

---

# **BLOQUE I**

## **INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA**

---



## Capítulo 1

---

### INTRODUCCIÓN



# 1. INTRODUCCIÓN

---

## 1.1. Material particulado atmosférico

Se denomina material particulado atmosférico al conjunto de partículas sólidas y/o líquidas, a excepción del agua pura, presentes en la atmósfera (Mészáros, 1999). Sin embargo, es un concepto amplio que engloba tanto las partículas en suspensión como las partículas sedimentables (diámetro aerodinámico superior a 20  $\mu\text{m}$ ), caracterizadas por su corto periodo de permanencia en la atmósfera del orden de horas. El término aerosol atmosférico se utiliza con frecuencia como sinónimo de partículas atmosféricas, aunque los dos términos no sean estrictamente equivalentes, ya que el primero engloba tanto las partículas como la masa de aire que las contiene.

La presencia de este material particulado en la atmósfera que altera su composición natural, bien sea por aportes naturales o por aportes antropogénicos, se denomina contaminación atmosférica por material particulado (Mészáros, 1999).

El estudio de los niveles, la composición y las fuentes del material particulado atmosférico resulta interesante y necesario por varios motivos. El primero de ellos es el efecto negativo en la salud provocado por la contaminación por material particulado. En este sentido existen numerosos estudios epidemiológicos que demuestran la correlación entre enfermedades pulmonares y cardíacas y la contaminación por material particulado (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Schwartz et al., y 1996; Bascom et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; Künzli et al., 2000; HEI, 2000; Lipfert et al., 2000; Wichmann y Peters, 2000; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002; WHO, 2003). Existen también estudios sobre el impacto del material particulado atmosférico en el clima (EPA, 1996; IPCC, 2001; Rosenfeld, 2000; Toon, 2000), efectos en ecosistemas por deposición, acidificación y eutrofización (US NRC, 1991; Horvath, 1992; Manson, 1992; WBG, 1998), alteración de los materiales de construcción y recubrimientos (Laurenzi Tabasso y Marabelli, 1992; Alastuey, 1994; BERG, 1989) e impacto en la visibilidad (WHO, 2002).

El presente estudio sobre material particulado atmosférico está también motivado por la entrada en vigor de legislación europea (Directiva 1999/30/CE) sobre niveles de este contaminante en la atmósfera. Esta normativa es mucho más estricta que la anteriormente vigente y además supone un cambio de parámetro a medir para el control de la calidad del aire en material particulado. La legislación actual requiere la vigilancia del cumplimiento de unos valores límite y la elaboración de un plan de actuación conducente a la reducción de las emisiones en caso de que estos valores se superen.

El material particulado atmosférico (PM, del inglés *particulate matter*) se puede clasificar en diversos tipos atendiendo a varios criterios:

- Granulometría. El PM se separa, principalmente, en partículas ultrafinas, partículas finas y partículas gruesas.
- Tiempo de residencia en la atmósfera. Dependiendo de sus características, el PM permanece mayor o menor tiempo en suspensión en la atmósfera.
- Mecanismo de formación. El PM se clasifica en partículas primarias, que son aquellas partículas emitidas directamente en estado sólido a la atmósfera desde la fuente de emisión; y partículas secundarias, que son aquellas generadas a partir de precursores gaseosos.
- Naturaleza o composición. El PM puede estar formado por distintos compuestos químicos, dependiendo de la fuente de procedencia.
- Origen. El PM puede ser de origen natural o antropogénico y, siendo de origen antropogénico, puede proceder de diversas fuentes de emisión tales como tráfico, industria o agricultura.

Como consecuencia de esta variabilidad de fuentes y mecanismos de formación, el material particulado atmosférico consiste en una mezcla compleja de partículas de variada naturaleza, composición y distribución granulométrica.

Los niveles de material particulado atmosférico se expresan en unidades de concentración de masa, volumen, superficie o número de partículas por unidad de volumen de aire ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ,  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$  o  $\text{n}/\text{cm}^3$ ).

### 1.1.1. Granulometría

Las partículas atmosféricas en suspensión pueden tener diferentes tamaños, de modo que el diámetro puede variar entre nanómetros (nm) y decenas de micras ( $\mu\text{m}$ ). Los distintos rangos de tamaños de partícula se denominan “modas” y están relacionados en su mayoría con el mecanismo de formación; así, las modas principales son: nucleación, Aitken, acumulación y moda gruesa (Warneck, 1988; EPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1998) (Figura 1.1). La denominación de las partículas incluidas en determinados rangos granulométricos varía en función del ámbito de estudio; así, en ciencias atmosféricas, se denominan “partículas ultrafinas” a las partículas de diámetro inferior a  $0.1\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{0.1}$ ) y “partículas finas” a aquellas partículas de diámetro  $<1\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_1$ ), mientras que en epidemiología esta última definición abarca hasta las partículas de diámetro  $<2.5\mu\text{m}$ . Consecuentemente, en estudios epidemiológicos se hace referencia a partículas gruesas a partir de  $2.5\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que en ciencias de la atmósfera se consideran gruesas las partículas de diámetro superior a  $1\mu\text{m}$ .

A continuación se expone una clasificación de las partículas en función de su tamaño.

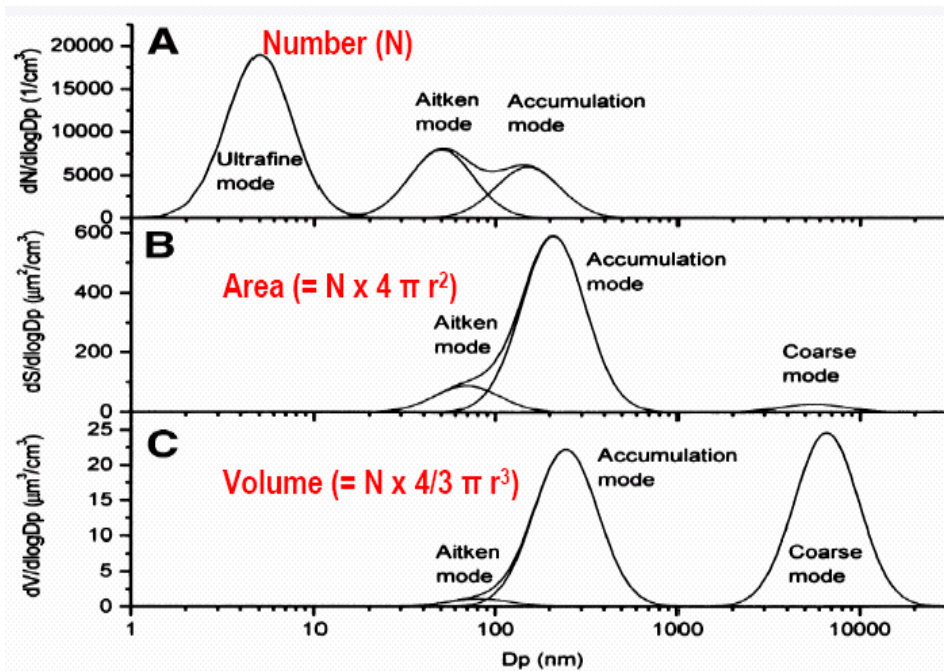


Figura 1.1. Distribución en función del diámetro y el parámetro considerado: número de partículas, superficie y volumen (de Dr. Brice Temime, Department of Chemistry, University College Cork).

- Moda de nucleación ( $<0.02 \mu m$ ):** Las partículas de la moda de nucleación tienen un diámetro inferior a 20 nm (Kulmala et al., 2004). Los únicos precursores gaseosos con capacidad para formar partículas por nucleación homogénea en aire ambiente son  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$  y  $H_2O$ . La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas ya que coagulan rápidamente con otras partículas o aumentan su tamaño por condensación. En áreas de fondo regional se han observado incrementos de diámetro en la moda de nucleación de hasta varios nm/hora (Kulmala et al., 2001). La teoría clásica de la nucleación define que ésta depende de la concentración del gas precursor, la humedad relativa y la temperatura; concretamente, la nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura y/o incrementos en la humedad relativa (Eastern y Peter, 1994). Durante episodios de contaminación por emisiones de tráfico rodado se detecta con frecuencia el predominio de partículas de esta moda, aunque actualmente se desconoce la proporción de partículas de esta moda emitidas directamente como material particulado primario (por ejemplo, carbono elemental en motores diésel) y la de partículas formadas a partir de los gases de combustión, al entrar en contacto éstos con el aire ambiente (a menor temperatura).
- Moda Aitken (0.02 - 0.1  $\mu m$ ):** Las partículas presentes en esta moda pueden ser de origen primario, bien sean naturales o antropogénicas, o de origen secundario. En caso de tratarse de partículas secundarias, éstas se han formado por procesos de coagulación a partir de las partículas de la moda de nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos). La influencia de las emisiones antropogénicas en las partículas de la moda Aitken no está bien definida en la actualidad. Un ejemplo

de un tipo de partícula que se acumula típicamente en esta moda es el carbono de origen primario (soot) con origen en procesos de combustión (mayoritariamente motores diésel). Estas partículas de carbono suelen presentar diámetros de partícula de aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$  (y generalmente superiores a  $0.03 \mu\text{m}$ ), pudiendo llegar a alcanzar  $0.15 - 0.2 \mu\text{m}$  (Matter et al., 1999). Algunos estudios consideran la moda Aitken como un buen indicador de las fuentes locales de algunos componentes (Pakkanen et al., 2001a).

Generalmente, se agrupan las modas de nucleación y Aitken bajo el término “partículas ultrafinas”, englobando así todas las partículas de diámetro inferior a  $0.1 \mu\text{m}$ , aunque en algunas ocasiones este término se refiere únicamente a la moda de nucleación.

- Moda de acumulación ( $0.1 - 1 \mu\text{m}$ ): Las partículas presentes en esta moda tienen un diámetro de entre  $0.1$  y  $1 \mu\text{m}$ , siendo más abundantes las partículas de diámetro entre  $150$  y  $250 \text{ nm}$ . Las partículas de la moda de acumulación se forman a partir de las partículas de la moda Aitken, que crecen como consecuencia de reacciones en fase líquida. Dichas reacciones pueden tener lugar en gotas de agua en las nubes. La transferencia de masa es máxima en la nube a pesar del escaso tiempo de reacción, debido al elevado volumen de agua y la velocidad de reacción en las nubes. Aproximadamente el  $90\%$  del sulfato que se forma en la atmósfera es originado por la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre en las nubes (Langner y Rodhe, 1992).
- Moda gruesa ( $>1 \mu\text{m}$ ): En esta moda se engloban las partículas de diámetro superior a  $1 \mu\text{m}$ , aunque, como se ha indicado, en epidemiología esta moda comprende sólo las partículas  $>2.5 \mu\text{m}$ . La mayor parte de las partículas en esta moda son de origen primario, y han sido formadas por procesos mecánicos. Así, pueden proceder de la erosión de la superficie terrestre (materia mineral o crustal) o de otros materiales, o de la superficie de mares y océanos (aerosol marino). Las partículas de origen secundario presentes en esta moda se forman por reacciones químicas entre las partículas primarias de origen crustal o marino y gases presentes en la atmósfera, como ocurre por ejemplo en la reacción del ácido nítrico gaseoso con carbonato cálcico, que resulta en la formación de nitrato cálcico (Harrison y Pio, 1983) en el rango  $>1 \mu\text{m}$  debido al tamaño original del carbonato cálcico. La concentración de partículas gruesas es muy reducida o despreciable si se considera el número de partículas, mientras que es muy elevada si el parámetro considerado es la masa.

La transferencia de partículas entre diferentes modas se encuentra con un límite en torno a  $1 \mu\text{m}$ , debido a que el crecimiento de las partículas de diámetro  $<1 \mu\text{m}$  no puede dar lugar a partículas de diámetro  $>1 \mu\text{m}$ , y a que los procesos mecánicos que generan las partículas primarias no pueden normalmente producir partículas de diámetro  $<1 \mu\text{m}$  debido a limitaciones energéticas (con la excepción de parte del aerosol marino, según Mårtensson et al., 2002, como se indica posteriormente). Como se ha indicado anteriormente, las partículas con diámetro  $>1$



$\mu\text{m}$  se denominan gruesas, mientras que las de diámetro  $<1 \mu\text{m}$  reciben el nombre de partículas finas.

Para el estudio de la calidad de aire, no se suelen utilizar las modas y nomenclatura aquí descritas, sino que las partículas se clasifican en otras fracciones granulométricas: PST,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$ . El término PST se refiere a las partículas en suspensión totales, mientras que los términos  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$  corresponden a las partículas con diámetro inferior a 10, 2.5 y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Concretamente, se define  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$  como la masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10, 2.5 y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente, con una eficiencia de corte del 50%.

La relación en la que se encuentren los distintos parámetros depende del punto de muestreo, así pues, no existe una relación universal entre  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  (Van Dingenen, 2004), aunque hay estudios que afirman que el ratio  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  tiende a incrementar con la concentración de  $\text{PM}_{10}$ , a excepción de las estaciones influenciadas directamente por emisiones primarias de tráfico, cementeras, emisiones cerámicas, minería, construcción-demolición y agricultura en las que se observa la tendencia opuesta (Querol et al., 2001a; Van Dingenen, 2004).

### 1.1.2. Tiempo de residencia en la atmósfera

No todas las partículas permanecen el mismo tiempo en la atmósfera tras su emisión o formación en la atmósfera, sino que son eliminadas por deposición seca o húmeda en distintos tiempos dependiendo de sus características. Los parámetros determinantes en el tiempo de residencia de una partícula en la atmósfera son su diámetro, su composición química y sus propiedades termodinámicas.

- **Diámetro.** Como se ha indicado anteriormente, el tiempo de vida de las partículas con tamaño inferior a 0.02  $\mu\text{m}$  es del orden de horas debido a su rápida transformación a la moda Aitken. Para partículas de diámetro superior a 0.05  $\mu\text{m}$ , su tiempo de residencia tiene relación inversa con su tamaño; así, las partículas de diámetro  $>20 \mu\text{m}$  son eliminadas de la atmósfera por gravedad en un tiempo del orden de horas, mientras que a las partículas de diámetro entre 2 y 3  $\mu\text{m}$  les corresponde un tiempo de residencia de entre 2 y 4 días, siendo las partículas pertenecientes a la moda de acumulación y al límite superior de la moda Aitken (0.1 - 1  $\mu\text{m}$ ) las que presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera (Mészáros, 1999). Sin embargo, esta regla general tiene su excepción en las partículas minerales de origen africano, pues, siendo su granulometría mayoritariamente gruesa en términos de masa ( $>2.5 \mu\text{m}$ ), pueden ser transportadas hasta 4000 km (Carlson y Prospero, 1972; Prospero, 1999). Esto se debe a que el transporte se produce principalmente en la troposfera libre, donde éste se ve favorecido por el aumento de la velocidad del viento en altura y la menor incidencia en altura de los procesos de lavado de las masas de aire (Prospero, 1999).
- **Composición química.** En cuanto a la composición química, un aspecto muy influyente es el carácter higroscópico del material. Las partículas de diámetro

entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$  están formadas principalmente por material higroscópico, de modo que actúan como núcleos de condensación y son eliminadas de la atmósfera por deposición húmeda, así, la vida media de estas partículas se considera similar a la del agua, del orden de 10 días (Pósfai y Molnár, 2000). Por el contrario, una elevada proporción de partículas carbonosas son de naturaleza hidrófoba, por lo que se requiere un periodo de tiempo hasta que la oxidación de su superficie permite la eliminación por deposición húmeda; consecuentemente el tiempo de residencia de dichas partículas es superior al de la fracción soluble (Gaffney et al., 2002).

- Propiedades termodinámicas. Las propiedades termodinámicas tienen una influencia importante en los procesos de formación de partículas secundarias tales como nucleación y condensación. La nucleación, que depende de la concentración de los gases precursores, se ve favorecida por descensos en la temperatura y por valores de humedad relativa elevados (Eastern y Peter, 1994). Por otra parte, la relación en la que se encuentran las fases sólida y gaseosa de un compuesto depende también de las condiciones ambientales (humedad y temperatura), en especial para especies como el nitrato amónico y los compuestos orgánicos volátiles (Adams et al., 1999). Teniendo en cuenta estas consideraciones y el hecho de que existen variaciones importantes de humedad y temperatura a lo largo de las distintas estaciones del año, se explica que determinadas especies tengan una variación estacional, como el nitrato amónico, explicado posteriormente.

### 1.1.3. Mecanismo de formación

Como se ha indicado anteriormente, el material particulado se clasifica, según su génesis, en partículas primarias y secundarias:

- Las partículas primarias son emitidas directamente a la atmósfera desde la fuente de emisión.
- Las partículas secundarias son aquellas generadas a partir de un precursor gaseoso mediante procesos físico-químicos. Estos procesos pueden implicar únicamente gases precursores (nucleación homogénea), o por el contrario incluir reacciones en fase líquida y/o sólida entre gases y aerosoles ya existentes (nucleación heterogénea, adsorción o coagulación) (Warnek, 1988).

Las partículas **gruesas** son mayoritariamente partículas primarias y se forman básicamente por disgregación de partículas de mayor tamaño por procesos de rotura, molturación y abrasión y por procesos de evaporación (Alastuey et al., 2000). Sin embargo existen también partículas gruesas secundarias, son las generadas por reacción de gases ácidos ( $\text{SO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ ) con carbonatos o con  $\text{NaCl}$ , dando lugar a sulfatos y nitratos secundarios (Querol et al., 1998a y b).

Las partículas **finas** pueden ser primarias o secundarias. Las primarias pueden proceder de procesos de combustión (principalmente motores diésel) o de la explosión de burbujas en la superficie de mares y océanos (parte fina del aerosol marino)

(Mårtensson et al., 2002). Las secundarias se forman por procesos de nucleación de especies gaseosas, por condensación, coagulación o por reacciones en fase líquida; están compuestas fundamentalmente por sulfatos y nitratos, amonio, carbono elemental, compuestos orgánicos y metales.

#### 1.1.4. Composición

El material particulado atmosférico presenta muy variada naturaleza y composición química, relacionadas directamente con el origen de éste. Sin embargo, hay tipos de material que pueden llegar a la atmósfera desde distintas fuentes, por lo que conocer la naturaleza del material no indica inequívocamente la fuente de la que procede, pero sí reduce todas las posibles a un número limitado.

- Materia mineral (o crustal)

La materia mineral está formada por partículas primarias (emitidas directamente como tal a la atmósfera), cuya composición química y mineralógica varía de una región a otra dependiendo de las características geológicas y composición de los suelos, pero generalmente está constituida por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], arcillas [sobre todo caolinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , e illita,  $\text{K}(\text{Al},\text{Mg})_3\text{SiAl}_4(\text{OH})$ ], feldespatos [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  y  $(\text{Na},\text{Ca})(\text{AlSi})_4\text{O}_8$ ] y cantidades inferiores de sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), entre otros (Glaccum y Prospero, 1980; Schütz y Sebert, 1987; Adedokun et al., 1989; Ávila et al., 1997; Caquineau et al., 1998).

La presencia de partículas minerales en la atmósfera se puede deber a la resuspensión a escala local en zonas semi-áridas y a los aportes por transporte a larga distancia desde regiones áridas y semi-áridas, que se concentran en las latitudes comprendidas aproximadamente entre 10 y 35°N (donde se incluyen el Norte de África, Oriente Medio y Asia Central) (Prospero et al., 2002). En general, la composición del material particulado mineral transportado desde regiones desérticas suele estar enriquecida en arcillas (Pósfai y Molnár, 2000), como consecuencia de su mayor tiempo de residencia atmosférica derivado de su menor diámetro de partícula y su morfología específica laminar. Las partículas minerales se caracterizan por su granulometría gruesa (si nos referimos a concentraciones máxicas de material particulado), con una proporción mayor en el rango 5-25  $\mu\text{m}$ . Su distribución granulométrica tras su emisión en el área fuente es relativamente constante, y se concentra principalmente en tres modas de diámetros 1.5, 6.7 y 14.2  $\mu\text{m}$  (Alfaro et al., 1998). La abundancia relativa de partículas dentro de cada una de las modas depende de la velocidad del viento, en función de la cual se resuspenden las partículas de un determinado tamaño. Además, la emisión de las partículas minerales de origen natural depende de la superficie del suelo, de la humedad y la cobertura vegetal, entre otros factores (Marticorena et al., 1997).

Las partículas minerales pueden ser emitidas también por algunas fuentes antropogénicas, como actividades de construcción, minería, fabricación de cerámica o cemento y tráfico.

- Aerosol marino

La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen: el agua de los mares y océanos. Así, la fracción primaria del aerosol marino está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl) aunque otras formas de cloruros y sulfatos (ej. MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> o Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) también se encuentran presentes. Las relaciones entre los principales elementos presentes en el agua de los océanos descrita por Mészáros (1999) (Tabla 1.1) se observa también en el aerosol marino. El ratio Cl/Na másico es >1 debido, además de a la mayor masa atómica de Cl, a que un porcentaje del Cl presente se encuentra asociado con Mg.

**Tabla 1.1. Principales componentes del agua del mar. Ratio másico entre los diferentes iones (X) y Na<sup>+</sup> (Mészáros, 1999).**

iones	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
mg/kg	19 300	2 700	67	142	10 800	1 300	412	399
X/Na	1.79	0.25	0.006	0.013	1	0.12	0.038	0.037

El aerosol marino es el segundo tipo de partícula con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global (38% de las emisiones globales terrestres) (IPCC, 1996 y 2001). Las partículas de aerosol marino poseen en su mayoría origen natural y son emitidas directamente a la atmósfera (partículas primarias). El número de partículas de origen marino en la capa límite oceánica es directamente proporcional a la velocidad del viento (Pósfai y Molnár, 2000).

A pesar de que tradicionalmente se ha considerado que el aerosol marino se encuentra en la moda gruesa (Woodcock, 1972), Mårtensson et al. (2002) han demostrado que también se genera un elevado número de partículas de 20 nm. No obstante, el rango de tamaño habitual (considerando la concentración en masa) del aerosol marino se encuentra entre 1 y 5 µm (Querol et al., 2001a), con una moda menor entre 5 y 10 µm (Alastuey et al., 2000), aunque dado que los iones que lo forman son solubles en agua, dependerá de la humedad relativa.

- Compuestos de azufre

Los compuestos de azufre presentes en la atmósfera son principalmente sulfatos secundarios, generados como resultado de la oxidación de precursores gaseosos. Como se ha dicho anteriormente, aproximadamente el 90% del sulfato que se forma en la atmósfera se origina por la oxidación en fase líquida del SO<sub>2</sub> en las nubes (Langner y Rodhe, 1992). El diámetro de este tipo de partícula suele ser < 1µm (EPA, 1996; Querol et al. 1998a, 1998b y 2001a). También existen fuentes de sulfatos

primarios, tanto naturales como antrópicas, tales como los yacimientos yesíferos o los procesos industriales de producción de ácido sulfúrico y la producción y manipulación de productos minerales como el yeso.

Las principales fuentes naturales de gases precursores de sulfatos son esencialmente las emisiones biogénicas y emisiones volcánicas (Andrae y Crutzen, 1997). Además, sobre la superficie de los mares y océanos se encuentra una amplia variedad de compuestos orgánicos y microorganismos que emiten gases sulfurados, tales como el dimetil-sulfuro (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) y el carbonil-sulfuro (Sieburth, 1982; Andreae, 1986). El DMS emitido es uno de los principales precursores de los sulfatos atmosféricos en regiones remotas de los océanos, oxidándose a  $\text{SO}_2$  por diferentes reacciones para formar finalmente  $\text{SO}_4^{2-}$ . La segunda fuente natural de  $\text{SO}_2$  son las emisiones volcánicas, que inyectan grandes cantidades a niveles elevados en la atmósfera (Keppler, 1999).

