, la concentración de amoníaco en el aire es muy baja.

### c) Destino del $\text{NH}_3$ atmosférico

El destino del  $\text{NH}_3$  en la atmósfera es uno de los siguientes:

- Absorción en superficies húmedas para formar  $\text{NH}_4^+$
- Reacción con un ácido tanto en fase gaseosa como condensado para formar  $\text{NH}_4^+$
- Oxidación a  $\text{NO}_3$

Las dos primeras posibilidades representan el destino de aproximadamente un 75% del  $\text{NH}_3$ , mientras que la última posibilidad representa el 25% restante.