En cuanto a los precursores gaseosos de sulfatos de origen antrópico, el principal es el  $\text{SO}_2$ , emitido en procesos de combustión de combustibles fósiles con alto contenido en azufre, principalmente carbón y fuel-oil en centrales térmicas y complejos industriales (la combustión de carbón supone el 60% de las emisiones de sulfato antrópico mientras que el petróleo supone el 28%, según Warneck, 1988). El  $\text{SO}_2$  se oxida a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una velocidad que varía entre un 1 y un 10% por hora en función de las condiciones meteorológicas (Hidy, 1994), así Querol et al. (1999) apuntaron que la velocidad de conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la zona de estudio es de un 6% de  $\text{SO}_2$  por hora en verano, mientras que en invierno es inferior al 1%. La velocidad de formación de sulfato es función de la intensidad de la radiación solar (Mészáros, 1973; Mészáros y Vissy, 1974; Heintzenberg, 1985). Dado que la presión de vapor del ácido sulfúrico es muy reducida, este compuesto no se encuentra en fase gaseosa en la troposfera (Mészáros, 1999) sino que condensa rápidamente para formar diminutas gotas de una solución de ácido sulfúrico. Bajo condiciones atmosféricas normales estas partículas ácidas acuosas son parcial o totalmente neutralizadas por amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), dando lugar a la formación de sulfato ácido de amonio [ $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ] (Junge, 1963) o sulfato neutro de amonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], compuesto altamente estable en la atmósfera debido a su reducido diámetro de partícula (0.1-0.5  $\mu\text{m}$ , Mildford y Davidson, 1987; Leck y Persson, 1996), por lo que es usado frecuentemente como trazador de procesos de transporte a larga distancia (Warneck, 1988; Seinfeld y Pandis, 1998; Mészáros, 1999). En ambientes con altas concentraciones de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) o cloruro sódico ( $\text{NaCl}$ ), la neutralización del ácido sulfúrico da lugar a sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ) o sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Querol et al., 1996 y 1998a).

Los compuestos de azufre representan aproximadamente el 7-10% de las emisiones globales terrestres de material particulado (IPCC, 1996 y 2001). Los sulfatos de origen no natural constituyen la fracción principal del material particulado atmosférico antrópico, y las emisiones antrópicas son responsables del 60-80% del azufre en la atmósfera a escala global (Chuang et al., 1997).

- Compuestos de nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno presentes en el material particulado atmosférico son principalmente  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , que al igual que los sulfatos son de origen mayoritariamente secundario y provienen de la reacción de precursores gaseosos naturales y antrópicos. El diámetro de las partículas atmosféricas resultantes suele ser también  $< 1\mu\text{m}$  (Mildford y Davidson, 1987; EPA, 1996, Querol et al., 2001a).

Los compuestos de nitrógeno de origen natural proceden mayoritariamente de las emisiones de los suelos (nitrificación,  $\text{N}_2\text{O}$ ), los incendios forestales ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ), las descargas eléctricas ( $\text{NO}$ ) y las emisiones biogénicas ( $\text{NH}_3$ ) (Seinfeld y Pandis, 1998).

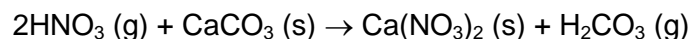
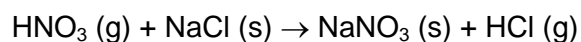
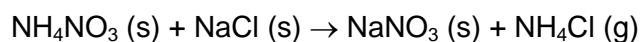
La producción antrópica de gases precursores de nitratos secundarios se da en procesos de producción eléctrica (combustión de gas, fuel-oil y carbón) y otros procesos de combustión a temperaturas elevadas (capaces de oxidar el  $\text{N}_2$  atmosférico) tales como los que ocurren en los motores de los vehículos, la quema de biomasa o el proceso de fusión de fritas cerámicas.

Los principales gases precursores emitidos (por fuentes naturales y antrópicas) son  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , cuya oxidación en la atmósfera da lugar mayoritariamente a la formación de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (Warneck, 1988; Mészáros, 1999) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). La velocidad de reacción de  $\text{OH}$  con  $\text{NO}_2$  es diez veces superior a la registrada entre  $\text{OH}$  y  $\text{SO}_2$ , por lo que la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la atmósfera es siempre más lenta que la de  $\text{HNO}_3$  (Gillani y Wilson, 1983). Por otra parte, los datos existentes en la literatura referentes a la reacción denominada *amonificación* [ $\text{NH}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+(\text{s})$ ] en la atmósfera (a diferencia de en los suelos) son en general insuficientes para comprender el sistema (Warneck, 1988; Seinfeld y Pandis, 1998).

En condiciones normales, el ácido nítrico gaseoso disuelto en micro-partículas líquidas reacciona con el amoníaco presente en la atmósfera dando lugar a la formación de nitrato amónico particulado (EPA, 1996) [ $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ ]. Sin embargo, el nitrato amónico es inestable debido a la mayor presión de vapor de  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$  (Warneck, 1988; EPA, 1996; Adams et al., 1999; Mészáros, 1999), de modo que a más de  $20^\circ\text{C}$  se volatiliza parcialmente dando lugar de nuevo a ácido nítrico gaseoso y a más de  $25^\circ\text{C}$  la volatilización es total (Schaap et al., 2004). Dicha volatilización puede tener lugar tanto en la atmósfera como en el filtro donde se muestrea el material particulado. Por este motivo el nitrato amónico suele presentar una marcada estacionalidad con máximos invernales y mínimos estivales en entornos como la Península Ibérica (Stelson et al., 1979, Mészáros y Horváth, 1984, Willison et al., 1985, Seidl et al., 1996; Querol et al., 1998a, 1998b y 2001a). En medio ácido (por ejemplo, sulfatos ácidos no neutralizados por amonio), el nitrato amónico se disocia (Gebhart et al., 1994) y se forma sulfato amónico, de modo que en medios ácidos la formación de nitrato amónico está siempre supeditada a la previa neutralización por amonio de los sulfatos atmosféricos (formación de sulfato amónico). Ello explica también la mayor estabilidad atmosférica del sulfato amónico y su uso como trazador de transporte a larga distancia.

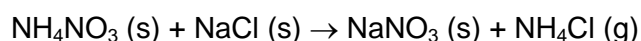
El nitrato puede encontrarse formando  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , en medios ácidos y en ambientes con concentraciones elevadas de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , al igual que se ha

explicado para el sulfato atmosférico. Estos compuestos tienen un tamaño de partícula superior al del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , situándose en la moda gruesa (Harrison y Pio, 1983; Warneck, 1988; Harrison y Kito, 1990; Wakamatsu et al., 1996; Pio y Lopes, 1998; Querol et al., 1998a).



Así, en invierno, el nitrato se encuentra como nitrato amónico principalmente, mientras que en verano abundan los nitratos sódico y cálcico.

En cuanto al amonio, en los muestreos de  $\text{PM}_{10}$  se pueden obtener concentraciones ligeramente inferiores a la realidad debido a la volatilización de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que ocurre durante el muestreo:



Los compuestos de nitrógeno representan aproximadamente el 2-5% de las emisiones globales terrestres (IPCC, 1996 y 2001). Las emisiones naturales de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$  a escala global constituyen sólo la tercera parte de las emisiones antrópicas (Mészáros, 1993).

- Compuestos de carbono

En este grupo se incluyen todos los compuestos que contienen carbono como elemento mayoritario. Los compuestos carbonosos comprenden una amplia variedad de especies naturales y antrópicas de composición y estructura diversa. El carbono presente en la atmósfera (carbono total, TC) se puede encontrar como carbono elemental (EC), carbono orgánico (OC) y carbono de carbonatos (principalmente  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ , naturales y/o antrópicos). La suma de EC + OC de origen primario se denomina *soot* (hollín), aunque este término no se encuentra bien definido en la actualidad (EPA, 1996; Pósfai y Molnár, 2000).

El carbono elemental (de composición gráfica) puede ser equivalente al *black carbon* (BC), debido a su máxima capacidad de absorción de la radiación emitida (Sloane et al., 1991). El carbono elemental tiene su origen esencialmente en emisiones primarias antrópicas, tales como las debidas a procesos de combustión incompleta. Diversos estudios (Wolff y Korsog, 1985; Pratsinis et al., 1988; Keeler et al., 1990; Hansen y Rosen, 1990) afirman que los motores diésel constituyen la principal fuente de carbono elemental. En estudios europeos realizados en Berlín se ha observado que entre el 11 y el 17% de  $\text{PM}_{10}$  está constituido por carbono elemental (John et al., 2003). El ratio EC/TC varía según el área de estudio, siendo de 0.15-0.20 en zonas rurales y de 0.4-0.8 en zonas urbanas (Wolff et al., 1982; Fraser et al., 2003). Las partículas de EC tienen una granulometría fina, en torno a  $0.1 \mu\text{m}$ .

Los compuestos de carbono orgánicos, por otra parte, pueden ser emitidos directamente a la atmósfera (por fuentes naturales y antrópicas) o formarse por condensación de compuestos orgánicos volátiles (COVs, también de origen natural o

antrópico). La concentración de materia orgánica (OM) se puede estimar a partir de la concentración de carbono orgánico (OC) multiplicando por un factor de 1.4 (White y Macias, 1989) ó 1.5 (Wolff et al., 1991), para incluir la contribución de otros elementos que forman parte de los compuestos tales como O, N y H. La OM, en términos de masa, supone entre 10-25% de  $PM_{10}$  y entre 11-25% de  $PM_{2.5}$  (Wolff et al., 1991), encontrándose la mayor parte en torno a 1  $\mu m$ , aunque en términos de número de partículas, el 85% se sitúa por debajo de 0.1  $\mu m$ .

La emisión de compuestos orgánicos de origen natural se produce esencialmente a través de la vegetación, la superficie de los océanos y los suelos, y puede dar lugar a partículas tanto primarias como secundarias. Las primarias están constituidas principalmente por compuestos vegetales y edafológicos, tales como esporas, polen, ácidos húmicos y fúlvicos, microorganismos y hongos (Blanchard y Syzdek, 1982; Artaxo et al., 1994; Campbell et al., 1999) y su granulometría es variable. Las secundarias son producto de la oxidación en la atmósfera de los gases orgánicos emitidos principalmente por la vegetación. La composición de dichos gases orgánicos, así como de las partículas atmosféricas resultantes, es muy variable tanto espacial como temporalmente, aunque se ha observado predominio del isopreno ( $C_5H_8$ ) y los monoterpenos (por ejemplo,  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno) (Yu et al., 1999) en entornos continentales, mientras que en los océanos se pueden encontrar otros compuestos tales como el DMS.

Las partículas carbonosas antrópicas primarias tienen su principal fuente en los procesos de combustión (tanto tráfico rodado como procesos industriales y generación eléctrica). En áreas urbanas, cabe destacar las emisiones de los vehículos diésel, cuya contribución a los niveles de materia carbonosa es cinco veces superior a la de los motores de gasolina (Kim y Hopke, 2003). Sin embargo, existen dudas acerca de la importancia de los aportes producidos por motores de gasolina antiguos en conjunto con las emisiones producidas en el arranque en frío de los motores de gasolina en general, que según Watson et al. (2002) pueden llegar a superar las emisiones de los vehículos diésel.

En cuanto a las partículas carbonosas antrópicas de origen secundario, aproximadamente el 50% proviene de la evaporación de gasolina, la gasolina líquida y las emisiones de los vehículos (Watson et al., 2001). Las partículas resultantes tienen una distribución de tamaño de partícula muy amplia, desde menos de 1  $\mu m$  hasta 10  $\mu m$ , con un máximo en la moda fina y sobre todo ultrafina. También contribuyen a los niveles de OM la fabricación y manipulación de pinturas y disolventes.

La distribución de tamaño de partícula de carbono total es bimodal, con una moda inferior a 2.5  $\mu m$ , y otra superior a 10  $\mu m$ , correspondientes a las partículas orgánicas antropogénicas y a carbonatos minerales, respectivamente (Querol et al., 2001a).

Los compuestos carbonosos representan aproximadamente el 2-5% de las emisiones globales terrestres (IPCC, 1996).

En la Tabla 1.2 se presentan las características más relevantes de los distintos tipos de material particulado atmosférico en función de su composición.



Tabla 1.2. Características del material particulado atmosférico en función de la composición.

Composición	Compuestos mayoritarios	Granulometría	Tipo de partículas según mecanismo de formación	Gases precursores
Materia mineral	Mayoritariamente: calcita, cuarzo, arcillas	Gruesa: 5-25 $\mu\text{m}$ Modas: 1.5, 6.7 y 14.2	Primarias	-
	En menor medida: feldespatos, dolomita, talco			
Aerosol marino	Mayoritariamente: NaCl	Moda principal: 1-5 $\mu\text{m}$	Primarias	-
	En menor medida: $\text{MgCl}_2$ , $\text{MgSO}_4$	Moda inferior: 5-10 $\mu\text{m}$		
Compuestos de azufre	Mayoritariamente: $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	< 1 $\mu\text{m}$	Mayoritariamente secundarias	$\text{SO}_2$
	En menor medida: $\text{CaSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$	>1 $\mu\text{m}$ , <10 $\mu\text{m}$	Primarias en muy baja proporción	
Compuestos de nitrógeno	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (inestable a $T > 25^\circ\text{C}$ )	<1 $\mu\text{m}$	Mayoritariamente secundarias	$\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2$
	$\text{NaNO}_3$ , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	>1 $\mu\text{m}$ , <10 $\mu\text{m}$		
Compuestos de carbono	Carbono elemental	Moda: 1 $\mu\text{m}$ (aunque el 85% en número es <0.1 $\mu\text{m}$ )	Primarias mayoritariamente	-
	Carbono orgánico		Primarias y secundarias	COVs (isopreno, monoterpenos), DMS
	Carbono total (elemental+orgánico)	Bimodal: <2.5 $\mu\text{m}$ (partículas orgánicas antrópicas) y >10 $\mu\text{m}$ (carbonatos minerales)	-	-

### 1.1.5. Origen y fuentes

Según su origen las partículas pueden ser naturales o antrópicas; naturales son aquellas que la propia naturaleza hace que se encuentren en la atmósfera, mientras que las partículas antrópicas se encuentran en la atmósfera debido a actividades humanas.

Como principales fuentes naturales de partículas primarias destacan las emisiones fugitivas de los suelos, los aportes procedentes de transportes a larga distancia, el aerosol marino procedente de la superficie de mares y océanos y fuentes biogénicas. Las emisiones volcánicas también son una fuente de partículas primarias,

aunque su contribución a los niveles de material particulado atmosférico no es significativa, pues están limitadas en el tiempo y el espacio.

Las principales fuentes naturales de gases precursores de partículas secundarias son las emisiones de SO<sub>2</sub> volcánicas, el dimetil sulfuro de origen biogénico marino, la transpiración de los suelos (Roelle et al., 2001; Batty et al., 2003), los rayos (Price et al., 1997a y b) y grandes zonas forestales que emiten vapores orgánicos debido a la transpiración de las plantas.

Las principales fuentes antrópicas de material particulado se encuentran en zonas urbanas e industriales; destacan el tráfico, las emisiones tanto canalizadas como fugitivas derivadas de la actividad industrial (transporte, minería, cerámica, manipulación de material pulverulento al aire libre, sector energético, etc.), emisiones generadas en actividades de construcción y demolición, algunas actividades agrícolas (quema de biomasa, arado, etc.) y emisiones procedentes del sector residencial y servicios.

- Emisiones antrópicas

En zonas urbanas, el **tráfico rodado** constituye generalmente la fuente más importante de partículas primarias, procedentes de las emisiones de los motores de los vehículos, del desgaste del pavimento, neumáticos y frenos y de la resuspensión del material depositado en el suelo y/o erosión del firme de rodadura (Querol et al., 2001a). Las partículas emitidas por los motores son principalmente materia carbonosa de color negro (black-carbon) de granulometría fina (todas las partículas son < 2.5 µm, y gran parte es <0.5 µm) (EPA, 1995; TNO, 1997; Jiang et al., 2005), mientras que las partículas generadas de forma mecánica son de granulometría gruesa. El tráfico emite también algunos elementos traza como K, Pb, Br o Cl, procedentes del motor, Pacyna, 1998) y Sb, Cu, Zn, Mo, Ba, Cd, Cr, Mn y Fe, de la erosión de frenos y neumáticos (Pakkanen et al., 2001b; Sternbeck et al., 2002; Harrison et al., 2003; Uexküll et al., 2005; Wåhlin et al., 2006). Además, emite NO<sub>x</sub>, precursores de compuestos de nitrógeno (Singh y Sloan, 2006).

Las emisiones de tráfico se caracterizan por una distribución trimodal, con una moda entre 5 y 10 µm (de hasta 25 µg/m<sup>3</sup>) y dos modas menos importantes entre 2.5 y 4 µm (hasta 10 µg/m<sup>3</sup>) y entre 10 y 20 µm. Los niveles obtenidos son relativamente bajos (40-50 µgPM<sub>10</sub>/m<sup>3</sup>) cuando se comparan con otras emisiones (Alastuey et al., 2000).

Existen numerosos estudios sobre la resuspensión de material particulado debido al tráfico, aunque los resultados obtenidos son muy variados. Así, estudios llevados a cabo en Reino Unido estiman un factor de emisión de PM<sub>10</sub> de 40 mg/vehículo-km (Nicholson, 2000), otros estudios estiman factores de 209 mg/vehículo-km (Johansson, 2002; Foltescu et al., 2001) o de 130 mg/vehículo-km (Tønnesen, 2000). Asimismo, la magnitud de las emisiones de PM<sub>10</sub> por resuspensión con respecto a las emisiones canalizadas debidas al tráfico varía en los distintos estudios existentes al respecto. Así Pregger y Friedrich (2002) estiman que las primeras son un 25% superiores a las segundas, Duering y Lohmeyer (2003) estiman

que son seis veces superiores, Winiwarter et al. (2002) estiman que son más de diez veces superiores y Bang et al. (1999) calculan que son aproximadamente la mitad. En cualquiera de los casos, las emisiones fugitivas de material particulado debidas al tráfico son del mismo orden de magnitud que las emisiones canalizadas, lo cual hace necesaria su consideración.

Otra fuente importante son los **procesos de combustión**, que tienen lugar en centrales eléctricas, sectores industriales como el del acero y el sector residencial. La distribución de tamaño de partícula emitida en estos procesos depende del combustible utilizado y de la naturaleza del propio proceso de combustión. Los combustibles sólidos generan más emisiones y de tamaño de partícula más grueso que los combustibles líquidos; éstos a su vez generan emisiones de partículas más gruesas que los combustibles gaseosos, cuyas emisiones se sitúan en el rango inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Como ya se ha indicado, la utilización de carbón como combustible genera emisiones de gases precursores de compuestos de azufre. Como elementos traza característicos de procesos de combustión de fuelóleo o coque de petróleo destacan el Ni y el V (Olmez et al., 1988). En las **plantas de refino**, así como en las **centrales térmicas**, existen emisiones con altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  (g), que se transforma a  $\text{SO}_4^{2-}$  (sólido).

Algunas **actividades agrícolas** también son emisoras de partículas, como la quema de biomasa. Estudios previos han caracterizado las emisiones de esta actividad llevada a cabo con residuos de poda de naranjos. La distribución es muy similar a la de las emisiones de tráfico, aunque se observa un incremento en la fracción  $> 20\mu\text{m}$ . Estos focos, aunque dan lugar a altos niveles de partículas (hasta 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{PM}_{10}$ ) son de influencia muy local (Alastuey et al., 2000). Otras actividades agrícolas generadoras de emisiones de partículas son la preparación de tierras (arado), aplicación de fertilizantes, etc.

Las actividades agrícolas generan también amonio, que reacciona con gases ácidos para dar lugar a partículas secundarias. Además, grandes zonas de cultivo emiten vapores orgánicos, que también dan lugar a partículas orgánicas secundarias.

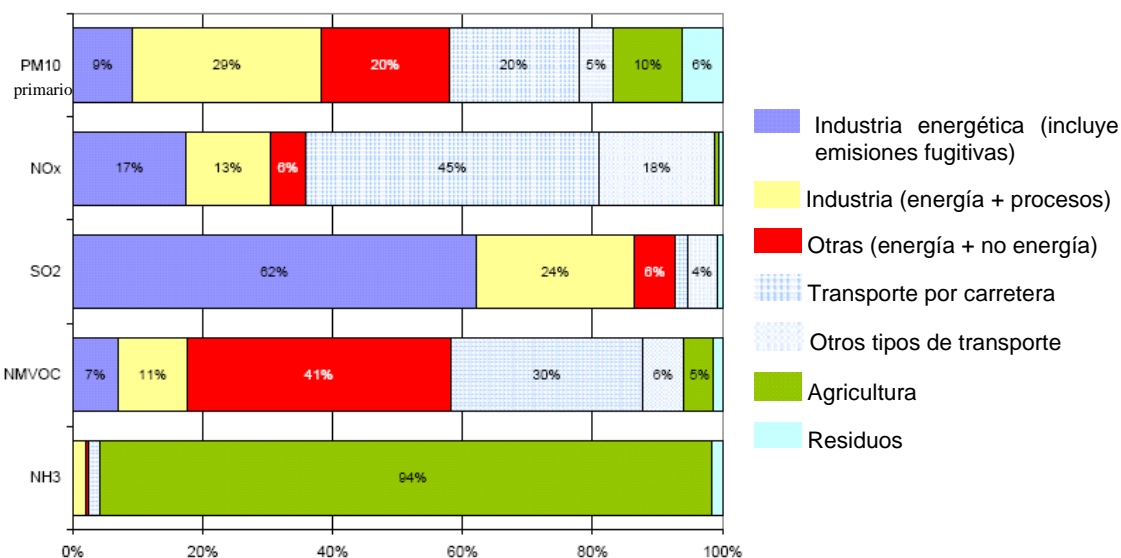
La **industria cerámica** (fabricación de baldosas cerámicas y actividades afines) es otra fuente de material particulado atmosférico y gases precursores. Debido a la importancia de esta actividad industrial en el área de estudio, las emisiones generadas se explican con detalle en el apartado 1.3.

- Emisiones sectoriales de partículas sólidas y gases precursores

Las emisiones de  $\text{PM}_{10}$  y de gases precursores de partículas sólidas han ido variando a lo largo de los años. Desde el año 1990 hasta el año 2000, la emisión de  $\text{PM}_{10}$  en España ha disminuido un 1%, mucho menos que en otros Estados Miembros como Reino Unido (reducción del 45%), Holanda (35%) o Alemania (17%), entre otros. La emisión de gases precursores también ha disminuido en este periodo de tiempo, siendo este cambio más acusado para  $\text{SO}_2$ , que ha disminuido un 59% como media en los 15 Estados Miembros, principalmente debido al cambio de combustibles sólidos

con alto contenido en azufre o combustibles líquidos por gas natural en la industria energética y en otros procesos industriales.

En la Figura 1.2 (European Commission, 2004. Second Position Paper on Particulate Matter) se presenta la contribución a las emisiones totales de siete de los principales sectores emisores de PM<sub>10</sub> y gases precursores. Los datos corresponden a las emisiones promedias de los 15 Estados Miembros para el año 2002.



**Figura 1.2. Contribución sectorial a PM<sub>10</sub> y gases precursores para los 15 Estados Miembros (Second Position Paper on Particulate Matter, European Commission, abril 2004). NMVOC: compuestos orgánicos volátiles no metánicos.**

Según la Figura 1.2, las emisiones globales de PM<sub>10</sub> están determinadas por procesos industriales (29%), el transporte por carretera (20%) y otras fuentes (que incluyen principalmente la combustión de fuel para calefacción en el sector residencial) (20%) y en menor medida por la agricultura (10%) y la industria energética (9%). Casi la mitad de las emisiones de NO<sub>x</sub> (45%) son debidas al transporte por carretera, siendo menor la contribución de otros tipos de transporte (17%). La industria energética y los procesos industriales también contribuyen a las emisiones de NO<sub>x</sub> en un 17 y un 13% respectivamente. Las emisiones de SO<sub>2</sub> están claramente dominadas por la industria energética (62%), a la que le siguen los procesos industriales (24%). Los compuestos orgánicos no metánicos son emitidos por fuentes diversas en un 41% (como por ejemplo la fabricación y manipulación de disolventes) y por el transporte por carretera (30%). Finalmente, prácticamente la totalidad del NH<sub>3</sub> emitido (94%) procede de la agricultura.

- Contribución a los niveles de PM<sub>10</sub> de las principales fuentes emisoras

En la Tabla 1.3 se presenta un resumen de la contribución de las principales fuentes emisoras a los niveles de PM<sub>10</sub> registrados en varias estaciones europeas. Debido a su situación geográfica y las diferencias que ello implica, España registra niveles distintos a los de Europa en algunos casos.

Los niveles de PM<sub>10</sub> medios en estaciones de fondo regional en Europa varían entre 19 y 24 µg/m<sup>3</sup>; en estaciones de fondo urbano los niveles más altos se registraron en España y Berlín, con medias anuales de entre 28 y 42 µg/m<sup>3</sup>, mientras que en otros países la media se sitúa en 25 µg/m<sup>3</sup>; en estaciones con influencia directa de tráfico, los niveles más elevados se registraron también en España, Berlín y Austria, con valores medios de 37 a 53 µg/m<sup>3</sup>, mientras en otros países los valores medios varían entre 26 y 51 µg/m<sup>3</sup>.

**Tabla 1.3. Contribución de las principales fuentes a los niveles de PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) según Second Position Paper on Particulate Matter, European Commission, abril 2004.**

Fuente	Tipo de estación	Contribución al PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	
		Europa	España
Aerosol marino	Todas	2-4	2-4
Materia mineral	Regional	2	6
	Urbana	3-5 (Europa Central) 7-9 (Suecia)	10
	Tráfico	4-7 (Europa Central) 17-36 (Suecia)	16
Aerosoles secundarios	Todas	6-13 3-5 (Suecia)	5-13
Carbono orgánico + carbono elemental	Regional	1 (Suecia) 7 (Austria)	3
	Urbana	2-9	5-10
	Tráfico	13-21 5-7 (Suecia y Holanda)	10-18

En estaciones de fondo regional, la mayor contribución a los niveles de PM<sub>10</sub> se atribuye a la materia mineral y aerosoles secundarios. En estaciones urbanas, destaca la materia mineral, seguida de aerosoles secundarios y carbono orgánico + carbono elemental. En estaciones de tráfico, la mayor parte del PM<sub>10</sub> es de naturaleza carbonosa y otra parte significativa, de naturaleza mineral.

#### 1.1.6. Efectos del material particulado

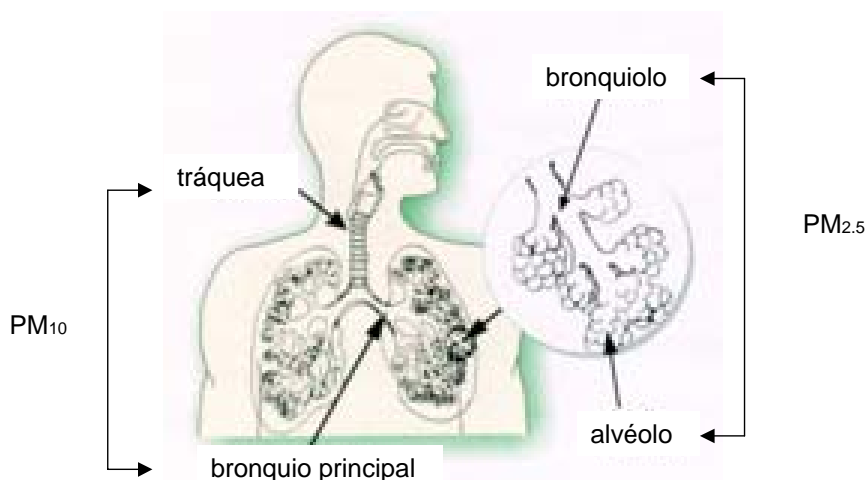
- Sobre la salud

Numerosos estudios epidemiológicos llevados a cabo afirman que existe una correlación significativa entre la exposición al material particulado atmosférico y diversos efectos adversos sobre la salud (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Schwartz et al., 1996; Bascom et al., 1996; Dockery y Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; Künzli et al., 2000; Wichmann y Peters, 2000; WHO, 2003).

Los efectos que puede provocar la inhalación de material particulado en la salud dependen de varios factores, de los cuales los más importantes son el tamaño

de partícula, su composición química y el tiempo de exposición a un ambiente con altos niveles de material particulado.

Las partículas de diámetro inferior a  $10\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) pueden penetrar en la región traqueobronquial, se denominan partículas torácicas y son eliminadas por acción ciliar. Las partículas de diámetro entre  $0.1$  y  $2.5\ \mu\text{m}$  pueden alcanzar la cavidad alveolar, son denominadas partículas alveolares, alcanzan los bronquiolos y no son eliminadas, quedando retenidas de forma crónica (Leopold et al., 1957). Las partículas de diámetro inferior a  $0.1\ \mu\text{m}$  son demasiado pequeñas para sedimentar durante la respiración, no obstante, se depositan en las paredes alveolares por difusión o bien se expulsan con la misma respiración, se eliminan rápidamente y no son retenidas en cantidad en el parénquima pulmonar (Churg y Brauer., 1997; Brauer et al., 2001) (Figura 1.3).



**Figura 1.3. Penetración de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en el aparato respiratorio.**

Schwartz (1993a) observa una relación entre el aumento del riesgo de padecer bronquitis crónica con el aumento de la exposición a material particulado; la exposición de mujeres embarazadas a altos niveles de PST o  $\text{PM}_{10}$  se relaciona con reducciones en el periodo de gestación así como en el peso de los recién nacidos (Xu et al., 1995; Wang et al., 1997); la exposición a partículas gruesas (entre  $2.5$  y  $10\ \mu\text{m}$ ) produce daños en los pulmones (Brunekreef y Forsberg, 2005).

Asimismo, existen estudios que demuestran que un incremento de  $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  en los niveles de  $\text{PM}_{10}$  conlleva un incremento de un 16% en riesgo relativo de mortalidad (Pope et al., 1992) y un incremento de un 12% en el número de hospitalizaciones (Schwartz, 1993b).

Otros estudios indican que la fracción más perjudicial de  $\text{PM}_{10}$  es  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_1$  ó la fracción ultrafina, así Dockery et al. (1993) y Schwartz et al. (1996) afirman que la correlación entre el riesgo de mortalidad y los niveles de PM aumenta cuando se trata de fracciones finas. Otros estudios recientes (HEI, 2000; Lipfert., 2000; Hoek et al., 2002; Pope et al., 2002) se han centrado en los efectos de la exposición a largo plazo a la fracción alveolar ( $\text{PM}_{2.5}$ ), que debido a su tamaño tiene mayor capacidad de penetración en el organismo y mayor reactividad química (EPA, 1996). Como resultado de estos estudios se tiene una correlación significativa entre el incremento

de la mortalidad y los niveles de material particulado fino ( $<2.5 \mu\text{m}$ ); dicho incremento en la mortalidad está directamente relacionado con afecciones cardiovasculares. Existen otros estudios en los que se comparan los efectos de la fracción fina y la gruesa, observándose que ambas producen inflamación pulmonar (Dick et al., 2003; Pozzi et al., 2003, Becker et al., 2003) y que la fracción gruesa provoca bronquioconstricción u otros efectos (Dailey., 2002; Li et al., 2002; Brunekreef y Forsberg, 2005).

Como resultado de estos estudios, la Organización Mundial de la Salud en su informe de enero de 2003 recomienda el desarrollo de la Directiva Europea de Calidad del Aire en lo referente a  $\text{PM}_{2.5}$ , aunque, debido a la existencia de estudios que demuestran los efectos adversos de las partículas gruesas (diámetro entre 2.5 y 10  $\mu\text{m}$ ) sobre la salud (Pekkanen et al., 1997; Künzli et al., 2000; Brunekreef y Forsberg, 2005), sugiere garantizar la vigencia de la normativa respecto al control de  $\text{PM}_{10}$  (WHO, 2003).

Con respecto al tiempo de exposición, los efectos sobre la salud se observan tanto en episodios de contaminación crónicos (se considera episodio crónico una exposición a niveles relativamente elevados durante un periodo largo de tiempo) como agudos (se considera episodio agudo una exposición a niveles muy elevados durante un tiempo corto, que en el caso del material particulado es de 24 horas) (WHO, 2002). Ambos tipos de episodio conllevan aumentos en los ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, siendo éstas las principales causas de los incrementos en la mortalidad (WHO, 2003; Schwartz, 1994; Dockery y Pope, 1996).

Los estudios de exposición a niveles elevados (*hot spots*) se han llevado a cabo en su mayoría en lugares cercanos al tráfico; esta fuente tiene una cantidad considerable de partículas  $<0.1 \mu\text{m}$  (Hitchins et al., 2000), que según algunos estudios tienen un efecto muy perjudicial sobre la salud (Peters et al., 1997). Por tanto, es posible que la exposición a partículas ultrafinas sea uno de los principales motivos de los efectos adversos sobre la salud apreciados en exposición a niveles elevados de partículas procedentes del tráfico.

Independientemente del tamaño de partícula, los efectos en la salud del material particulado dependen de la composición química de éste. Aunque es un tema no zanjado, la mayoría de estudios apunta a que el mayor impacto en la salud viene causado por las partículas de carbono elemental (EC), compuestos orgánicos (OM, concretamente PAHs), sulfatos y nitratos y determinados metales (As, Cd, Fe, Zn, Ni) (Wichmann y Peters, 2000; WHO, 2003). El hecho de que la mayoría de las partículas con esta composición se acumulen en la fracción  $\text{PM}_{2.5}$  contribuye a aumentar sus efectos adversos sobre la salud.

- Sobre los ecosistemas

Los ecosistemas se ven afectados por el material particulado atmosférico cuando éste es depositado en la superficie terrestre, bien por deposición seca o húmeda. Los efectos incrementan cuando las partículas actúan como soporte para

otros contaminantes atmosféricos. Las partículas de mayor diámetro, tales como el polvo mineral, al depositarse sobre las hojas de las plantas, pueden reducir la capacidad de intercambio gaseoso así como afectar a la fotosíntesis, lo cual limita el crecimiento (WBG, 1998). Cuando las partículas se depositan sobre la superficie terrestre, las concentraciones de metales presentes en el material particulado pueden afectar a las características edáficas e inhibir funciones como la toma de nutrientes por parte de las plantas. Por el contrario, la materia mineral procedente de transportes a larga distancia que se deposita sobre la superficie puede beneficiar algunos ecosistemas tanto marinos como terrestres al aportar distintos elementos (Graham y Duce, 1979; Reichholf, 1986; McDowell et al., 1990; Duce, 1991; Swap et al., 1992).

La deposición del material particulado ácido puede provocar la acidificación de suelos (Horvath, 1992; Manson, 1992) con los efectos adversos correspondientes en bosques y cultivos. La deposición de nitratos contribuye a la eutrofización de aguas superficiales, lo cual puede repercutir sobre la composición de aguas subterráneas y sobre la vida de animales acuáticos (US NRC, 1991).

En el área mediterránea, la acidificación de los suelos y agua puede ser contrarrestada por la alcalinidad de los suelos, aunque este efecto puede ser importante para el desarrollo de la vegetación.

- Sobre el clima

Las partículas tienen un papel importante en la regulación del clima, pues ejercen influencia sobre la formación de las nubes y su vida media así como sobre el balance radiativo global.

Las partículas en suspensión actúan como núcleos de condensación para la **formación de nubes**, ya que la sobresaturación en las nubes no es suficiente para iniciar la nucleación homogénea (Mészáros, 1999). Este incremento en el número de núcleos da lugar a una reducción del tamaño medio de gotas de las nubes, lo cual a su vez disminuye la posibilidad de lluvia (Rosenfeld, 2000; Toon, 2000) y aumenta la capacidad de dispersión de radiación solar de las nubes. Así, la estructura de las nubes viene determinada por los factores ambientales y por las propiedades tanto físicas como químicas de las partículas que han intervenido en el proceso de nucleación. Por tanto, dado que la estructura de las nubes determina su vida media, su capacidad para generar precipitación y sus propiedades ópticas, se puede afirmar que el material particulado atmosférico tiene un papel importante en el ciclo global del agua (Aitken, 1880). Asimismo, las nubes también pueden ser generadoras de partículas, pues constituyen un medio adecuado para la transformación gas-partícula (Wurzler et al., 2000). Una vez formadas las partículas, éstas pueden permanecer en suspensión si la nube se evapora o bien ser eliminadas por el proceso *in-cloud scavenging* en caso de que la nube dé lugar a precipitación. El proceso *below-cloud scavenging* consiste en la eliminación de las partículas en suspensión por vía húmeda, sin que éstas hayan sido formadas en el interior de una nube.

Por otra parte, el material particulado atmosférico puede **modificar el balance radiativo global**, reducir la visibilidad y modificar el albedo (grado de potencia



reflectora de la superficie terrestre), ya que tiene la capacidad de dispersar y/o absorber radiación dependiendo de sus características físicas y químicas, lo cual tiene efectos directos sobre el clima (EPA, 1996). Los efectos radiativos de las partículas varían en función de su tamaño y su composición química, aunque el grado de conocimiento de estos efectos es limitado (IPCC, 2001) (Figura 1.4). Mientras que el efecto de calentamiento (denominado forzamiento radiativo positivo) de los denominados gases invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  entre otros) es bien conocido, el de los sulfatos, carbono elemental o materia mineral no se conoce con certeza.

Se ha dicho que la dispersión de la radiación solar provocada por los sulfatos puede compensar parcialmente el calentamiento provocado por los gases invernadero (Charlson et al., 1991, 1992) principalmente a escala local debido a la diferencia de tiempo de residencia entre los sulfatos (del orden de días a semanas) y los gases invernadero (del orden de años a décadas) (Taylor y Penner, 1994). Los sulfatos atmosféricos se caracterizan por su reducido tamaño ( $< 1\mu\text{m}$ ) y provocan una dispersión importante de la radiación ultravioleta incidente, mientras que apenas afectan a la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre (Arimoto, 2001), de este modo el efecto neto de las partículas sulfatadas en la atmósfera es el enfriamiento de la misma (forzamiento negativo). Las partículas nitradas suelen provocar el mismo efecto, pues tienen un tamaño de partícula similar, aunque si se encuentran como nitrato sódico o cálcico (en lugar de amónico, que es más inestable) el tamaño es superior y el efecto provocado es distinto. Así, a escala global, la influencia de los sulfatos es superior a la de los nitratos (IPCC, 2001).

Las partículas de carbono elemental se caracterizan por su capacidad de absorción de la radiación emitida por la superficie terrestre (Sloane et al., 1991), por lo que provocan un forzamiento positivo.

Las partículas minerales pueden tener efectos variables debido al amplio rango granulométrico que presentan, aunque en términos generales la absorción y retrodispersión de la radiación emitida por la superficie terrestre es mayor que la dispersión de la radiación incidente, lo cual provoca un efecto neto de calentamiento (Carlson y Benjamin, 1980; Penner et al., 1994; Sokolik y Toon, 1996). Cabe destacar que el efecto provocado por el material particulado depende de la superficie sobre la que se encuentre, así una masa de partículas sobre el océano provoca un forzamiento negativo, pues disminuye la radiación incidente, mientras que en regiones áridas el efecto sería de calentamiento, al predominar el efecto de la absorción de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre (Arimoto, 2001).

El carácter higroscópico de las partículas también tiene influencia sobre el efecto que provocan, pues las partículas con más afinidad por el agua tienden a variar su volumen en función de la humedad relativa, lo cual influye en sus propiedades ópticas.

Finalmente, como se ha indicado, las partículas atmosféricas influyen en la formación de las nubes y por tanto en la extensión de superficie terrestre cubierta por éstas, lo cual tiene como consecuencia la modificación del albedo de las nubes (Wurzler et al., 2000), con los correspondientes efectos en el balance radiativo global.

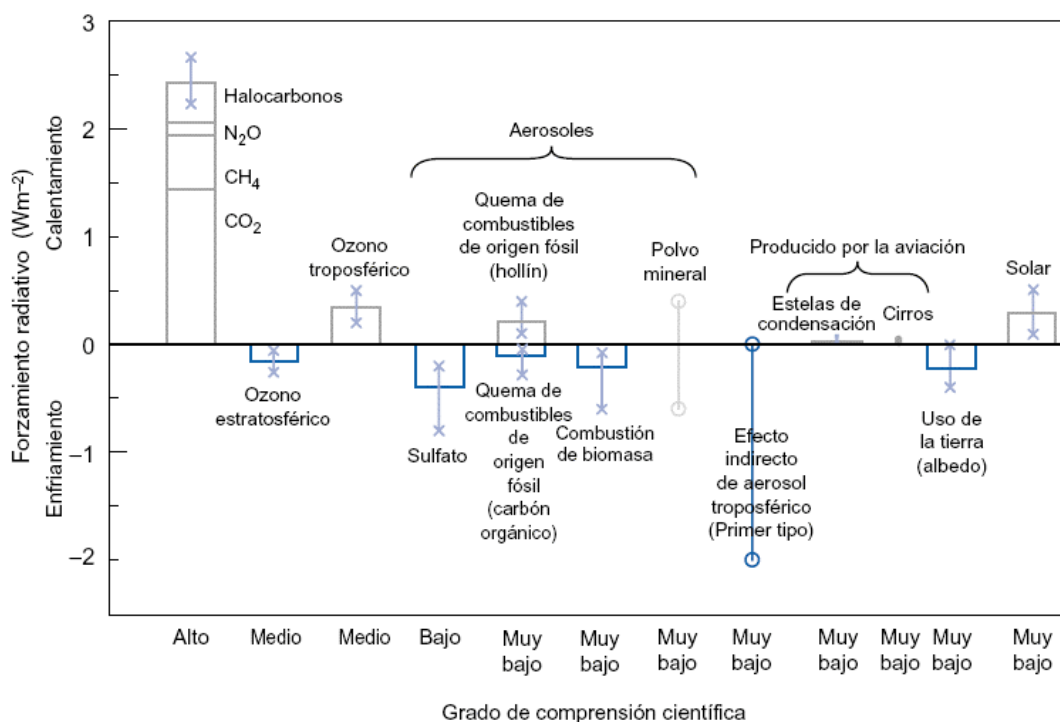


Figura 1.4. Media anual del forzamiento radiativo (W/m<sup>2</sup>) a escala global para los principales agentes atmosféricos (según IPCC, 2001).

- Otros efectos

*Sobre la visibilidad atmosférica:* La visibilidad puede alterarse por la dispersión de la radiación en el espectro visible. La dispersión de la radiación solar por las moléculas de aire resulta en una visibilidad media de 337 km (Horvath, 1992). En un entorno urbano la visibilidad oscila entre 10 y 100 km (WHO, 2002), esta disminución se relaciona con las partículas procedentes de actividades antropogénicas propias de las ciudades. Algunas de las partículas que más influencia tienen sobre la visibilidad son las de sulfato amónico, ácido sulfúrico y partículas orgánicas; las partículas minerales también pueden provocar una reducción importante de la visibilidad, sobre todo durante episodios de tormentas de polvo y transporte a larga distancia.

*Sobre los edificios y monumentos:* El material particulado puede deteriorar los materiales de construcción y recubrimientos, debido al depósito de las partículas en la superficie de los materiales y su interacción con ellos. La transformación de estos materiales puede estar relacionada tanto con las partículas como con los principales gases asociados (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) (Alastuey, 1994). La reacción de especies ácidas con materiales pétreos deteriora estos últimos (BERG, 1989); por ejemplo la interacción en medio acuoso entre SO<sub>2</sub> y el carbonato cálcico presente en la piedra tiene como resultado la formación de costras de yeso (denominadas costras negras) (Laurenzi Tabasso y Marabelli, 1992). Además, la reacción de las partículas depositadas con el sustrato puede dar lugar a graves problemas de corrosión de los materiales, especialmente en el caso de estructuras metálicas.

## 1.2. Área de estudio

El área de estudio se sitúa al Este de la Península Ibérica, en la costa mediterránea de la provincia de Castellón. Se extiende desde unos kilómetros al Norte de la población de L'Alcora hasta Nules (al Sur) y desde Onda (al Oeste) hasta la costa mediterránea; lo cual equivale a un área de 30x30 km (Figura 1.5).

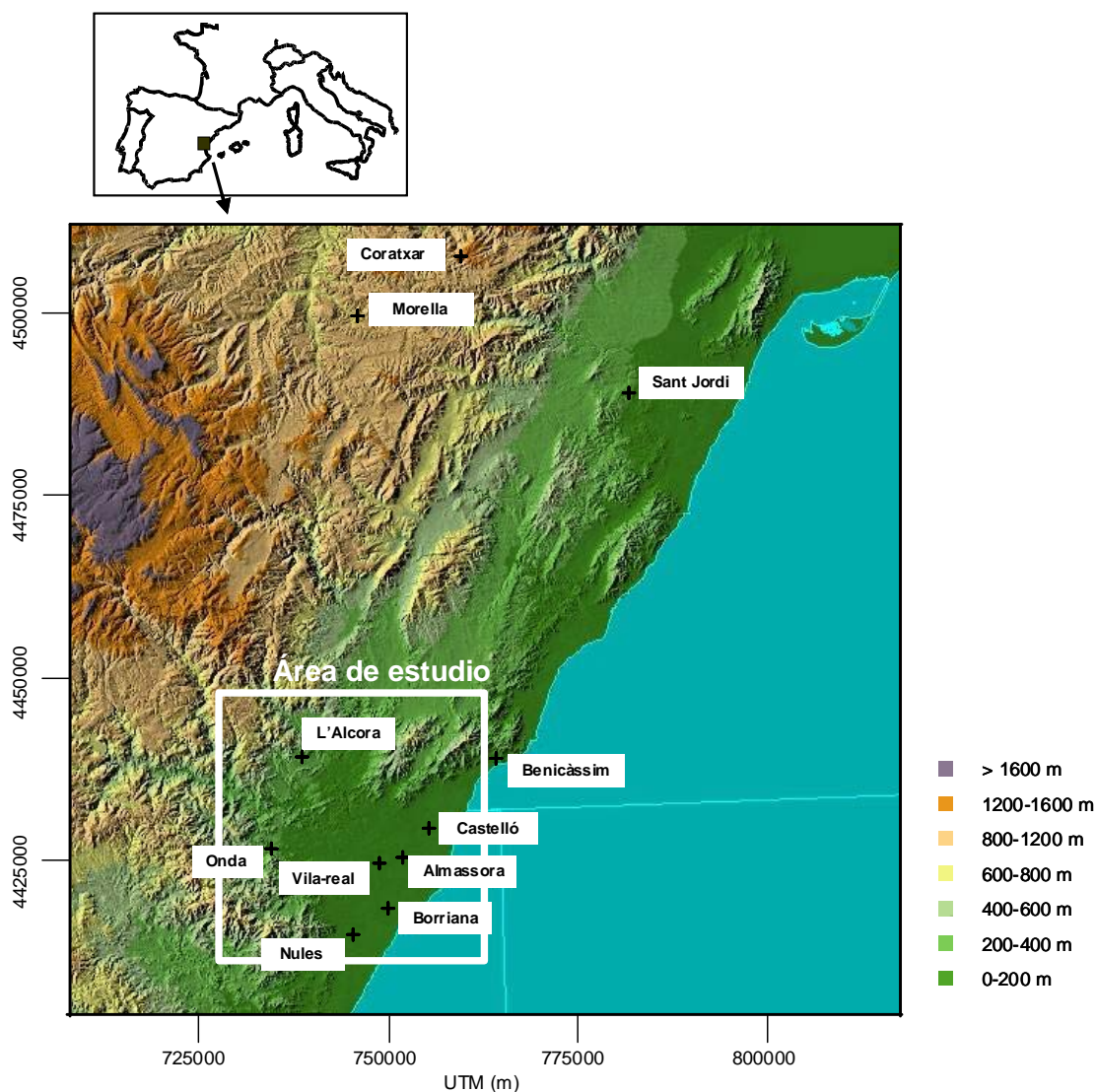


Figura 1.5. Mapa del área de estudio.

La zona de estudio incluye la Plana de Castellón y cordilleras paralelas a la costa. Al Norte, y a sólo 6-7 km de la costa, se sitúa una cadena montañosa que tiene su altura más elevada en el monte Bartolo (780m). El final de la Sierra de Gúdar (Sierra de la Cruz) alcanza también la llanura de Castellón. Hacia el interior, la Plana de Castellón se extiende 20-30 km, distancia a la que arrancan varios valles, como el valle del Millars, con una dirección NW-SE, la Rambla de la Viuda, situada al Norte de la Plana de Castelló con una dirección NE-SW marcada por las sierras de

Esparraguera y Galcerán, y el Río Lucena, que converge con el anterior en las proximidades de la localidad de L'Alcora, desembocando el flujo resultante en el Río Millars a la altura de Almassora. Más al Sur se encuentra el Riu Sec o Anna, que pasa por las proximidades de la localidad de Onda y desemboca en Borriana. Por tanto, a pesar de las reducidas dimensiones del área de estudio, ésta presenta variada topografía, muy influyente a la hora de caracterizar la meteorología propia de la zona.

La citada área ha sido delimitada según dos criterios principales: situación geográfica de los núcleos industriales cerámicos y niveles históricos de material particulado atmosférico en distintas estaciones de control de la red de la Generalitat Valenciana. De este modo, el área delimitada abarca los principales núcleos industriales cerámicos y otras zonas adyacentes que pueden verse afectadas por las emisiones de éstos. No obstante, la elección de las estaciones representativas de la zona afectada por la industria cerámica es parte del objetivo del presente trabajo, por lo que quedará debidamente demostrado y por tanto justificada la inclusión de municipios adyacentes más adelante.

### 1.2.1. Ciudades y población

Las ciudades más importantes, en cuanto a tamaño y población, en el área estudiada son Castellón de la Plana, Vila-real, Borriana, Onda, Almassora y L'Alcora, entre otras. En la Tabla 1.4 se presenta la población censada de cada una de ellas, así como el porcentaje respecto de la población total del área de estudio.

**Tabla 1.4. Ciudades y población en el área de estudio. Cifras referidas al censo de 1 de enero de 2004, según Instituto Nacional de Estadística.**

<b>Ciudad</b>	<b>Población (nº habitantes)</b>	<b>%</b>
Castellón de la Plana	163 088	51.0
Vila-real	45 582	14.3
Borriana	30 059	9.4
Onda	21 566	6.7
Almassora	18 961	5.9
Nules	12 065	3.8
L'Alcora	10 084	3.2
Betxí	5 528	1.7
Borriol	4 195	1.3
Alquerías del Niño Perdido	3 746	1.2
Sant Joan de Moró	1 930	0.6
Vilafamés	1 603	0.5
Ribesalbes	1 302	0.4
<b>TOTAL ÁREA DE ESTUDIO</b>	<b>319 709</b>	

La población total afectada asciende a 319 709 habitantes, lo cual representa el 61% de la población provincial (según el Instituto Nacional de Estadística). Como se explicará posteriormente, las estaciones de muestreo seleccionadas están situadas en distintos puntos del área de estudio y pretenden ser una medida representativa de la calidad del aire que respira la mayoría de la población en dicha zona, siguiendo el criterio de la legislación europea, que indica que los niveles de calidad de aire medidos han de representar lo que respira un colectivo de al menos 250 000 personas.

### 1.2.2. Vehículos

Dada la importancia de las emisiones debidas al tráfico rodado, el número de vehículos en el área de estudio es un dato interesante. En la Tabla 1.5 y Tabla 1.6 se presenta el número de vehículos por cada mil habitantes así como el número total de vehículos en las poblaciones de más de 10 000 habitantes:

**Tabla 1.5. Número de vehículos por cada mil habitantes en distintas poblaciones del área de estudio, en el área de estudio, en la provincia de Castellón, en la Comunidad Valenciana y en España. Según Dirección General de Tráfico e Instituto Nacional de Estadística, 2003.**

Población	Turismo	Moto	Furgoneta o Camión	Autobús	Tractor	Otros	Total
L' Alcora	431.4	39.7	144.0	0.0	14.5	27.7	657.2
Almassora	477.6	38.1	140.7	2.4	5.9	13.9	678.7
Borriana	442.3	34.5	92.1	0.1	3.9	9.2	582.0
Castellón	478.1	45.4	108.4	1.6	6.7	16.7	656.9
Nules	455.9	23.9	146.5	0.7	8.6	14.3	649.8
Onda	430.5	32.9	116.3	0.9	10.3	19.1	610.0
Vila-real	457.8	36.8	114.7	0.1	8.7	16.8	634.9
Media área de estudio	465.6	40.6	113.0	1.1	7.3	16.2	643.9
Provincia	440.4	38.9	129.0	0.8	6.2	16.4	631.7
C. Valenciana	449.7	40.8	100.4	0.9	4.8	12.8	609.4
España	432.6	35.0	97.0	1.3	4.0	12.7	582.7

La media de la provincia de Castellón en turismos por cada mil habitantes está por encima de la media de la Comunidad Valenciana y de la media española. En concreto, destacan la ciudad de Castellón y la de Almassora, ambas muy por encima de la media española.

En cuanto a furgonetas o camiones, la media del área de estudio es un 16 % superior a la media española. También es destacable la media del área de estudio de tractores (que incluye los vehículos-pala utilizados para transporte interno de materias primas pulverulentas), siendo casi el doble que la española. Todo ello evidencia la

abundante actividad industrial, que conlleva un elevado tránsito de camiones y transporte de material pulverulento al aire libre. Destacan L' Alcora, Onda, Vila-real y Nules.

**Tabla 1.6. Número de vehículos en distintas poblaciones del área de estudio, en el área de estudio y en la provincia de Castellón, según Dirección General de Tráfico, 2003.**

Población	Turismo	Moto	Furgoneta o Camión	Autobús	Tractor	Otros	Total
L' Alcora	4 435	408	1 480	0	149	285	6 757
Almassora	9 056	723	2 668	45	112	264	12 868
Borriana	13 294	1 037	2 769	2	116	277	17 495
Castellón	77 971	7 408	17 670	265	1 093	2 724	107 131
Nules	5 500	288	1 768	8	104	172	7 840
Onda	9 285	710	2 508	19	222	411	13 155
Vila-real	20 867	1 679	5 228	4	395	766	28 939
Área de estudio	140 408	12 253	34 091	343	2 191	4 899	194 185
Provincia	232 233	20 527	68 002	443	3 270	8 645	333 120

Cabe resaltar que la circulación en el área de estudio es muy superior a los vehículos aquí indicados, pues hay que añadir la circulación debida a trabajadores externos al área de estudio que se desplazan diariamente y la circulación de camiones desde (materias primas) y hacia (producto acabado) fuera del área de estudio.

### 1.2.3. Actividades industriales

El área de estudio se caracteriza por una gran densidad de instalaciones de la industria cerámica, principalmente de fabricación de baldosas cerámicas y actividades afines, como son la extracción de materias primas, fabricación de materias primas elaboradas (gránulo atomizado, fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos) y fabricación de piezas y decoraciones especiales (denominadas en el argot industrial *fábricas de tercer fuego*). Dada su importancia en la zona de estudio, se trata este sector en el apartado 1.3.

Entre las actividades agrícolas, se puede destacar el cultivo de naranjos, muy abundante en la zona de estudio.

Otras instalaciones relevantes situadas en un polígono industrial del Grao de Castellón son: una refinería; una central térmica, que dispone de dos grupos de gas natural y un grupo auxiliar de fuel; y una industria química de fabricación de productos orgánicos, fertilizantes y productos inorgánicos a partir de subproductos del petróleo.

Existe también una planta incineradora de residuos en Ribesalbes, con una potencia de 8.4 MW, aunque ha funcionado de forma intermitente durante el periodo de estudio.

En la Figura 1.6 se han localizado las instalaciones industriales más relevantes de la zona de estudio. No obstante, además de las aquí indicadas, existen algunas plantas de fabricación de subproductos cerámicos, tales como esmaltes, que no se han situado en el mapa.

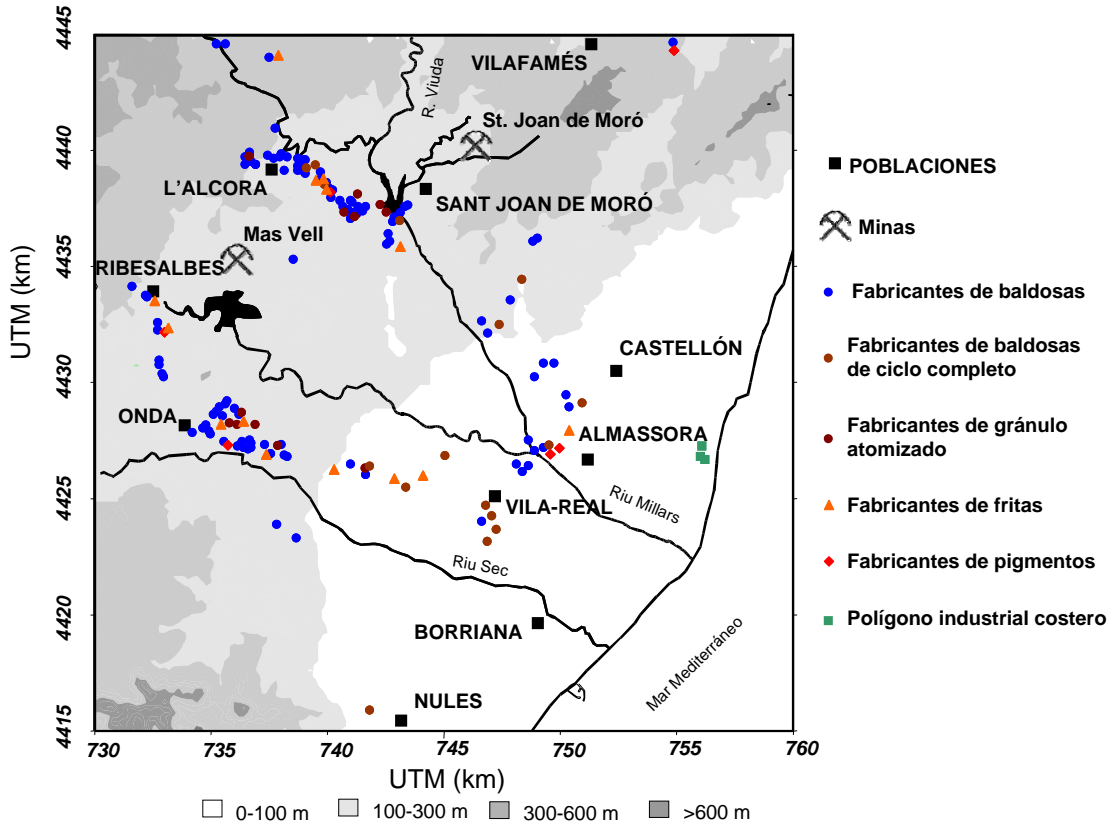


Figura 1.6. Mapa del área de estudio con indicación de las industrias más relevantes.

#### 1.2.4. Dinámica atmosférica de la cuenca mediterránea

La zona de estudio está situada en plena cuenca mediterránea, por lo que a continuación se describe brevemente la dinámica atmosférica característica de dicha cuenca, aunque en el capítulo 4 se explica con detalle la dinámica atmosférica de la zona de estudio en concreto.

La dinámica de la cuenca mediterránea de la Península Ibérica es consecuencia de su ubicación respecto a los sistemas meteorológicos sinópticos de su entorno, a la orografía que la rodea, al elevado grado de insolación y la escasa pluviometría (Millán et al., 1997). La cuenca mediterránea presenta una fuerte variabilidad interanual del clima, determinada por la interacción entre la circulación general y el sistema semipermanente de altas presiones noratlánticas; esto es, durante el invierno destaca la influencia de las borrascas polares, mientras que durante el verano cobra importancia la circulación de Hadley (cinturón de altas

presiones subtropicales) (Bolle, 2003) y el establecimiento de recirculaciones persistentes (Millán, 2002). La meteorología y la procedencia de las masas de aire que llegan a la zona de estudio están muy influidas por los desplazamientos y ubicación del anticiclón de las Azores, pudiéndose distinguir situaciones características de cada una de las estaciones.

A continuación se describen las situaciones típicas en el área de estudio en cada una de las estaciones:

- Invierno

La franja costera de la zona de estudio permanece bajo la influencia de la circulación templada. El anticiclón de las Azores se encuentra en su posición más meridional y frecuentemente está desplazado hacia el Oeste, ubicándose sobre el Atlántico o sobre el Norte de África. Bajo estas condiciones las borrascas características de la circulación zonal de latitudes medias descienden latitudinalmente, y pueden circular por el golfo de Vizcaya o sobre la propia Península Ibérica, provocando intensas entradas de aire atlántico en la cuenca mediterránea, procesos típicamente acompañados del paso de frentes fríos y lluvias sobre la Península Ibérica (Figura 1.7).

Episódicamente se dan situaciones anticiclónicas sobre la Península, generando condiciones de tiempo seco y estable en invierno. La capa de mezcla durante esta estación es baja y pueden darse episodios intensos de contaminación si se desarrollan situaciones anticiclónicas persistentes con inversiones térmicas muy estables.

La menor intensidad de la radiación solar en esta época del año reduce la actividad convectiva, y por tanto la altura de mezcla vertical. Como resultado de estas condiciones, se favorece la acumulación de contaminantes sobre los focos de emisión durante la mañana (Soriano et al., 1998). Como consecuencia de la ruptura de la inversión térmica y el incremento del espesor de la capa de mezcla se produce una dilución de los contaminantes hacia el mediodía, concentrándose de nuevo al caer la noche (Allegrini et al., 1994; Toll y Baldasano, 2000).

- Primavera

Durante la primavera el anticiclón de las Azores comienza a aumentar su intensidad, alternándose frecuentemente las entradas abruptas de aire atlántico en la cuenca mediterránea con situaciones anticiclónicas, y en ocasiones de pantano barométrico, sobre el Este de la Península Ibérica (Millán et al, 1997).

Además, de manera relativamente frecuente, se sitúan borrascas al Oeste o Sudoeste de Portugal, lo cual provoca entradas de masas de aire desde el Norte de África hacia la Península Ibérica (Escudero et al., 2005).



- Verano

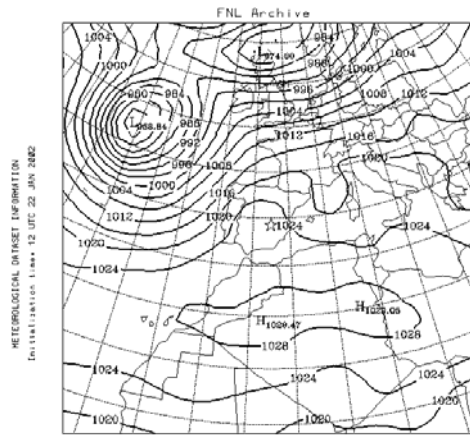
Durante el verano, la cuenca mediterránea está más desacoplada de la circulación sinóptica que durante el resto del año. Los procesos atmosféricos están dominados por dos grandes sistemas atmosféricos semipermanentes localizados a ambos lados de la cuenca mediterránea: el anticiclón de las Azores al Oeste y el sistema Monzónico sobre el Este mediterráneo y todo el Suroeste asiático; como consecuencia, se pueden desarrollar diferencias de presión de hasta 30-40hPa entre la costa Atlántica y la península arábiga (Meteorological Office, 1962). En estos meses, el anticiclón de las Azores alcanza su posición más septentrional, extendiéndose desde el Atlántico Norte hacia Europa Occidental y afectando también a la Península Ibérica. Bajo este escenario, el flujo del Oeste de latitudes medias circula por el Centro y Norte de Europa, mientras que el Mediterráneo Occidental y el Este peninsular quedan en condiciones próximas a las de pantano barométrico. Además sobre la meseta peninsular se desarrolla una baja térmica debido al intenso calentamiento del terreno (Figura 1.7).

El resultado es el predominio de las circulaciones locales y regionales (debidas a gradientes de temperatura entre el mar y la tierra y la topografía del terreno) frente a las sinópticas (generales), debilitándose estas últimas aún más con la aparición de la baja térmica ibérica. Así, existen circulaciones mesoescalares de periodicidad diaria (brisas de mar y de tierra y brisas de valle y de montaña o de ladera), con las consiguientes oscilaciones de la masa aérea, produciéndose la recirculación de contaminantes y la formación de estratos de reserva en altura, lo cual dificulta los procesos de ventilación de la atmósfera (Millán et al., 1992; Millán, 2002). Dichas circulaciones, que predominan un 90% de los días según Martín et al. (1991), se intensifican por efectos orográficos, así, los valles, perpendiculares a las sierras, canalizan las circulaciones de brisa; a su vez, las sierras actúan como barrera de las brisas, desencadenando recirculaciones de masas de aire (cuenca del Millars). Además, como consecuencia del desarrollo de la baja térmica ibérica en el centro peninsular, se producen subsidencias compensatorias en el Mediterráneo, que favorecen también la recirculación de masas de aire.

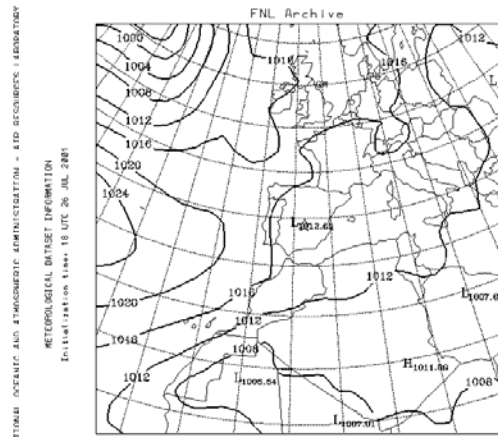
En verano, los episodios regionales son más frecuentes e intensos que el resto del año (ver apartado 6.5). La capa de mezcla durante esta estación es alta.

- Otoño

Durante el otoño comienza el proceso inverso al de primavera, el anticiclón de las Azores comienza a debilitarse y el flujo del Oeste de latitudes medias desciende episódicamente en latitud hasta afectar a la Península Ibérica (con las consecuentes entradas abruptas de aire atlántico en la cuenca mediterránea y el paso de frentes fríos). Durante la primera mitad del otoño son también frecuentes las alternancias de entradas abruptas de aire atlántico en la cuenca mediterránea con situaciones anticiclónicas y en ocasiones de pantano barométrico sobre la Península Ibérica.



MEAN SEA-LEVEL PRESSURE  
MSLP (HPA). LVL= SFC . 12 UTC 22 JAN 2002 (+ 00 H )



MEAN SEA-LEVEL PRESSURE  
MSLP (HPA). LVL= SFC . 18 UTC 26 JUL 2001 (+ 00 H )

Figura 1.7. Mapa isobárico en superficie en situaciones típicas en invierno (22 de enero de 2002 a las 12 UTC) (izquierda) y verano (26 de julio de 2001 a las 18 UTC) (derecha). NOAA Air Resources Laboratory's web site.

### 1.3. Industria cerámica en el área de estudio

#### 1.3.1. Productos fabricados

El principal producto fabricado en la zona de estudio es la **baldosa cerámica**. Para su fabricación se utilizan diversas materias primas elaboradas, como son el gránulo atomizado, fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Estas materias primas elaboradas son producidas mayoritariamente en la zona de estudio.

Las baldosas cerámicas están formadas por un soporte de naturaleza arcillosa cubierto habitualmente por un vidriado (en algunos modelos de tipo rústico no existe dicho vidriado) (Figura 1.8):

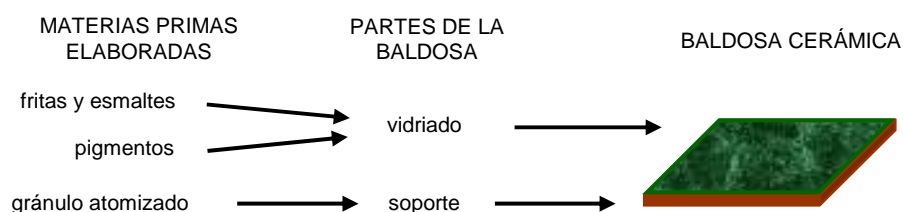


Figura 1.8. Estructura de una baldosa cerámica.

Las baldosas cerámicas pueden tener distintas propiedades según su uso final. Así, las baldosas cuyo soporte tiene baja porosidad se denominan gres y generalmente tienen mayor resistencia mecánica, mientras que las baldosas cuyo soporte tiene una porosidad relativamente elevada se denominan azulejo y generalmente tienen menor resistencia mecánica y elevada estabilidad dimensional. No obstante, el proceso de fabricación de ambos productos es el mismo, variando algunas de las materias primas y algunos parámetros de proceso.

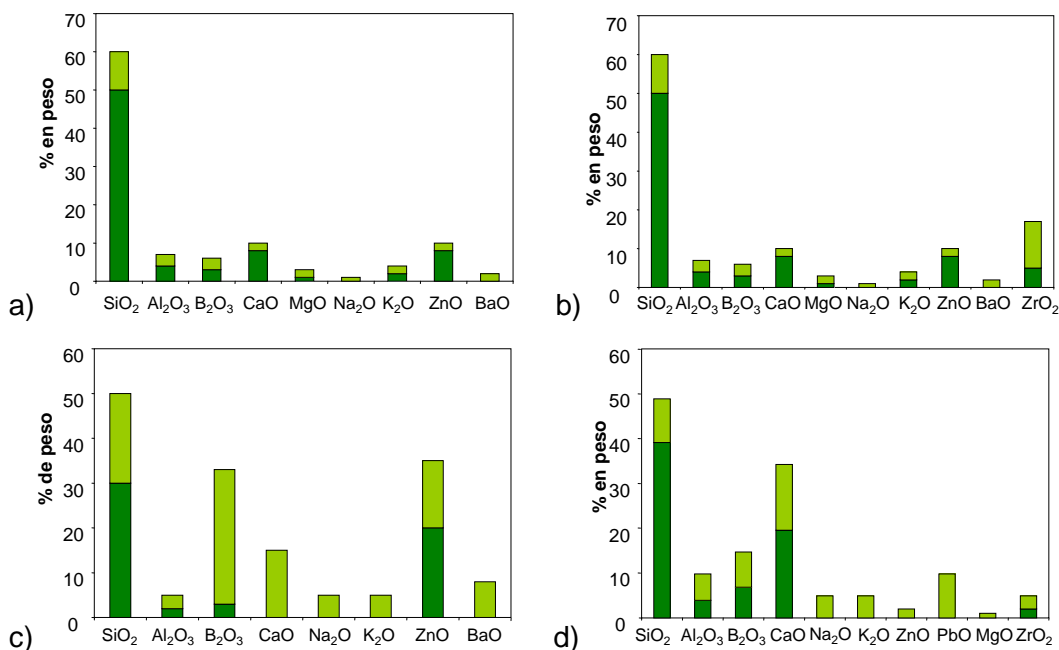
El **gránulo atomizado** consiste en pequeños aglomerados (gránulos) fabricados a partir de una mezcla de arcillas y/o caolines, feldspatos, cuarzo o carbonatos.

Las **fritas** son materiales vítreos de composición química compleja obtenidos por fusión a temperaturas elevadas (1400-1500 °C) a partir de materiales cristalinos y posterior enfriamiento brusco con aire o agua. Las principales materias primas utilizadas son sílice y óxidos de los elementos necesarios para la composición final deseada como zinc, plomo, boro, zirconio, titanio, estaño, etc (Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990). La variedad de fritas utilizadas en la industria cerámica es muy numerosa; las principales fritas pueden clasificarse en:

- fritas transparentes (denominadas fritas cristalinas en el argot industrial) para la obtención de vidriados transparentes
- fritas opacas o blancas para la obtención de vidriados opacos blancos

- fritas mate, para la obtención de vidriados mate; según el elemento matificante utilizado pueden agruparse en mate de bario, mate de zinc o mate de cal; se utilizan principalmente en revestimientos porosos

En la Figura 1.9 se presentan las composiciones de los tipos de frita mayoritarios, expresadas como las cantidades relativas de los óxidos que contiene, aunque éstos no representan una fase cristalina diferenciable, ya que las fritas tienen naturaleza vítrea.



**Figura 1.9. Composiciones de frita para obtener un vidriado a) transparente por monococción, b) opaco blanco, c) “mate de cinc” y d) “mate de cal”. En verde claro: rango de variación. De Bou, 2005.**

Los **pigmentos cerámicos** son materiales utilizados en estado pulverulento. La variedad de pigmentos cerámicos es grande (DCMA, 1991), y se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios. Los criterios de clasificación más habituales son: el color que desarrollan (rosas, amarillos, negros, etc.) y su estructura cristalina (tipo espinela, rutilo, etc.). En la Tabla 1.7 se recogen los pigmentos utilizados más frecuentemente en la industria cerámica.

Con las fritas, pigmentos y otras materias primas, como pueden ser sílice o agua, se obtiene el **esmalte cerámico** (puede ser seco o en suspensión), que aplicado sobre el soporte y tras el proceso de cocción da lugar a un recubrimiento vidriado.

Tabla 1.7. Principales tipos de pigmentos cerámicos, según Mestre (1997).

Color	Elementos mayoritarios	Sistema cristalino
Negro	Fe, Cr	Espinela
Azul cobalto	Co, Zn, Al	Espinela
Azul turquesa	V, Zr, Si	Circón
Amarillo	Pr, Zr, Si	Circón
Verde victoria	Cr, Si, Ca	Granate
Rosa	Ca, Si, Sn, Cr	Esfena
Marrón	Ti, Cr, W	Rutilo
Coral	Zr	Baddeleyita

### 1.3.2. Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de productos cerámicos “tradicionales” conformados se desarrolla en varias fases sucesivas (Figura 1.10). Dicho proceso está ampliamente documentado (Singer y Singer, 1971; Mazzacani y Biffi, 1997; Barba et al., 2002; Tecnología Cerámica Aplicada, 2004) y se puede resumir en las siguientes etapas básicas:

- Selección de las materias primas

El proceso comienza con la selección de las materias primas que deben formar parte de la composición de partida. En los productos cerámicos denominados “tradicionales”, las materias primas utilizadas son fundamentalmente: arcillas (que pueden ser de coloración roja o blanca), caolines, feldespatos, cuarzo, carbonatos y otras de carácter minoritario que dependerán del tipo de producto fabricado. Dichas materias primas se utilizan tal y como se extraen de la mina o cantera o después de someterlas a un mínimo tratamiento.

El transporte de las materias primas desde las minas a los centros de producción se realiza mayoritariamente por carretera, previo transporte en barco en caso de materias primas de importación.

Una vez en el centro de producción, las materias primas son almacenadas formando grandes acopios de material, que pueden estar total o parcialmente cubiertas (en graneros) o a cielo abierto (en zonas denominadas eras en el argot industrial). Con el fin de reducir las emisiones, dichas eras pueden estar rodeadas de barreras cortavientos, bien sean naturales o artificiales.

- Preparación de las materias primas

Puede realizarse básicamente de dos formas: por “molienda en seco” o por “molienda en húmedo”, siendo esta última la más utilizada en la fabricación de baldosas cerámicas.

Las materias primas en las proporciones adecuadas pueden introducirse total o parcialmente en molinos de bolas o desleírse directamente. Tras la molienda se obtiene una suspensión denominada *barbotina*.

- Secado por atomización

Esta etapa consiste en poner en contacto la barbotina pulverizada en finas gotas con una corriente de gases a alta temperatura (550-650°C, procedente de un quemador convencional o de los gases de escape de una turbina de cogeneración). El tiempo de contacto entre la suspensión pulverizada y el gas caliente es pequeño, por lo que se produce una evaporación violenta del agua que contiene cada gota, obteniendo gránulos de bajo contenido en agua con forma y tamaño muy adecuados para prensado.

En ocasiones el gránulo atomizado se produce en las mismas instalaciones que las baldosas cerámicas; en caso contrario, una vez producido el gránulo atomizado, éste se transporta, generalmente a granel, hasta una fábrica de baldosas.

- Conformado de la pieza

El conformado de la pieza se puede llevar a cabo por tres procedimientos distintos: prensado, extrusión y colado (se utiliza para piezas especiales).

Para la fabricación de baldosas cerámicas, el método más habitual es el prensado. Para llevarlo a cabo, el gránulo atomizado se somete a un prensado uniaxial en semiseco (5-8% de humedad en base seca), mediante el uso de prensas hidráulicas, obteniendo una pieza con la forma final del soporte.

- Secado

La pieza conformada se somete a un proceso de secado, reduciendo el contenido en humedad de modo que la etapa posterior de esmaltado y/o cocción se desarrolle adecuadamente. En ocasiones puede haber un secado adicional tras la etapa de esmaltado y previa a la cocción.

Existen muchos tipos de secaderos (continuos, discontinuos o semicontinuos), con tiempos de secado muy variables. En baldosas cerámicas se utilizan principalmente los secaderos continuos. La temperatura máxima de secado depende mucho del tipo de secadero y de la fuente de energía, oscilando entre 100 y 200°C.

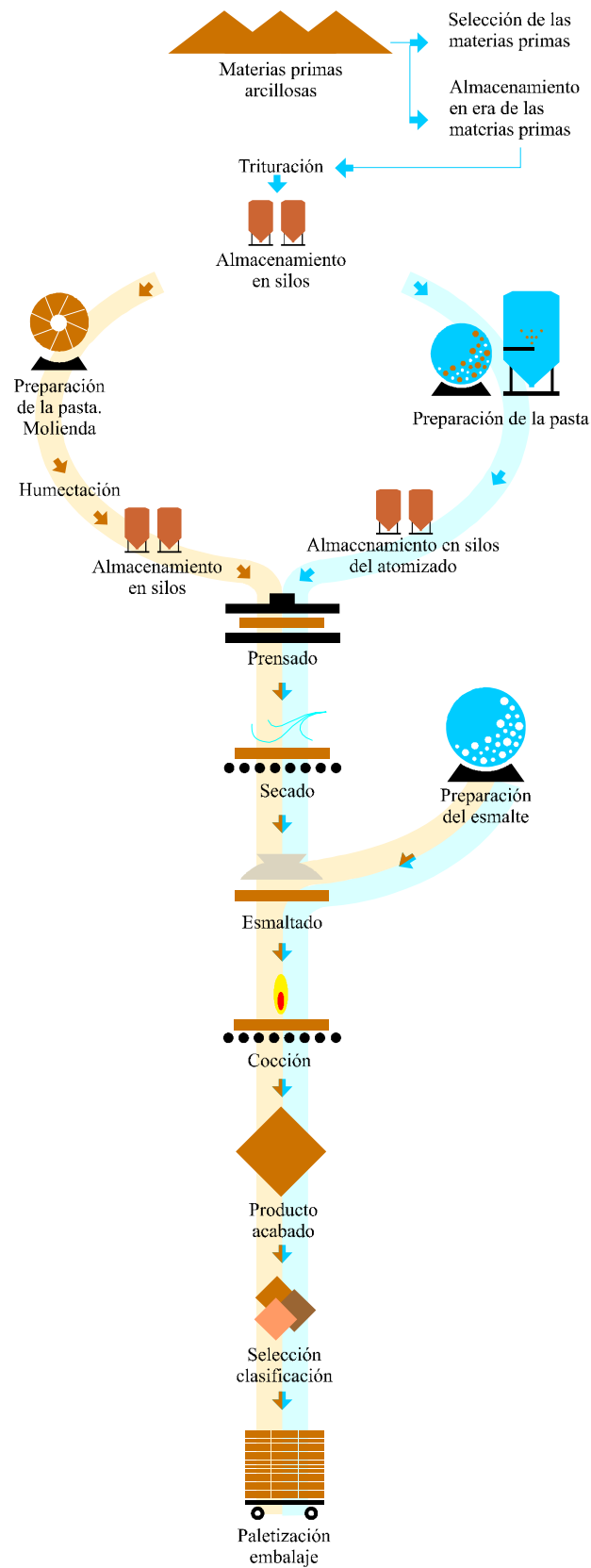


Figura 1.10. Diagrama de proceso general de fabricación de baldosas cerámicas.

- Esmaltado

Se trata de una etapa opcional para productos esmaltados. La aplicación del esmalte se puede llevar a cabo por distintos métodos: pulverización, en cascada o cortina, o en seco (menos habitual en la fabricación de baldosas cerámicas). Además del esmalte se pueden aplicar decoraciones especiales mediante serigrafía.

- Cocción

En el caso de baldosas cerámicas se ha generalizado la monococción en hornos monoestrato de rodillos. Se emplean ciclos rápidos de 30 a 60 minutos con temperaturas máximas que oscilan entre 1000 y 1200°C.

- Clasificación y embalaje

Previamente al embalaje, las piezas se controlan visualmente o de forma automática para detectar los posibles defectos y clasificarlas según categorías comerciales. Posteriormente el producto es embalado para su distribución.

Cabe destacar que se ha descrito el proceso de fabricación general y más habitual de una baldosa cerámica, existiendo otras alternativas como son: la molienda vía seca en lugar de vía húmeda, el conformado de la pieza por extrusión (a partir del material molturado y amasado con agua) en lugar de por prensado (a partir del gránulo atomizado) y la bicocción en lugar de la monococción (consistente en hacer una primera cocción al soporte después del secado y previa al esmaltado y otra cocción después del esmaltado).

- Proceso de fabricación de fritas cerámicas

El proceso de fabricación de fritas cerámicas, denominado también *fritado*, consiste en la fusión de las materias primas para formar un material vítreo con una composición determinada (Singer y Singer, 1971; Moreno, 1994; Bou, 2005). Las distintas etapas de proceso se muestran en la Figura 1.11.

Las materias primas mayoritarias se transportan a la fábrica mediante camiones-cuba, descargándose mediante sistemas de transporte neumático y almacenándose posteriormente en silos cerrados. Posteriormente son dosificadas gravimétricamente en la proporción establecida y transportadas a una mezcladora.

La mezcla resultante se introduce en el horno de fusión (Figura 1.12), donde se desarrollan las reacciones de descomposición de las materias primas, con desprendimientos gaseosos, formación de fases líquidas por reacción entre los componentes más fundentes y disolución en el fundido de los componentes más refractarios, tales como cuarzo, alúmina o silicato de circonio (el proceso de fusión descrito es el más utilizado en España, aunque existe también un método discontinuo). El material fundido sale a temperatura muy elevada y se enfría rápidamente para



hacerlo pasar al estado vítreo (líquido subenfriado). Dicho enfriamiento se puede llevar a cabo sobre agua (método más habitual) o mediante rodillos refrigerados con agua. Actualmente muchas empresas reciclan esta agua transportándola a una planta de atomización de arcillas, por lo que los contaminantes presentes en las mismas pasan a formar parte de la composición del gránulo atomizado.

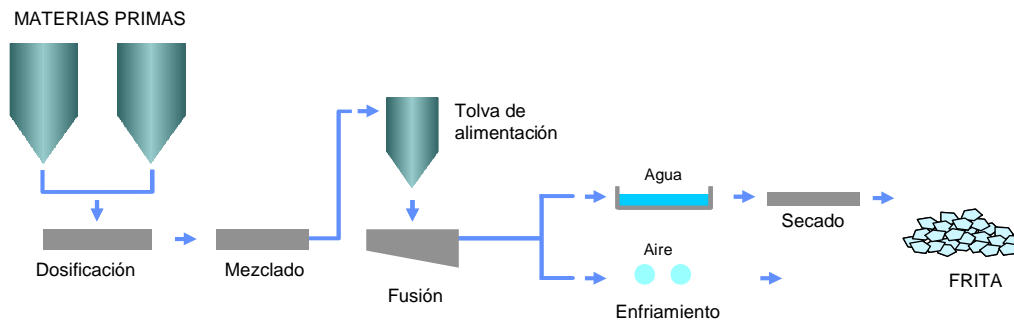


Figura 1.11. Proceso de fabricación de fritas cerámicas.

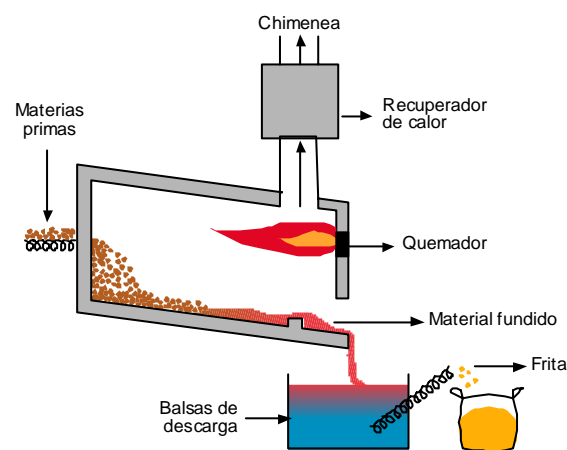


Figura 1.12. Esquema de un horno de fritado.

- Proceso de fabricación de pigmentos cerámicos

El proceso de fabricación de pigmentos cerámicos consta de varias etapas (Singer y Singer, 1971; Mestre, 1997). Comienza con la selección de las materias primas apropiadas, mezcladas en seco o molturadas en conjunto, vía seca o vía húmeda.

La mezcla de materiales se calcina a elevada temperatura. Dicha calcinación puede llevarse a cabo en hornos discontinuos, en los que el material se coloca dentro de crisoles refractarios, o en hornos continuos rotativos, en los que el material se alimenta de manera continua y se recupera a la salida del horno mediante un sistema de captación de partículas, generalmente un filtro de mangas. Como resultado de esta calcinación se obtiene un producto sinterizado. Dicho producto se moltura en seco o en húmedo, secando en el segundo caso la suspensión resultante.

- Proceso de fabricación de esmaltes cerámicos

El proceso de preparación de esmaltes consiste normalmente en someter a los componentes del esmalte y los aditivos a una fase de molienda, hasta obtener una suspensión acuosa cuyas características dependen del método de aplicación que se vaya a utilizar (Stefanov y Batschwarov, 1988).

### 1.3.3. Emisiones

A lo largo del proceso de fabricación de baldosas cerámicas se generan una serie de emisiones. La emisión de **partículas primarias** es una de las más significativas. Puede tratarse de emisiones canalizadas (corrientes vertidas a la atmósfera a través de una conducción) o difusas (que son vertidas a la atmósfera desde una superficie o volumen), siendo generalmente de composición mineral. No obstante, las emisiones procedentes de etapas relacionadas con las fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos son de distinta composición, pudiendo contener zirconio, bario, zinc, plomo y otros metales (Mallol et al., 2001).

Además, se generan emisiones canalizadas de **contaminantes gaseosos** en las etapas de alta temperatura y/o en las que implican un proceso de combustión (denominadas emisiones calientes): secado por atomización, secado de piezas conformadas, cocción, fusión de fritas y calcinación de pigmentos. Los principales gases generados en procesos de combustión son: CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>. Otros gases, generados principalmente por descomposición de materias primas son: CO<sub>2</sub> de carbonatos, NO<sub>x</sub> de nitratos, HF de silicatos, HCl de impurezas minerales y SO<sub>x</sub> de sulfatos y/o sulfuros. Estos gases pueden ser precursores de **partículas secundarias**.

En la Figura 1.13 se presenta el diagrama de flujo del proceso completo, incluyendo la fabricación de materias primas elaboradas, en el que se ha indicado en cada etapa la existencia de emisiones canalizadas o difusas. Además, en la Tabla 1.8 se muestran las emisiones características de cada etapa del proceso, indicando si se trata de emisiones de partículas difusas o canalizadas, emisiones de distintos gases o emisiones de metales. Cabe destacar que en las etapas de extracción de materias primas, homogeneización y almacenamiento, la existencia de emisiones de partículas canalizadas depende del tipo de instalación, pues en las instalaciones a cielo abierto las emisiones de partículas son difusas y en las instalaciones cerradas, estas mismas emisiones se transforman en canalizadas al ser emitidas por una conducción al exterior de la instalación. Además, en la etapa de transporte, las emisiones de partículas canalizadas y las emisiones de metales son las propias del transporte por carretera (emisiones del motor, resuspensión y desgaste de frenos y neumáticos), mientras que las emisiones difusas son características del transporte de material pulverulento a granel (pérdidas de carga de material).

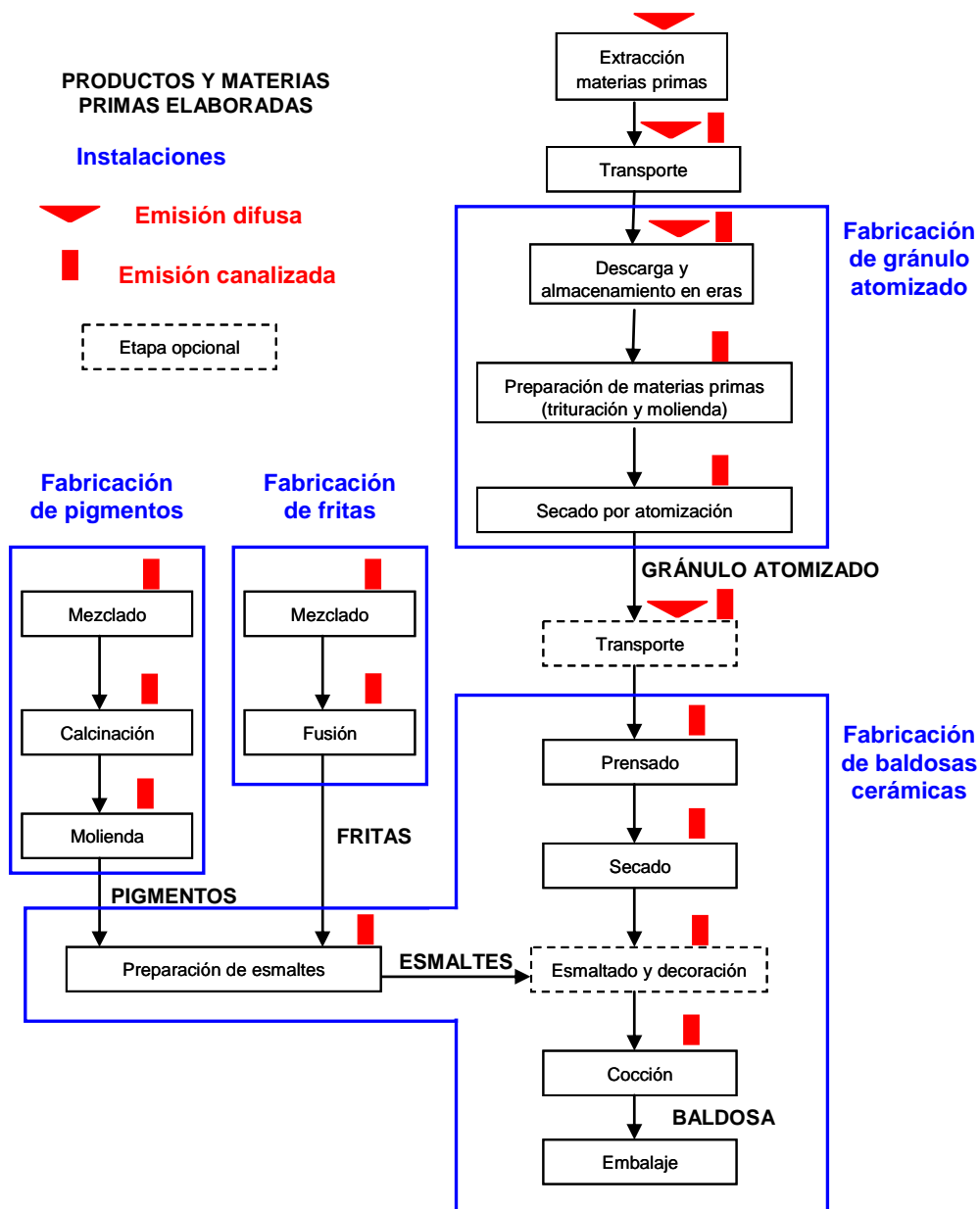


Figura 1.13. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de baldosas cerámicas y materias primas elaboradas con indicación de las emisiones generadas.

**Tabla 1.8. Emisiones características por etapas en proceso de fabricación de baldosas cerámicas y materias primas elaboradas.**

Contaminante	Partículas canalizadas	Partículas difusas	HF	HCl	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	Metales
Extracción de materias primas	•	●				●	●	
Transporte	●	●				●	●	•
Homogeneización y almacenamiento de materias primas	•	●				●	●	•
Preparación de materias primas (molienda y trituración)	●							
Secado por atomización	●					●	●	
Prensado	●							
Secado	●					•	●	
Esmaltado	●							•
Cocción de baldosas	●		●	●	●	●	●	•
Mezclado de materias primas para fritas	●							•
Fusión de fritas	●		•	•	•	●	●	●
Mezclado y molienda de materias primas para pigmentos	●							•
Calcinación de pigmentos	●		•	•	•	●	●	•
Preparación de esmaltes	●							•

●: se emite siempre

•: se puede emitir o no dependiendo de varios factores (material, proceso, etc.)

- Emisiones difusas

Como se muestra en la Tabla 1.8, en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas, las **emisiones difusas** de partículas primarias se generan en la extracción, manipulación y almacenamiento al aire libre de las materias primas y en el transporte de material pulverulento (que incluye materias primas y gránulo atomizado).

Las emisiones procedentes de la extracción, manipulación y almacenamiento de materias primas son de composición similar a la del material procesado (arcilla, feldespato, etc.). La cantidad emitida y su granulometría depende de muchos factores, como son: características del material (humedad, granulometría, densidad, naturaleza, etc.), medio que lo rodea (velocidad del viento y dirección del viento, humedad ambiental, etc.) y proceso generador (velocidad de giro de un triturador) (EPA, 1995).

Según Monfort et al. (2004), la emisión generada en la extracción y almacenamiento de arcillas es de granulometría gruesa. En las inmediaciones de

estas actividades se registraron niveles de 1600 y 900  $\mu\text{gPST}/\text{Nm}^3$ , respectivamente, de los que el 40% es  $\text{PM}_{10}$ , y de éste sólo el 6-11% es  $\text{PM}_{2.5}$ . Alastuey et al. (2000) registraron niveles muy similares en extracción de materias primas ( $700 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ) y de manipulación de material pulverulento ( $200 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ ). En cualquier caso, la emisión depende de las medidas correctoras existentes en cada instalación, que se explican con detalle posteriormente. Monfort et al., (2006b) determinaron un factor de emisión medio de 0.23 kg de  $\text{PM}_{10}$  emitido por tonelada de producto procesado.

En el caso del transporte, se generan emisiones difusas de partículas por tres mecanismos (los dos últimos inherentes al tráfico):

- Pérdidas de la carga del camión por reboses o cierres deficientes, cuya composición es la misma que la del material transportado. Estas emisiones dependen del tipo de camión (camiones cisterna o bañera), de las condiciones del transporte (velocidad de circulación, estado del firme de rodadura, grado de llenado) y de las características del camión (estado de la puerta trasera de la bañera, cobertura de la carga con toldos).
- Resuspensión de material depositado en el firme, cuya composición es la del material previamente depositado. En la zona de estudio este tipo de emisión es de especial relevancia, dado que debido al resto de emisiones existentes en la zona, la cantidad de material depositado en el firme es superior a la habitual. Estas emisiones dependen de varios factores como número de ruedas y peso del vehículo y velocidad de circulación.
- Desgaste de frenos y neumáticos, cuya composición es la del material erosionado

Las emisiones generadas por transporte de material pulverulento por tráfico rodado son variables y dependen de muchos factores, como se ha indicado. Según Alastuey et al. (2000), su granulometría es gruesa, presentando un máximo en el rango  $>20 \mu\text{m}$ , dos modas en  $5-7.5 \mu\text{m}$  y  $10-15 \mu\text{m}$  y una moda menor en  $1-5 \mu\text{m}$ . Monfort et al. (2004) también registraron una granulometría gruesa, con un 60% del PST por encima de  $10 \mu\text{m}$  y un ratio  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  de 0.07. Los niveles registrados en muestreos realizados en puntos cercanos a las vías de circulación y de duración inferior a una hora alcanzan valores de unos  $1400 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$  (Alastuey et al., 2000; Monfort et al., 2004). No obstante, cabe remarcar que los niveles registrados dependen en gran medida de la distancia al foco de emisión y de la duración del muestreo.

- Emisiones canalizadas

En cuanto a las **emisiones canalizadas**, su granulometría, composición y magnitud depende de la etapa de la que procedan. La información disponible en la bibliografía (Blasco et al., 1992; Busani et al., 1995; Mallol et al., 2001; Monfort et al., 2004 y 2006a) de focos emisores sin depuración se resume en las Tablas 1.9 y 1.10.

Se puede observar que la emisión generada en la molienda vía seca es superior a la generada en molienda vía húmeda (dada la mayor tendencia a

dispersarse en el ambiente del material seco). Como se ha indicado, la más utilizada en la industria de la zona de estudio es la molienda vía húmeda, además actualmente prácticamente la totalidad de las instalaciones disponen de sistemas de depuración de partículas en esta etapa, como se explica con detalle en el capítulo 9.

**Tabla 1.9. Caudal específico, concentración de emisión de PST y factores de emisión de distintos contaminantes en varias etapas del proceso cerámico sin sistema de depuración (emisiones canalizadas), elaborados a partir de Blasco et al. (1992), Busani et al. (1995) y Mallo et al. (2001).**

ETAPA	Caudal específico (Nm <sup>3</sup> /kg)	Concentración de emisión (mg/Nm <sup>3</sup> )	Factor de emisión (kg contaminante/Tm producto)			
			PST	F	Pb	NO <sub>x</sub>
Molienda	2	2500	-	-	-	-
Atomización	4	1000	-	-	0.03-1.0	-
Prensado	4	1400	-	-	-	-
Secado	1	10				
Esmaltado y preparación de esmaltes	4	120	-	-	-	-
Cocción	4	10	0.05-0.5	0- 0.1	0.1-0.5	0.01-1.0
Preparación materias primas fritas	4	500				
Fusión fritas con aire	3.5	600	<0.1	0.01-1	2-20	0.01-1
Fusión fritas con O <sub>2</sub>	10	400	<0.1	0.01-1	2-20	0.01-1

**Tabla 1.10. Características granulométricas de las emisiones antes y después de la depuración, según Monfort et al. (2004 y 2006a).**

Etapa	PM <sub>10</sub> /PST (%)	
	Antes de la depuración	Después de la depuración
Molienda	75	75
Atomizado	89	95
Prensado	19	30
Secado	84	-
Esmaltado	37-80	90
Cocción baldosas	99-100	-
Fusión (fritas)	69-79	90

Las emisiones generadas en la etapa de esmaltado pueden ser más significativas por su composición que por su magnitud, así, se caracterizan por la presencia de silicio, boro, zirconio, sodio, potasio, plomo, litio, bario, calcio, magnesio, zinc, aluminio, etc. (Blasco et al., 1992).

En el secado y cocción, la emisión de material particulado es reducida, pues se procesan piezas conformadas y no material pulverulento, aunque en secaderos de mantenimiento deficiente la emisión puede ser significativa (Blasco et al., 1992).

En la etapa de fusión para la fabricación de fritas, las emisiones de partículas tienen su origen en la descomposición, emisión y posterior condensación de componentes volátiles de las materias primas, pudiendo también proceder del arrastre de partículas de las materias primas, dado que éstas se introducen en el horno en forma pulverulenta (Vickery et al., 1998; Mallol et al., 2001). La emisión es elevada y varía en función de las características de cada instalación. La composición de las partículas emitidas es muy variable, dada la gran variedad de fritas existentes. No obstante algunos elementos comunes en la mayoría de composiciones de fritas son Si, Al, Zn, Ca, B, Mg, K, Na, Ba (Taylor and Bull, 1986; Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990). Otros elementos que pueden estar presentes en las fritas son Pb o As, éste último como impureza en algunas materias primas (Karagölge et al., 2002).

Las emisiones generadas en la calcinación de pigmentos cerámicos son de composición variable, dependiendo del pigmento procesado. Pueden contener Zr, Al, Zn, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Se, Sn o Pr, entre otros elementos (Parmelee, 1973; Taylor and Bull, 1986; Stefanov y Batschwarov, 1988; Matthes, 1990; DCMA, 1991; Rincón et al., 1992).

#### **1.3.4. Mejores técnicas disponibles**

Mejores técnicas disponibles (MTDs) es un término utilizado en los documentos BREF elaborados para cada sector industrial (explicado en el apartado 1.4.2) y hace referencia a los mejores sistemas de depuración o medidas disponibles y viables técnica y económicamente para reducir emisiones.

Se pueden clasificar en dos tipos: a) medidas primarias: son aquellas que reducen las emisiones generadas en origen mediante la aplicación de buenas prácticas, modificando algunos parámetros del proceso o forma de operar; b) medidas secundarias: son aquellas que depuran las emisiones una vez han sido generadas y antes de ser emitidas a la atmósfera.

Las medidas más adecuadas dependen del tipo de emisión, así, es más sencillo instalar sistemas de depuración en focos canalizados que en focos difusos, donde es más conveniente aplicar buenas prácticas para reducir las emisiones en origen.

- Medidas de reducción de emisiones difusas de partículas:

Las medidas propuestas para la reducción de las emisiones difusas de partículas se exponen en el documento BREF sobre la industria cerámica (IPTTS, 2006c), que en este apartado se remite al BREF horizontal sobre emisiones por almacenamiento (IPTTS, 2006b).

Las medidas para reducir emisiones difusas de partículas por **almacenamiento y manipulación de materiales pulverulentos** se pueden clasificar según su rendimiento en tres tipos (Monfort et al. 2006c):

1. **Alto rendimiento (95%): Almacenamiento en instalaciones cerradas.** Se incluye el almacenamiento en **silos** de los materiales pulverulentos, con sistemas de carga y descarga del silo completamente cerrados y dotados de sistemas de aspiración en los puntos en los que pueda generarse polvo; o alternativamente realizar todas las operaciones de almacenamiento y manipulación en **naves cerradas y en depresión** con filtración posterior del aire evacuado de estos locales.
2. **Medio rendimiento (75%): Almacenamientos en naves semicerradas,** bien sea en compartimentos o celdas formadas por muros de contención.
3. **Bajo rendimiento (<40%): Almacenamiento al aire libre,** adoptando una serie de medidas como: limitar la altura de montones, orientar los montones adecuadamente con respecto a la dirección del viento, mantener siempre humedecidos los materiales al menos superficialmente, disponer de vallas perimetrales con una altura superior a los acopios, cubrir los materiales con lonas, evitar trabajos en días de viento intenso, etc.

Otras medidas adicionales para disminuir las emisiones generadas en la manipulación de material pulverulento, independientemente del tipo de almacenamiento son: optimización de las operaciones de carga y descarga, limpieza continua de las cintas transportadoras, utilización de sistemas de transporte cubiertos (transporte neumático, transporte mediante tornillos sinfín, elevadores de cangilones, etc.), instalación de sistemas de aspiración en los puntos críticos con posterior depuración de la corriente resultante, pulverización del material con agua en los puntos críticos.

Las medidas a adoptar para reducir las emisiones generadas por el **transporte** son: pavimentación de los accesos para camiones y posterior mantenimiento, riego de zonas de paso no pavimentadas, mantenimiento de los camiones evitando pérdidas de carga por fuga o rebose y cubriendo la bañera con toldo, moderación de la velocidad de los camiones, utilización de sistemas de transporte neumático o similares para el transporte interno de materias primas, limpieza vía húmeda para los bajos y neumáticos de los camiones a la salida de las empresas, empleando sistemas de presión cuando sea necesario

El cálculo de la cantidad de emisiones difusas de partículas generadas en las operaciones de almacenamiento, manipulación y transporte de materiales pulverulentos es complejo, ya que depende de muchos factores, como: humedad del material, grado de molienda, altura de montones, configuración de los montones, orientación con respecto a la dirección del viento, velocidad y dirección del viento dominante, etc. Asimismo, la eficacia de las medidas aplicadas también depende de un número significativo de variables. No obstante, algunos estudios (Monfort et al., 2006b y 2006c) han estimado dichas emisiones (Tabla 1.11).



Tabla 1.11. Clasificación de medidas correctoras de alto, medio y bajo rendimiento y factores de emisión en las etapas de almacenamiento de materia prima y manipulación al aire libre para la fabricación de baldosas cerámicas. Fuente: Monfort et al. (2006b y 2006c).

Tipo de Medida correctora	Descripción medida correctora	Rendimiento (%)	Factor de emisión de PM <sub>10</sub> (g/Tm de producto)
Alto	- Almacenamiento en silos - Cerramiento total de las actividades con sistemas de aspiración y posterior depuración	95	10
Medio	- Instalaciones semicerradas con medidas de reducción de emisiones (pavimentación total y limpieza de viales, etc.)	75	85
Bajo	- Operaciones al aire libre con vallas perimetrales alrededor de la zona de almacenamiento - Riego parcial, pavimentación parcial	<40	220

- MTDs para la depuración de partículas en corrientes gaseosas canalizadas:

Para reducir las emisiones de partículas canalizadas, las tecnologías disponibles se reducen prácticamente a (IPTS, 2006c; Mallol et al., 2001):

- Sistemas de depuración vía seca:
  - **Filtros de mangas:** en estos sistemas la corriente de gases a limpiar pasa a través de unas mangas filtrantes (estas mangas pueden ser de diferentes materiales como algodón, poliéster, Nomex, teflón, etc.), de modo que las partículas son depositadas en la superficie de las mangas formando a su vez una capa filtrante. Presenta un elevado rendimiento y es adecuado para corrientes de temperatura inferior a 200°C aproximadamente. Además, los filtros de mangas consiguen un elevado rendimiento en la captación de plomo (90%) (Busani et al., 1995). Cabe destacar que este sistema de depuración es el más extendido en la industria cerámica. En la Figura 1.14 se muestra un ejemplo de este sistema para la depuración de las emisiones de un horno de fabricación de fritas.
  - **Filtros de láminas:** los principales elementos de este filtro son los medios filtrantes rígidos, que se montan como elementos compactos en el sistema filtrante; estos elementos filtrantes consisten normalmente en polietileno sinterizado recubierto de teflón. Las principales ventajas de este moderno sistema son la alta eficiencia de limpieza de partículas de una corriente gaseosa, la alta resistencia contra el desgaste abrasivo que producen las partículas y un menor volumen de los equipos comparado con los filtros de mangas.

- Sistemas de depuración vía húmeda:
  - **Separadores de partículas vía húmeda de elevado rendimiento:** en estos sistemas se pone en contacto la corriente gaseosa a depurar con un líquido (generalmente agua) que retiene las partículas que se encuentran suspendidas en ella. Según el diseño, se pueden distinguir varios tipos, por ejemplo tipo Ventura, en el que se hace pasar la mezcla a través de un estrechamiento donde aumenta la velocidad y la turbulencia, optimizando el contacto entre gas y líquido. Este sistema es adecuado para corrientes con elevado contenido en humedad y temperatura no muy elevada, por lo que dicho sistema se utiliza ampliamente para depurar la corriente de salida de los atomizadores, donde generalmente es necesaria la instalación de un ciclón previo al sistema Venturi (Figura 1.15).

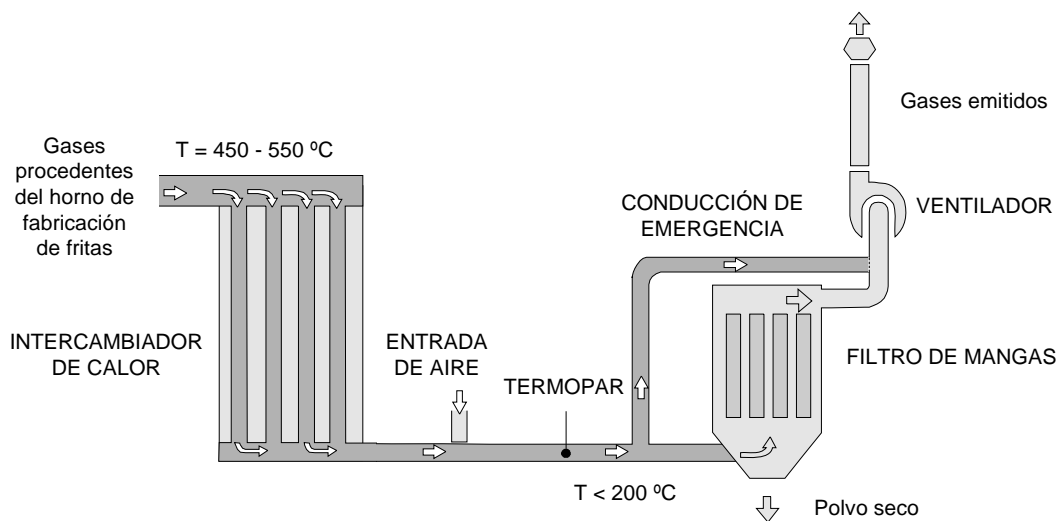


Figura 1.14. Esquema de instalación de un filtro de mangas en un horno de fabricación de fritas con un intercambiador de calor previo.

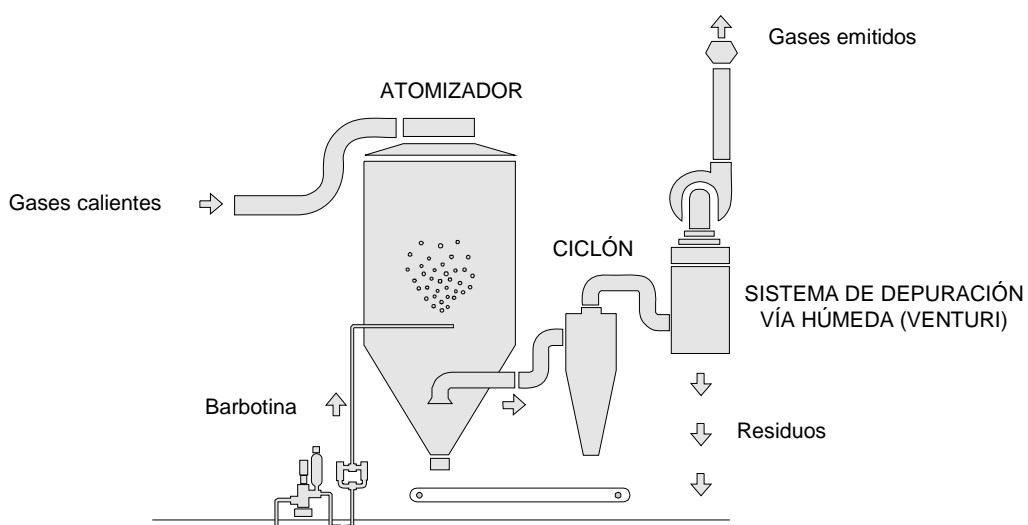
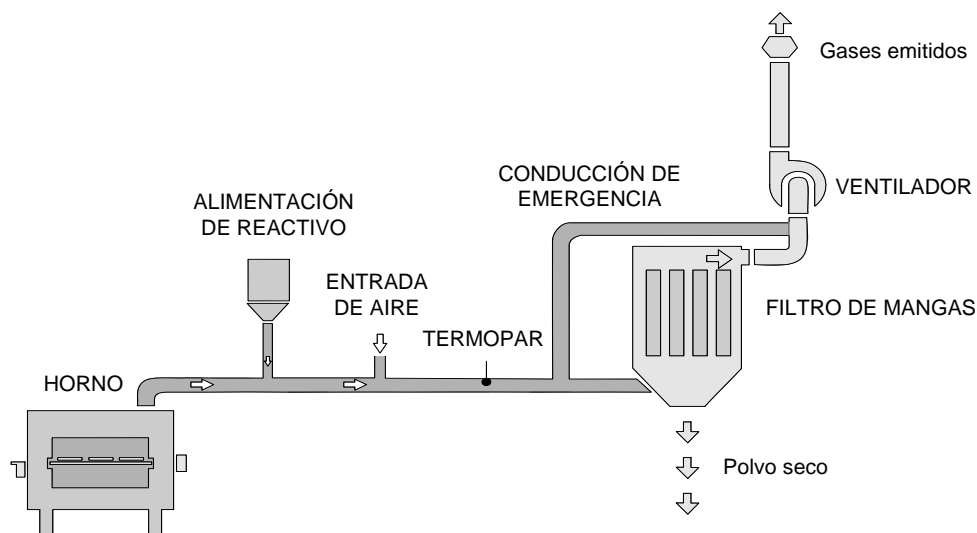


Figura 1.15. Sistema de depuración vía húmeda instalado después de un ciclón en la etapa de atomización.

El rendimiento alcanzable mediante la aplicación de estos sistemas a las corrientes frías típicas de la industria cerámica es elevado. En la Tabla 1.12 se muestra además la concentración de salida resultante elaborada a partir de distintas fuentes (Blasco et al., 1992; Busani et al., 1995; ITC, 2001).

Como se ha indicado, las etapas de secado y cocción no emiten una cantidad elevada de material particulado, por lo que generalmente no requieren sistemas de depuración de las emisiones. Así, en cuanto a focos caliente, los sistemas de depuración aquí descritos se utilizan en los atomizadores. Cabe destacar que los sistemas Venturi se han considerado MTD únicamente para plantas de atomización existentes, mientras que para las instalaciones nuevas se considera que la MTD es la instalación de filtros de mangas (IPTS, 2006c).

Para reducir las **emisiones ácidas**, la medida a adoptar consiste en la implantación de un filtro de mangas con adición de reactivo. Este sistema consiste en poner en contacto los gases con una sustancia o reactivo que retenga los contaminantes. Los reactivos más frecuentes son  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  generalmente utilizados en forma de sólidos secos. El rendimiento depende del contaminante a eliminar, del sistema utilizado, de la temperatura, de la presencia de otros contaminantes y del tipo de reactivo, entre otros factores (Mallol et al, 2001). En la Figura 1.16 se presenta un esquema de la instalación de un sistema de depuración de gases mediante un filtro de mangas en un horno monoestrato de cocción de baldosas con adición de reactivo para la captación de los compuestos gaseosos ácidos (fundamentalmente HF).



**Figura 1.16. Depuración de ácidos en un sistema de adición de reactivos y filtro de mangas en un horno monoestrato de cocción de baldosas.**

Con la implantación de estos sistemas de depuración en el proceso de fabricación de productos cerámicos se alcanzan los rendimientos y niveles de emisión mostrados en la Tabla 1.12 (Blasco et al., 1992; Busani et al., 1995; Mallol et al., 2001; ITC, 2001; IPTS, 2006c).

**Tabla 1.12. Rendimiento de depuración y concentración de PST después de la depuración en varias etapas (Blasco et al., 1992; Busani et al., 1995; Mallol et al., 2001; ITC, 2001; IPTS, 2006c).**

Etapa	Contaminante	Sistema de depuración	Rendimiento (%)	Concentración (mg/Nm <sup>3</sup> )
Molienda en seco	Partículas	Filtro de mangas	~ 99	< 20
Molienda en húmedo	Partículas	Filtro de mangas	~ 99	< 20
		Filtro vía húmeda	~ 95	< 50
Atomización	Partículas	Filtro de mangas	~ 98	< 30
		Ciclón+Filtro vía húmeda	~ 90-95	< 50
		Ciclón+torre pulverización	~ 60-85	< 150
Prensado	Partículas	Filtro de mangas	> 99	< 20
Preparación y aplicación de esmaltes	Partículas	Filtro de mangas	> 99	< 15
		Filtro vía húmeda	> 90	< 25
Secado	Partículas	Mantenimiento adecuado	-	< 10
Cocción	Partículas	Mantenimiento adecuado	-	<10
Cocción	Compuestos ácidos	Filtro de mangas + reactivo	HF: 90	HF <5
			HCl: 85	HCl <30
			SO <sub>2</sub> : 30-70	SO <sub>2</sub> <200
Fusión de fritas	Partículas	Filtro de mangas	~ 98	< 30
		Precipitador electrostático	~ 95	< 50

### 1.3.5. Producción

La producción europea de baldosas cerámicas se concentra en dos zonas principales: Modena en Italia y Castellón en España. Así, en estas dos zonas se fabrica el 80% de la producción total europea de baldosas cerámicas, siendo la producción de ambas zonas muy similar.

La producción española de baldosas cerámicas ha efectuado una evolución creciente desde el año 1996 hasta el año 2002, descendiendo ligeramente en 2003 y 2004 (Figura 1.17). Como característica de este sector destaca la elevada concentración industrial, así, más del 90% del total de la producción española se fabrica en la provincia de Castellón, según la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER), y gran parte de esta cantidad se concentra en el área de estudio.

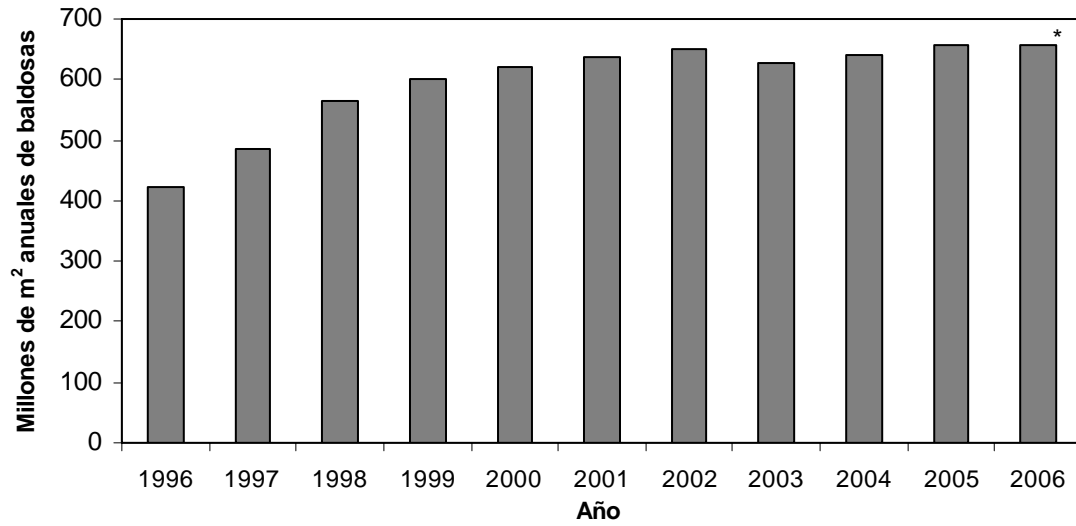


Figura 1.17. Producción española de baldosas de 1996 a 2006, según ASCER (Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos). \*dato estimado por ASCER

## 1.4. Marco normativo

### 1.4.1. Marco normativo en calidad del aire

- Material particulado atmosférico

El control del material particulado atmosférico en España se realizaba hasta julio de 2001 mediante medidas de humos negros (HN) y partículas en suspensión totales (PST), de acuerdo con lo establecido en los Reales Decretos 1613/1985, de 1 de agosto, y 1321/1992, de 30 de octubre, publicados en el BOE nº 219 y 289 de 12/9/1985 y 2/12/92, respectivamente; dichos Reales Decretos son fruto de la incorporación a la legislación española de las Directivas 1980/779/CEE, de 15 de julio, y 1989/427/CEE, de 21 de junio.

Con posterioridad, se ha elaborado la Directiva 1996/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre de 1996 (conocida como Directiva Madre), en la que se establecen criterios generales de calidad de aire, y la Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999 (conocida como Directiva Hija, pues emana de la Directiva 1996/62/CE), en la que se establecen valores límite de niveles de material particulado atmosférico, concretamente de  $PM_{10}$ . Esta Directiva Hija ha sido traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre. La aparición de esta nueva legislación supone un cambio en los parámetros a medir, pasando de los humos negros y las partículas en suspensión totales al  $PM_{10}$ , así como una mayor restricción en los valores límite permitidos. En la nueva Directiva se proponían dos fases. La Fase I (2005) en la que el límite anual medio de  $PM_{10}$  es de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y el límite diario es de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el percentil 90.4; esto último equivale a limitar el número de superaciones anuales del valor límite diario ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a 35 días. La Fase II (2010), con valores indicativos de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  como media anual de  $PM_{10}$  y  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  como media diaria para el percentil 99, lo que corresponde a 7 días de superaciones permitidas en un año. Sin embargo la directiva expone que para que la fase de 2010 entrase en vigencia, los valores indicativos fijados para tal fecha tendrían que haberse ratificado como tales en la evaluación de la directiva de 2003. Al parecer esta ratificación no se producirá y por tanto nunca llegarán a entrar en vigor, quedando como valores límite de  $PM_{10}$  los fijados para la primera fase (Propuesta de Directiva CAFE de octubre de 2006).

En la Directiva también se proponía que a finales de 2003 se evaluara la posibilidad de determinar valores límite para el parámetro  $PM_{2.5}$  (masa de partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de  $2.5 \mu\text{m}$  con una eficiencia de corte del 50%), dada la importancia de esta fracción que estudios epidemiológicos apuntan. Por ello algunos países han comenzado a medir  $PM_{2.5}$  en sus redes de vigilancia de calidad del aire, como EEUU, Australia, Canadá o España.

Actualmente existe una propuesta de Directiva de Calidad del Aire y Aire Limpio para Europa (del Parlamento Europeo y del Consejo de octubre de 2006) por la cual se proponen unos valores objetivo / límite para  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . Se propone pues

conservar los valores límite de la Fase I de la Directiva 1999/30/CE para  $PM_{10}$  (valor límite anual de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , no superable en más de 35 días al año), descartando definitivamente la entrada en vigor de los valores límite de  $PM_{10}$  de la II Fase, y establecer un nuevo valor anual objetivo para  $PM_{2.5}$  de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que en 2015 se convertirá en valor límite. Además, se propone establecer un objetivo para la reducción progresiva de los niveles de  $PM_{2.5}$  (índice de reducción de la exposición) en aire ambiente de estaciones de fondo urbano, para lo cual se propone conseguir una disminución del 20% de los niveles de  $PM_{2.5}$  calculados como media trienal del periodo 2018-2020 con respecto a los niveles de 2008-2010 en las estaciones de fondo urbano de los estados miembros. La US-EPA propone también valores límite para  $PM_{2.5}$ , así como para la fracción  $PM_{2.5-10}$  (partículas con diámetro superior a  $2.5 \mu\text{m}$  e inferior a  $10 \mu\text{m}$ ) (Tabla 1.14). Cabe destacar que en 2003 la US-EPA hizo una propuesta de modificación de los valores límite de  $PM_{2.5}$ , en la que el valor límite anual sería de  $12-15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y el valor límite diario de  $30-50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (percentil 98).

**Tabla 1.13. Valores límite anuales, diarios y número de superaciones establecidos por el Real Decreto 1321/1992 y por la Directiva 1999/30/CE vigente para partículas en suspensión. Valores límite anuales, diarios, y número de superaciones propuestas para  $PM_{2.5}$ , según propuesta del Parlamento Europeo y del Consejo de Directiva de Calidad del Aire y Aire Limpio para Europa (de octubre de 2006).**

Parámetro de referencia	Real Decreto 1321/1992	Directiva 1999/30/CE		Propuesta Directiva de octubre 2006 (2005-2015)	
	PST	Fase I 2005 $PM_{10}$	Fase II 2010 $PM_{10}^*$	$PM_{10}$	$PM_{2.5}$
Valor límite anual ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	150	40	20*	40	25 (2015)
Valor objetivo anual ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	--	--	--	--	25 (2010)
Valor límite diario ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	300	50	50*	50	--
Número de superaciones del valor límite diario permitidas	18	35	7*	35	--
Reducción de la exposición en la media en estaciones de fondo urbano de un estado miembro	--	--	--	--	20% de los niveles medios de 2008-2010 a 2018-2020

\*Sin vigencia al no haber sido ratificados por la evaluación de la directiva.

**Tabla 1.14. Valores límite fijados por la US-EPA para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{2.5-10}$ .**

Parámetro	EEUU	
	$PM_{2.5}$	$PM_{2.5-10}$
Valor límite anual ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	15	13-30*
Valor límite diario (VLD) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	65	30-75
Nº de superaciones anuales del VLD	7	4

\*opcional

Según muestra la Tabla 1.13, la nueva normativa es considerablemente más restrictiva que la vigente en España en 1993 (entrada en vigor del Real Decreto 1321/1992). En primer lugar, el cambio del parámetro de medida supone un mayor grado de control de las emisiones de tipo antropogénico, ya que las PST tienen una importante fracción de origen natural que es menos significativa en  $PM_{10}$ . En segundo lugar, la disminución del valor límite anual es muy acusada, pasando de  $150 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$  a  $40 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ . Con respecto al valor límite diario, la reducción es considerable, de  $300 \mu\text{gPST}/\text{m}^3$  a  $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ , por lo que, aunque el número de superaciones anuales permitidas es mayor, la nueva legislación es más restrictiva también en los valores diarios.

No obstante, la Directiva establece un periodo de transición, fijando valores límite para los años siguientes a su publicación, además del fijado para 2005 (Tabla 1.15).

**Tabla 1.15. Valores límite fijados por la Directiva 1999/30/CE para los años desde su publicación hasta 2005.**

Año	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Valor límite anual ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	48	46.4	44.8	43.2	41.6	40
Valor límite diario (VLD) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	75	70	65	60	55	50
Nº de superaciones anuales del VLD	35	35	35	35	35	35

Según estudios llevados a cabo en España con datos de 2001 (Querol et al., 2004a), los límites anual y diario establecidos para 2005 por la Directiva 1999/30/CE no son equivalentes, sino que el límite diario es mucho más restrictivo. Así, fijando el límite anual en  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ , el correspondiente número de superaciones anuales del límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  es de 80-85; o bien el valor límite diario correspondiente a 35 superaciones anuales (percentil 90.4) es de  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ . Si se fija el límite diario de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  con un máximo de 35 superaciones anuales, el correspondiente límite anual sería de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$  (Tabla 1.16).

**Tabla 1.16. Equivalencias de los valores límite fijados por la Directiva 1999/30/CE para 2005, según Querol et al., 2004b. En negrita el parámetro que cambia respecto a la Directiva 1999/30/CE.**

Directiva/Equivalencia	Valor límite anual $PM_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valor límite diario $PM_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Número de superaciones anuales	Percentil correspondiente al número de superaciones
Directiva 1999/30/CE	40	50	35	90
Equivalencia 1	40	50	<b>80-85</b>	<b>76-78</b>
Equivalencia 2	40	<b>60</b>	35	90
Equivalencia 3	<b>30</b>	50	35	90

Aunque, como se ha dicho antes, la influencia de emisiones naturales se reduce en  $PM_{10}$  respecto a PST, ciertas regiones europeas están sometidas a la



influencia de fenómenos naturales que pueden dificultar o impedir el cumplimiento de los valores límite diario y anual establecidos por la Directiva 1999/30/CE. La Directiva considera esta particularidad en el apartado 15 del Artículo 2, donde se define *fenómeno natural* como “*las erupciones volcánicas, las actividades sísmicas, actividades geotérmicas, o los incendios de zonas silvestres, los fuertes vientos o la resuspensión atmosférica o el transporte de partículas naturales procedentes de regiones áridas*”, y en el apartado 4 del Artículo 5, donde especifica que “*cuando se superen los valores límite de  $PM_{10}$  (...) debido a concentraciones de  $PM_{10}$  en el aire ambiente producidas por fenómenos naturales, que supongan concentraciones considerablemente superiores a los niveles de fondo procedentes de fuentes naturales, los Estados miembros informarán de ello a la Comisión (...) y facilitarán la justificación necesaria para demostrar que dichos rebasamientos se deben a fenómenos naturales. En estos casos, los Estados miembros tendrán la obligación de ejecutar planes de actuación (...) sólo cuando se rebasen los valores límite (...) por causas que no sean tales fenómenos naturales*”.

Atendiendo a estas consideraciones, las superaciones del valor límite diario de  $PM_{10}$  debidas a la ocurrencia de uno de los fenómenos naturales contemplados en la Directiva deberán ser descontadas del cómputo final. En España, el fenómeno natural que incide con mayor frecuencia sobre los niveles de material particulado atmosférico es la intrusión de masas de aire de origen africano, cargadas con partículas procedentes del desierto del Sahara o del Sahel. Otro fenómeno natural con influencia en los niveles de material particulado en España es la resuspensión de partículas minerales a escala local en zonas semi-áridas. La identificación y demostración del primer fenómeno se puede llevar a cabo sin mucha dificultad, existiendo incluso una metodología que permite la cuantificación del aporte africano a los niveles de  $PM_{10}$  (Escudero et al., 2007), mientras que la identificación de los episodios bajo la influencia del segundo fenómeno es mucho más compleja.

Otro aspecto novedoso de la Directiva 1999/30/CE es la ubicación de las estaciones de control de calidad de aire. Hasta el momento las estaciones se ubicaban en los denominados *hot spots*, zonas con muy elevados niveles de partículas tales como vías de tráfico o polígonos industriales, con el fin de registrar y controlar los máximos niveles de exposición. La Directiva 1999/30/CE, por el contrario, señala que se han de evaluar los niveles de material particulado a los que está expuesta una población representativa de 250 000 habitantes, de modo que recomienda, de manera indirecta, cambiar la ubicación de las estaciones, situándolas en zonas de fondo urbano sin la influencia directa y/o demasiado cercana de focos de contaminación antropogénica.

En 2004, en España, el 74% de las estaciones estaba situado en *hot spots*, mientras que en otros países europeos la proporción de estaciones situadas en estos puntos es inferior, llegando a representar únicamente un 23% del total en Reino Unido o un 24 % en la República Checa, según datos proporcionados por Airbase (2004) (Tabla 1.17). Estas diferencias en el número de estaciones localizadas en entornos rurales, urbanos, de tráfico e industriales se deben a los diferentes criterios de los distintos Estados Miembros para ubicar sus estaciones.

**Tabla 1.17. Número y tipo de estaciones de control de material particulado atmosférico en España y otros Estados Miembros. Datos proporcionados por Airbase (2004).**

Tipo de estación	España	Reino Unido	República Checa	Portugal	Europa
Rural	22	4	15	5	191
Urbana	29	53	38	21	764
De tráfico	79	11	16	19	545
Industrial	66	6	1	2	217
Porcentaje de <i>hot spots</i> con respecto al total de estaciones*	74%	23%	24%	45%	44%

\*suma del número de estaciones de tráfico e industriales con respecto al total

Dado que la Directiva 1999/30/CE sólo hace recomendaciones acerca de la ubicación de las estaciones de control pero no lo regula de manera obligatoria, la media global anual de  $PM_{10}$  y el número de superaciones anuales del valor límite diario en cada país variará dependiendo del número de estaciones de cada tipo instaladas. De este modo, los países con elevado porcentaje de estaciones situadas en *hot spots* sobrestimarán su media anual de  $PM_{10}$  y el número de superaciones respecto a los valores de exposición de un ciudadano medio, mientras que los que tengan un bajo porcentaje de estaciones situadas en *hot spots* los infraestimarán. En la nueva propuesta de directiva mencionada anteriormente se pretende fijar una distancia máxima al tráfico de 10 m para la medida de PM en estaciones orientadas al tráfico.

- Metales

Además de la legislación relativa a material particulado, existe legislación europea sobre metales. Así, en la Directiva 1999/30/CE, se fija un valor límite anual para el plomo de  $500 \text{ ng/m}^3$ , contenido en la fracción de  $PM_{10}$ , que entra en vigor el 1 de enero de 2005.

En el caso del arsénico, cadmio y níquel, no se fijan valores límite, sino valores objetivo que según la legislación "*deben alcanzarse en lo posible*". Así, la Directiva 2004/107/CE fija unos valores objetivo anuales de  $6 \text{ ng/m}^3$  de As,  $5 \text{ ng/m}^3$  de Cd y  $20 \text{ ng/m}^3$  de Ni, contenidos en la fracción de  $PM_{10}$ , a alcanzar el 31 de diciembre de 2012.

#### 1.4.2. Marco normativo en emisión

La legislación europea en materia de emisiones se recogía principalmente en la Directiva Marco 1984/360/CEE, relativa a la lucha contra la contaminación atmosférica procedente de las instalaciones industriales. Posteriormente se ha publicado la Directiva 1996/61/CE, conocida por sus siglas en inglés IPPC, *Integrated Pollution Prevention and Control*, que establece un nuevo enfoque en el régimen de intervención administrativa.

En el ámbito estatal, la legislación general en materia de contaminación atmosférica se centraba principalmente en la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico, que tiene por objetivo prevenir, vigilar y corregir las situaciones de contaminación atmosférica, cualquiera que sean las causas que las provoquen. Esta Ley ha sido desarrollada por el Decreto 833/1975, de 22 de diciembre, que posteriormente ha sido modificado por el Real Decreto 547/1979, que establece límites de emisión de flúor, por el Real Decreto 1613/1985, que establece nuevas normas de calidad del aire en lo referente a la contaminación por SO<sub>2</sub> y partículas y por el Real Decreto 717/1987, que establece nuevas normas de calidad del aire en lo referente a la contaminación por SO<sub>2</sub> y plomo. Posteriormente se ha publicado la Ley 16/2002, de prevención y control integrados de la contaminación, transposición de la Directiva 1996/61/CE (IPPC). Las industrias existentes afectadas por dicha ley, entre las que se encuentran la industria cerámica y la industria de fritas, tienen un plazo de adaptación hasta el 31 de octubre de 2007, mientras que las nuevas instalaciones se han de regir ya por lo establecido en esta ley.

Los límites de emisión de contaminantes a la atmósfera para las principales actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera establecidos en el Decreto 833/1975 se muestran en la Tabla 1.18 y Tabla 1.19 (dichos niveles deben entenderse sin dilución previa con aire). Así, para la industria cerámica sólo se fija un límite de emisión de partículas, mientras que para la industria de fabricación de fritas (que se incluye en el apartado de industria de vidrio y fibras minerales) se fija además un límite para la emisión de flúor. El límite que se viene exigiendo es el que aparece en las tablas como previsión para 1980.

**Tabla 1.18. Apartados 10 y 11 del Anexo IV del Decreto 833/1975.**

Sector	Niveles de emisión de PST (mg/Nm <sup>3</sup> )		
	Instalaciones existentes	Instalaciones nuevas	Previsión 1980
Cerámica	500	250	150
Vidrio y fibras minerales	300	200	150

**Tabla 1.19. Apartado 11(bis), establecido por el Real Decreto 547/1979. Fritas de vidrio y esmaltes.**

	Niveles de emisión de F (mg/Nm <sup>3</sup> )		
	Instalaciones existentes	Instalaciones nuevas	Previsión 1980
<b>- Emisión de F en partículas</b>			
Zonas húmedas de pastizales	20	20	20
Otras zonas	40	40	40
<b>- Emisión de F gas</b>			
Zonas húmedas de pastizales	20	20	20
Otras zonas	40	40	40

En el mismo Decreto 833/1975 se establecen los límites de emisión de actividades no especificadas en otros apartados, que en muchas ocasiones se han utilizado como criterio para contaminantes no especificados en cada una de las actividades (Tabla 1.20)

**Tabla 1.20. Apartado 27 del Anexo IV del Decreto 833/1975, modificado por el Real Decreto 547/1979. Actividades no especificadas.**

Contaminante	Unidades de medida	Nivel de emisión
Partículas sólidas	mg / Nm <sup>3</sup>	150
SO <sub>2</sub>	mg / Nm <sup>3</sup>	4300
CO	ppm	500
NO <sub>x</sub> (medido como NO <sub>2</sub> )	ppm	300
F total	mg / Nm <sup>3</sup>	80
Cl	mg / Nm <sup>3</sup>	230
HCl	mg / Nm <sup>3</sup>	460
SH <sub>2</sub>	mg / Nm <sup>3</sup>	10

La entrada en vigor de la Ley 16/2002 supone un cambio notable con respecto a la normativa previa. Dicha ley unifica todos los permisos relativos a aspectos medioambientales de una instalación en uno solo denominado Autorización Ambiental Integrada (AAI). En dicha autorización, que ha de ser solicitada por cada instalación en particular, se establecen los límites de emisión permitidos para la instalación en cuestión basándose en los niveles de emisión que se pueden alcanzar con las mejores tecnologías disponibles (MTD o BAT, del inglés *Best Available Techniques*), en su situación geográfica y en las características propias de la instalación. Dichas autorizaciones se hacen públicas mediante el Boletín Oficial de la Comunidad Autónoma correspondiente. Las mejores tecnologías disponibles se determinan en documentos específicos para cada actividad denominados BREF (acrónimo en inglés de *BAT Reference Document*). El BREF del sector del vidrio (correspondiente a la fabricación de fritas) está elaborado y publicado (IPTTS, 2001), aunque actualmente está en fase de revisión; el BREF que se utiliza como referencia para la fabricación de pigmentos cerámicos es el de la industria de productos químicos inorgánicos, que está en fase de borrador final (IPTTS, 2006a); para la industria cerámica existe un BREF específico que está ya finalizado (IPTTS, 2006c) y en el que se hace referencia al BREF de emisiones procedentes de almacenamiento, que está también finalizado (IPTTS, 2006b). Los niveles de emisión alcanzables con las MTD según los documentos BREF son considerablemente inferiores a los establecidos por la normativa anterior. Así, en las AAI concedidas a empresas cerámicas recientemente, se han fijado los límites de la Tabla 1.21.

**Tabla 1.21. Límites de emisión fijados en AAI concedidas a empresas cerámicas. Qv: caudal volumétrico; Qm: caudal másico.**

Contaminante	Condiciones	Límite de emisión
Partículas sólidas	Genérico	30 mg / Nm <sup>3</sup>
	Instalaciones existentes, con sistema de depuración	50 mg / Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> (expresado como NO <sub>2</sub> )	Gases de proceso	250 mg / Nm <sup>3</sup>
	Cogeneración	800 mg / Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	Genérico	200 mg / Nm <sup>3</sup>
Fluoruros ( expresados como HF)	Genérico	10 mg / Nm <sup>3</sup>
	Hornos cocción Qv<3000 Nm <sup>3</sup> /h Qm<0.1 kg/h	30 mg / Nm <sup>3</sup>

En el caso de emisiones difusas de partículas, la legislación no concreta valores, pero sí establece la necesidad de adoptar medidas preventivas, así el artículo 51 del Decreto 833/1975 dice que “*En los parques de almacenamiento al aire libre de materiales a granel se tomarán las medidas adecuadas para evitar que la acción del viento pueda levantar el polvo. A tal fin, se aplicarán las medidas correctoras oportunas, como mantener el material constantemente humedecido, cubrirlo con fundas de lona, plástico o de cualquier otro tipo o se protegerá mediante la colocación de pantallas cortavientos...*”. En las AAI concedidas a empresas cerámicas, la *Conselleria de Territori i Habitatge* de la *Generalitat Valenciana* ha establecido el siguiente criterio: en las instalaciones ubicadas a una distancia inferior o igual a 1000 metros de un núcleo urbano de población o cualquier núcleo residencial, las operaciones de almacenamiento y manipulación de material pulverulento deben realizarse en instalaciones cerradas; por otro lado en las instalaciones ubicadas a una distancia superior a 1000 metros de un núcleo urbano de población o cualquier núcleo residencial, el almacenamiento y manipulación de material pulverulento puede realizarse en instalaciones semicerradas adoptando una serie de medidas correctoras.

De acuerdo con el artículo 16 de la Directiva 1996/61/CE y la Decisión 2000/479, se establece la obligación, para los Estados miembros, de informar a la Comisión Europea de las principales emisiones contaminantes a la atmósfera y al agua producidas en su país que hayan superado los valores límite umbrales que se especifican en el Anexo I de la citada decisión. Con dicha información, la Comisión Europea elaborará un Inventario Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER, del inglés *European Pollutant Emission Register*), que se hará público cada tres años.

Al margen de la legislación, existe un acuerdo voluntario con el nombre de “*Convenio de Colaboración entre la Conselleria de Territorio y Vivienda y la Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (ANFFECC) para la Prevención y el Control de la Contaminación de la Industria de Fabricación de Fritas*”. En dicho acuerdo se fijan unos límites de emisión para distintos contaminantes para las instalaciones de fabricación de fritas (Tabla 1.22y Tabla 1.23). Dichos límites son de inmediata aplicación en el caso de instalaciones nuevas, mientras que para

instalaciones existentes se fija un ritmo de adaptación (Tabla 1.24). Asimismo se fijan valores objetivo a alcanzar a más largo plazo para algunos contaminantes. En el caso de partículas sólidas, se distingue entre los focos procedentes de hornos de fusión y el resto de focos, mientras que el resto de contaminantes se refiere a las emisiones de hornos de fusión exclusivamente.

**Tabla 1.22. Límites de emisión de partículas sólidas totales (PST) en instalaciones de fabricación de fritas según el acuerdo voluntario ANFFECC-Conselleria de Territorio y Vivienda de la Generalitat Valenciana. Todos los límites están expresados a un 15% de O<sub>2</sub> de referencia.**

Foco	Valor límite de PST (mg/Nm <sup>3</sup> )	Valor objetivo de PST (mg/Nm <sup>3</sup> )
Hornos de fusión	40*	30
Otros focos	40 (instalaciones existentes) 30 (instalaciones nuevas)	15

\*para instalaciones existentes se fija un ritmo de adaptación al valor límite (Tabla 1.24)

**Tabla 1.23. Límites de emisión de distintos contaminantes en hornos de fusión de fritas según el acuerdo voluntario ANFFECC-Conselleria de Territorio y Vivienda de la Generalitat Valenciana. Todos los límites están expresados a un 15% de O<sub>2</sub> de referencia.**

Contaminante	Valor límite (mg/Nm <sup>3</sup> )*	Valor objetivo (mg/Nm <sup>3</sup> )
NO <sub>x</sub>	1600	1000
SO <sub>2</sub>	25 (combustibles gaseosos) 500 (combustibles líquidos)	-
Cloruros (HCl)	10	-
Fluoruros (HF)	5	-
Metales (Clase 1+2)	5	-
Metales (Clase 1)	1	-

\*para instalaciones existentes se fija un ritmo de adaptación al valor límite (Tabla 1.24)

**Tabla 1.24. Ritmo de adaptación de las instalaciones existentes (hornos de fusión de fritas) a los valores límite fijados por el acuerdo voluntario ANFFECC-Conselleria de Territorio y Vivienda de la Generalitat Valenciana.**

Fecha	Porcentaje de hornos cuyas emisiones cumplirán el límite
1 de enero de 2005	35 %
1 de enero de 2006	65 %
1 de enero de 2007	100 %

## Capítulo 2

---

### OBJETIVOS Y ESTRUCTURA





## 2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

---

### 2.1. Antecedentes

Como ya se ha explicado en el capítulo de introducción, numerosos estudios epidemiológicos han demostrado la correlación entre enfermedades pulmonares y cardíacas y la contaminación por material particulado (Pope et al., 1992 y 2002; Dockery et al., 1993; Schwartz, 1993a y b; Brunekreef et al., 1997 y 2005; Hoek et al., 2002; WHO, 2003). Asimismo, existen estudios que demuestran que el material particulado atmosférico provoca un impacto sobre el clima (EPA, 1996; IPCC, 1996 y 2001), tiene efectos en ecosistemas (US NRC, 1991; Horvath, 1992; WBG, 1998), altera los materiales de construcción y recubrimientos (Alastuey, 1994; BERG, 1989) y reduce la visibilidad (WHO, 2002).

Dados estos efectos, existe legislación que regula los niveles de material particulado atmosférico, como se ha explicado en la introducción. Dicha legislación ha variado con respecto a la legislación vigente de hace diez años; así, la entrada en vigor de nueva legislación europea (Directiva 1999/30/CE) sobre niveles de material particulado atmosférico ha supuesto un cambio en el control de la calidad del aire, pues regula el PM<sub>10</sub>, y en un futuro el PM<sub>2.5</sub> (Propuesta del Parlamento Europeo y del Consejo de Directiva de Calidad de Aire y Aire Limpio para Europa de octubre de 2006) y es más estricta que la anterior. En cuanto a emisiones de material particulado, también ha cambiado la legislación en un pasado próximo, la Directiva 1996/61/CE, IPPC, *Integrated Pollution Prevention and Control* (traspuesta a la Ley 16/2002) supone un cambio notable con respecto a la normativa previa.

El área de estudio seleccionada para el presente trabajo se caracteriza por una gran densidad de instalaciones industriales cerámicas y unas condiciones meteorológicas que generalmente no favorecen la dispersión de contaminantes, renovación de las masas de aire ni limpieza de la atmósfera por precipitación.

Existen estudios anteriores sobre niveles de material particulado atmosférico en distintas zonas de España, incluyendo algunos estudios llevados a cabo en la zona de estudio del presente trabajo (Bergametti et al., 1989; Querol et al., 1996, 1998a, 1998b, 2001a, 2001b, 2004a y 2004b; Alastuey et al., 2000; Esteve y Peris, 2000; Artífano et al., 2001; Rodríguez et al., 2001, 2002 y 2004; Gómez et al., 2001; Gómez, 2002; Rodríguez, 2002; Viana, 2003; Viana et al., 2003; Escudero et al., 2005; Pallarés et al., 2007). En dichos estudios sobre calidad de aire en la zona seleccionada para el presente trabajo se ponía de manifiesto que los niveles de material particulado en la zona de estudio eran relativamente elevados, así como los niveles de determinados

elementos traza. Por otra parte, existen estudios sobre la caracterización de las emisiones cerámicas en general y en el área de estudio (Blasco et al., 1992; Alastuey et al., 2000; Mallol et al., 2001; Monfort et al., 2004 y 2006a, b y c). Sin embargo, hasta la fecha no se ha realizado un estudio en profundidad de la calidad del aire en la zona de estudio seleccionada, ni de la relación con las emisiones más cercanas, lo cual permitiría identificar las principales fuentes contribuyentes y elaborar un plan de actuación conducente a la reducción de las emisiones y consecuentemente a la mejora de la calidad del aire.

Por todo ello, se ha planteado la realización del presente trabajo, cuyos objetivos se presentan a continuación.

## 2.2. Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la calidad de aire de la zona de estudio, con especial atención a los niveles y composición de material particulado atmosférico, asimismo se pretende evaluar el impacto de la implantación de sistemas de depuración en las instalaciones industriales de la zona sobre los niveles de determinados contaminantes en aire ambiente.

Para alcanzar estos objetivos generales, se plantean los siguientes objetivos concretos:

- Estudiar la evolución tanto de niveles de  $PM_{10}$  como de su composición.
- Cuantificar las emisiones generadas por el sector industrial en distintos escenarios tecnológicos.
- Establecer la relación entre niveles de calidad de aire y niveles de emisión.
- Determinar si es posible reducir los niveles de material particulado atmosférico así como los niveles de algunos componentes, cuantificando dicha reducción en caso de que sea posible.

Para conseguir los objetivos concretos planteados, se han de llevar a cabo las siguientes tareas:

- Caracterizar la dinámica atmosférica de la zona de estudio.
- Identificar y localizar las posibles fuentes de material particulado.
- Evaluar la idoneidad de las estaciones fijas de la red de control de la calidad del aire en cuanto a representatividad de niveles y composición de material particulado atmosférico en la zona de estudio y seleccionar estaciones adicionales si procede.
- Interpretar la variabilidad temporal de niveles de  $PM_{10}$  en el área cerámica en las estaciones seleccionadas.
- Interpretar la variabilidad temporal de niveles de distintos componentes de  $PM_{10}$  y elementos traza en las estaciones seleccionadas.
- Realizar un análisis de contribución de fuentes con los datos de calidad de aire recogidos durante todo el periodo de estudio.
- Evaluar el grado de implantación de medidas correctoras en las distintas instalaciones.
- Cuantificar las emisiones procedentes de cada etapa de proceso en función del grado de implantación de medidas correctoras.
- Identificar las relaciones entre los niveles de distintos componentes del material particulado en aire ambiente y las emisiones de material particulado de distintas fuentes.

- Proponer acciones correctoras para mejorar la calidad del aire de la zona de estudio.
- Identificar posibles niveles meta de distintos componentes del material particulado.

## 2.3. Estructura

El presente trabajo se estructura en tres bloques principales. El primer bloque engloba una introducción general, los objetivos propuestos y la metodología empleada. El segundo bloque engloba todos los resultados obtenidos. Finalmente en el tercer bloque se exponen las conclusiones obtenidas, las futuras líneas de investigación y las publicaciones derivadas de la realización del presente trabajo.

### **Bloque I. Introducción, objetivos y metodología**

- Capítulo 1. Introducción:

Se explican las generalidades correspondientes a material particulado atmosférico, se delimita el área de estudio, explicando sus características e identificando las industrias presentes. Además, se explica con más detalle el proceso cerámico y las emisiones que genera. Finalmente en esta parte se ha hecho una recopilación de la legislación en materia de calidad de aire y de emisiones.

- Capítulo 2. Objetivos y estructura:

Se establecen los objetivos principales del presente trabajo, detallando las tareas concretas a desarrollar. Se muestra la estructura de la memoria del trabajo.

- Capítulo 3. Metodología:

Se describen los pasos seguidos para la realización del trabajo: elección del parámetro de estudio, estaciones y periodos de muestreo, métodos de muestreo y análisis y otras herramientas utilizadas para la interpretación de los resultados.

### **Bloque II. Resultados**

Los resultados obtenidos se han dividido en varios capítulos:

- Capítulo 4. Dinámica y procesos atmosféricos en la zona de estudio:

Se explica la dinámica atmosférica predominante en la zona de estudio así como la dinámica local. Se analiza su influencia potencial sobre los niveles de material particulado atmosférico.

- Capítulo 5. Campañas de verano e invierno:

Se exponen los niveles y la composición de  $PM_{10}$  durante las campañas de verano e invierno, lo cual sirve como base para la elección de las estaciones de muestreo representativas de la calidad de aire de la zona.

- Capítulo 6. Niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>:

Se explican los niveles de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el periodo de estudio completo, mostrando su evolución y sus variaciones estacionales, semanales y diarias. Asimismo se describen los principales tipos de episodios de material particulado.
- Capítulo 7. Composición de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>:

Se muestra y analiza la composición de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, incluyendo los niveles de elementos traza.
- Capítulo 8. Contribución de fuentes:

Se analizan los resultados obtenidos sobre la contribución de fuentes a PM<sub>10</sub>, que consiste en la identificación de las fuentes de PM<sub>10</sub>, así como la cuantificación de su contribución a los niveles de PM<sub>10</sub> en aire ambiente. Asimismo se ha calculado la contribución de las distintas fuentes a los niveles de los componentes mayoritarios y de elementos traza.
- Capítulo 9. Emisión sectorial. Relación con la calidad de aire:

Se realiza un cálculo de la emisión de material particulado generada en el conjunto de instalaciones cerámicas así como de su evolución. Posteriormente se analiza la relación de dicha emisión con los niveles de calidad del aire de determinados contaminantes.
- Capítulo 10. Metas de calidad de aire y acciones correctoras:

Como última parte de resultados, se proponen unas acciones correctoras para reducir los niveles de determinados contaminantes en aire ambiente y se establecen unos índices de seguimiento que pueden ser utilizados para la evaluación de la calidad de aire en la zona de estudio en el futuro.

### **Bloque III. Conclusiones, futuras líneas de investigación y publicaciones**

- Capítulo 11. Conclusiones:

Se resumen las principales conclusiones a las que se ha llegado tras la realización del presente trabajo.
- Capítulo 12. Futuras líneas de investigación:

Se plantean las futuras líneas de investigación como continuación del presente trabajo.
- Capítulo 13. Publicaciones:

Se nombran las publicaciones generadas como consecuencia de la realización del presente trabajo.

## Capítulo 3

---

# METODOLOGÍA





### 3. METODOLOGÍA

---

#### 3.1. Elección de la fracción granulométrica de estudio: PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>

Las fracciones granulométricas de material particulado en suspensión cuya concentración másica permiten medir los equipos comerciales existentes actualmente en el mercado son PST, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1</sub> (además de otras fracciones intermedias en caso de utilizar impactadores o equipos similares). El amplio espectro granulométrico que presenta el material particulado atmosférico impide que se pueda muestrear un único tipo de partículas (emitido por una fuente determinada) con la instrumentación disponible, pues existen fuentes de emisión distintas que contribuyen a aumentar los niveles de una misma fracción granulométrica.

Las PST están sometidas a la influencia de todas las fuentes de material particulado (tanto naturales como antropogénicas) y material biogénico. Las partículas de más de 10 µm son básicamente de origen mineral, de modo que la diferencia más destacable de PM<sub>10</sub> respecto a PST es la reducción de la influencia de las partículas minerales, aunque éstas siguen estando presentes en mayor o menor medida en la fracción <10µm.

El PM<sub>2.5</sub> recoge todo el modo de partículas finas y tan sólo el inicio del modo de partículas gruesas, quedando reducida la influencia de las partículas primarias con respecto a las secundarias. Así, el PM<sub>2.5</sub> se ve afectado en menor medida que el PM<sub>10</sub> por fuentes naturales como las partículas minerales, el aerosol marino o los residuos biológicos, pero también quedan fuera de la medida las partículas primarias derivadas de la resuspensión producida por el tráfico o de la transformación por procesos físicos de materias primas naturales (cerámica, cemento, minería) y una importante fracción de nitratos secundarios antrópicos, pues se acumulan principalmente en la fracción gruesa (PM<sub>2.5-10</sub>) (Hidy, 1994; Alastuey et al., 2000; Querol et al., 2001a).

Con respecto al impacto sobre la salud, la Organización Mundial de la Salud recomienda el control tanto de PM<sub>2.5</sub> como de PM<sub>10</sub>, basándose en estudios que demuestran el impacto de ambos contaminantes en la salud (WHO, 2003), aunque reconoce que la relación causa-efecto de altas concentraciones de PM<sub>2.5</sub> es muy evidente.

Las características del área de estudio del presente trabajo determinantes a la hora de escoger el parámetro de estudio son:

- existencia de importantes aportes de materia mineral natural, los cuales pueden tener lugar mediante procesos de resuspensión local sobre suelos

con escasa cobertura vegetal o de transporte a larga distancia desde el Norte de África (Bergametti et al, 1989; Querol et al., 1998 a y b; Artíñano et al., 2001; Rodríguez et al., 2001).

- predominio de la actividad cerámica, con emisiones de partículas primarias principalmente en el rango superior a 10  $\mu\text{m}$ , aunque el transporte de los penachos de partículas y los procesos de sedimentación provocan una segregación granulométrica de éstas de manera que el mayor impacto en los registros de partículas en aire ambiente en zonas adyacentes se produce en el rango de 2.5 a 10  $\mu\text{m}$  (Alastuey et al., 2000; Querol et al., 2001a).

Teniendo en cuenta sólo la primera consideración se llegaría a la conclusión de que la fracción granulométrica idónea para controlar la contaminación antrópica por material particulado en la zona en cuestión es  $\text{PM}_{2.5}$ . Sin embargo, dado que parte de las emisiones de material particulado antrópico primario quedan fuera de esta fracción (Alastuey et al., 2000; Querol et al., 2001a), la opción más apropiada para controlar la calidad del aire en la zona de estudio es una combinación de los parámetros  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ , ya que ello permite un análisis más amplio de la contaminación por material particulado en la zona de estudio. Por otra parte, la legislación sobre calidad de aire regula el  $\text{PM}_{10}$ , aunque la Directiva 1999/30/CE propone también el control de los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  (capítulo 1, apartado 1.4.1), por lo que la infraestructura de medida actual de la *Conselleria de Territori i Habitatge* (utilizada para la realización del presente trabajo) se basa principalmente en  $\text{PM}_{10}$  y por tanto se dispone de un mayor número de datos de  $\text{PM}_{10}$  que de  $\text{PM}_{2.5}$ , como se explica posteriormente. Consecuentemente, el presente estudio se centra principalmente en la fracción  $\text{PM}_{10}$ , aunque se han interpretado también los datos disponibles de  $\text{PM}_{2.5}$ .

## **3.2. Estaciones de muestreo**

### **3.2.1. Elección de las estaciones**

En el momento de comienzo del presente trabajo (2002), la red de control de la calidad del aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana constaba de tres estaciones fijas en la zona de estudio:

- Onda-Colegio Público Monteblanco (en adelante Onda)
- Vila-real-Centro de Salud (en adelante Vila-real)
- L'Alcora-PM-Ayuntamiento (en adelante L'Alcora-PM)

Con el fin de comprobar la idoneidad de la situación de dichas estaciones en cuanto a representatividad espacial de las medidas, se seleccionaron siete estaciones adicionales para realizar campañas en dos situaciones meteorológicas contrastadas (verano-invierno) durante un periodo de tiempo determinado:

- Borriana-Ayuntamiento
- Borriana-Pozo del Camino de la Mar de Vila-real (sólo campaña de verano) (en adelante Borriana-pozo)
- Nules-Centro de Salud-Carretera Vall d'Uixó (en adelante Nules)
- Onda-Ciudad-Delegación Conselleria Agricultura (en adelante Onda-ciudad)
- Ribesalbes-Depuradora (en adelante Ribesalbes)
- Sant Joan de Moró-Ayuntamiento (en adelante Sant Joan de Moró)
- Vilafamés-Edificio Asociación Jubilados (en adelante Vilafamés)

Así, las estaciones seleccionadas (las tres estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana más las siete estaciones adicionales) cubren toda el área de estudio, que como se ha explicado en la introducción abarca los principales núcleos industriales cerámicos y otras zonas adyacentes que pueden verse afectadas por las emisiones de éstos.

Una vez realizadas las campañas, se evalúa la representatividad de las medidas de las estaciones fijas de la red de control de la calidad del aire de la Generalitat Valenciana (capítulo 5) y se decide añadir una estación a dicha red de control de calidad de aire (pasando a ser una estación fija):

- Borriana-residencia

Asimismo, en enero de 2004 se añadieron tres estaciones más a la red de control de la calidad del aire financiadas por una empresa eléctrica como requisito para su funcionamiento:

- Almassora-estación de depuración de aguas residuales (en adelante Almassora)
- Borriana-rural

- L'Alcora-polideportivo (en adelante L'Alcora)

Para la realización del presente estudio, se seleccionaron como estaciones de referencia tres estaciones de fondo regional-rural fuera del área de estudio pertenecientes a la red de control de la calidad del aire de la Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana:

- Coratxar
- Morella
- Sant Jordi

Estas estaciones están ubicadas en el norte de la provincia de Castellón, de modo que la dinámica atmosférica predominante es similar a la del área de estudio y por tanto es posible comparar los niveles de PM<sub>10</sub> y estimar los aportes antrópicos locales.

Las estaciones de muestreo utilizadas en el estudio, su situación, tipo y método de medida se presentan en la Tabla 3.1, Tabla 3.2 y Figura 3.1. Cabe destacar que todas las estaciones seleccionadas en la Tabla 3.1 presentan influencia industrial debido a la zona en que se encuentran, aunque sólo se han clasificado como industriales las más próximas a los focos de emisión.

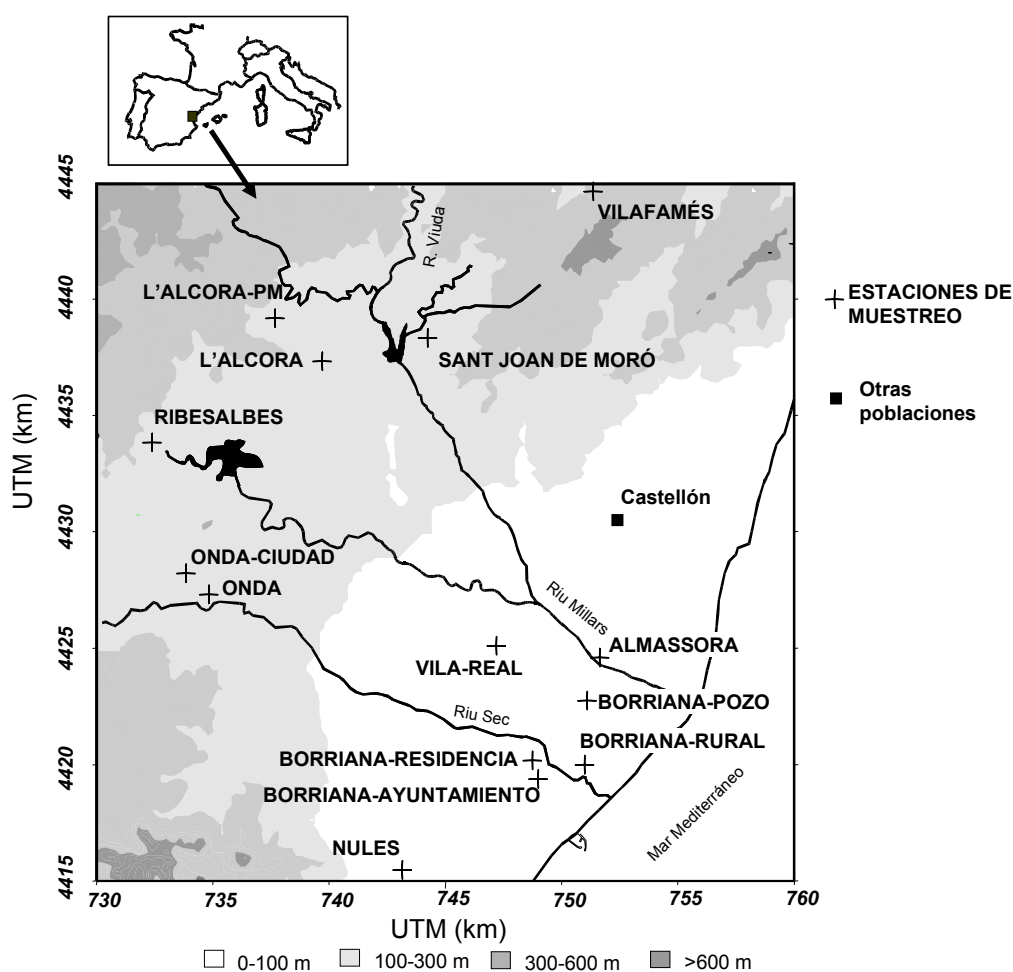


Figura 3.1. Ubicación de las estaciones de muestreo.

Tabla 3.1. Ubicación, tipo y método de medida de las estaciones de muestreo.

Estación	Coordenadas UTM (m)	Altitud (msnm)	Tipo de estación	Método de medida (Equipo)
Almassora	4425015, 748756	37	Rural	Atenuación beta
Borriana-ayto	4419883, 749468	38	Urbana	Gravimétrico (MCV CAV-PM1025)
Borriana-residencia	4419750, 749352	37	Urbana	Gravimétrico (Digitel DHA-80)
Borriana-pozo	4422796, 750993	18	Rural	Gravimétrico (MCV CAV-PM1025)
Borriana-rural	4422702, 751080	18	Rural	Atenuación beta
L'Alcora-PM	4439856, 737789	262	Urbana-industrial	Gravimétrico (Digitel DHA-80)
L'Alcora	4439720, 737612	260	Urbana-industrial	Atenuación beta
Nules	4415143, 742934	21	Suburbana-industrial	Gravimétrico (MCV - Digitel)
Onda-ciudad	4427634, 733523	188	Urbana	Gravimétrico (MCV CAV-PM1025)
Onda	4427345, 734946	159	Suburbana-rural con baja influencia industrial	Atenuación beta: PST Gravimétrico: PM <sub>10</sub> (Digitel DHA-80)
Ribesalbes	4433912, 732736	163	Suburbana-baja influencia industrial	Gravimétrico (MCV - Digitel)
Sant Joan de Moró	4438479, 744112	174	Urbana-industrial	Gravimétrico (MCV - Digitel)
Vilafamés	4444764, 751333	339	Urbana	Gravimétrico (MCV CAV-PM1025)
Vila-real	4425823, 746912	53	Urbana-industrial	Gravimétrico (Digitel DHA-80)

Tabla 3.2. Ubicación, tipo y método de medida de las estaciones de control de la calidad del aire utilizadas como referencia fuera del área de estudio.

Estación	Latitud	Longitud	Altitud (msnm)	Tipo de estación	Método de medida
Coratxar	40° 41' 30" N	00° 05' 05" E	1200	Fondo regional-rural	Atenuación beta
Morella	40° 38' 19" N	00° 00' 53" W	1153	Fondo regional-rural	Atenuación beta
Sant Jordi	40° 33' 17" N	00° 22' 22" E	181	Fondo regional-rural	Espectrómetro láser

### 3.2.2. Características de las estaciones

La estación de **Almassora** se sitúa a 6 km de la costa, fuera del núcleo urbano, en las inmediaciones de la depuradora de aguas residuales, junto al cauce del río Millars. Aunque inicialmente se ha clasificado como de fondo rural, su proximidad a

instalaciones industriales del sector cerámico hace que pueda clasificarse como una estación de fondo rural-industrial.

Borriana está situada a 3 km de la costa, en la desembocadura del Riu Sec o Anna. Las estaciones de **Borriana-ayuntamiento** y **Borriana-residencia** están situadas en la propia localidad, siendo así consideradas de fondo urbano. Las estaciones de **Borriana-pozo** y **Borriana-rural** están situadas a unos 3km de la población, siendo consideradas de fondo rural. No obstante, dada la proximidad a zonas con elevada densidad industrial, las cuatro estaciones tienen también influencia de la industria.

Onda se sitúa a 20 km de la costa y está sometida a efectos topográficos de cierta importancia. La estación de **Onda-ciudad** está situada dentro de la propia localidad, siendo considerada de fondo urbano. La estación de **Onda** está situada prácticamente fuera de la población, siendo así considerada de fondo suburbano-rural. A pesar de la proximidad de focos industriales cercanos, estas estaciones tienen baja influencia industrial debido a las condiciones meteorológicas (vientos dominantes) y orográficas de la zona, como se explica posteriormente.

La estación de **Nules** está situada a 6 km de la costa en las afueras de la localidad, relativamente cercana a focos industriales, de modo que se clasifica como estación de fondo suburbano-industrial.

Las dos estaciones de L'Alcora (**L'Alcora-PM** y **L'Alcora**) y la de **Vila-real** están situadas a 23km (las primeras) y 8 km (la última) de la costa, en plena zona de producción cerámica y dentro del núcleo urbano, siendo clasificadas como estaciones de fondo urbano-industrial.

Las estaciones de **Sant Joan de Moró** y **Vilafamés** están situadas en los núcleos urbanos de la respectivas localidades (ambas de pequeño tamaño), siendo clasificadas como estaciones de fondo urbano-industrial y urbano, respectivamente, debido a la proximidad de la estación de Sant Joan de Moró a focos industriales. Además, Sant Joan de Moró soportaba un tráfico importante de camiones por el interior de la población debido a la cercana zona minera de la arcilla de Moró hasta octubre de 2003, fecha en que se inauguró una circunvalación.

La estación de **Ribesalbes** está situada en las afueras de la población, en las instalaciones de la depuradora de aguas residuales, junto al cauce del río Millars. Dado el pequeño tamaño de la población, el aporte urbano a los niveles de material particulado atmosférico es muy bajo, siendo clasificada como estación de fondo suburbano con baja influencia industrial.

Finalmente, las estaciones de **Coratxar**, **Morella** y **Sant Jordi** están situadas en entornos rurales en el norte de la provincia de Castellón, alejadas de la zona cerámica y de grandes núcleos urbanos e industriales, siendo así estaciones de fondo regional-rural.

### 3.3. Equipamiento de medida y muestreo

Las estaciones de la red de control de calidad del aire de la Generalitat Valenciana (L'Alcora-PM, Vila-real, Onda y Borriana-residencia) disponen de captadores de alto volumen Digitel DHA-80 con cambio automático de filtro para la medida de  $PM_{10}$  (Figura 3.2). Dichos equipos cumplen con la norma EN12341 (CEN, 1999), en la que se fija el método de referencia (gravimétrico).



Figura 3.2. Estaciones de muestreo de L'Alcora-PM, Vila-real, Onda y Borriana-Residencia, equipadas con captadores de alto volumen Digitel DHA-80.

Los equipos gravimétricos disponen de un cabezal de corte ( $PM_{10}$ ) por el que penetra el aire por efecto de aspiración de una bomba. Dicho aire (ya libre de partículas de diámetro superior a  $10 \mu m$ ) atraviesa un filtro y es expulsado por el extremo opuesto del equipo, quedando las partículas del diámetro seleccionado retenidas sobre el filtro (Figura 3.3). Los equipos cuentan con un sensor para la medida del caudal de aspiración, así como de un contador del volumen total aspirado en un ciclo de muestreo. Tras la determinación gravimétrica de la masa recogida en el filtro y conocido el volumen de muestreo se determina la concentración media diaria de  $PM_{10}$  en el aire muestreado. Cabe destacar que el método de referencia permite realizar un posterior análisis químico completo del material muestreado si se utilizan filtros de material adecuado (como es la fibra de cuarzo).

En Onda existe un equipo adicional de atenuación beta para la medida de PST. El funcionamiento de este tipo de equipos se basa en la atenuación de la radiación

Beta al atravesar una muestra recogida sobre un filtro durante un tiempo determinado, generalmente de 15 minutos a una hora. Los filtros se encuentran montados sobre un rodillo que avanza una posición cada hora, de modo que las medidas se realizan de forma automática (Figura 3.4).

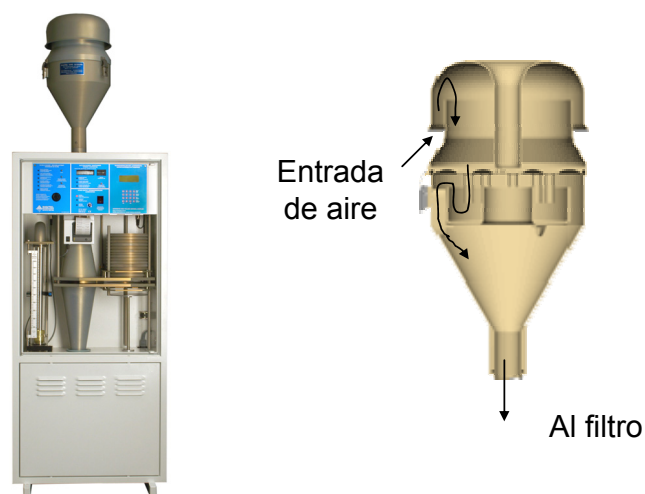


Figura 3.3. Captador de alto volumen Digitel DHA-80 para la determinación de  $PM_{10}$  por método gravimétrico. Cortesía de Digitel Elektronik AG.

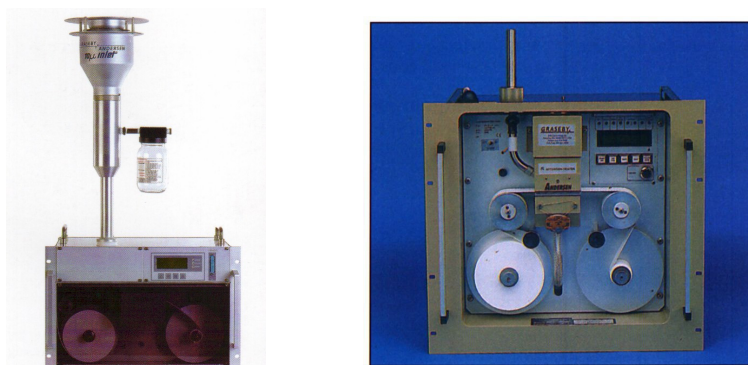


Figura 3.4. Equipo de medida de  $PM_{10}$  por atenuación beta (izquierda), detalle del equipo (derecha). Cortesía de Pacwill Environmental.

Para la realización de las campañas se instalaron captadores de alto volumen (equipos gravimétricos) con cabezal de corte para  $PM_{10}$  en cada una de las localizaciones seleccionadas. Se utilizaron equipos MCV con cabezal Digitel con cambio manual del filtro en las estaciones de Nules, Ribesalbes y Sant Joan de Moró y equipos MCV CAV- $PM_{10}25$  (Figura 3.5) en Borriana-Ayto, Borriana-pozo, Ondaciudad y Vilafamés.

Las estaciones añadidas posteriormente a la red de control (Almassora, Borriana-rural y L'Alcora) disponen de equipos automáticos de atenuación beta, que muestrean  $PM_{10}$ .

Las estaciones de fondo regional-rural seleccionadas disponen de equipos de atenuación beta (Coratxar y Morella) y espectrómetro láser (Sant Jordi). El parámetro



medido en Coratxar es PST y en Morella y Sant Jordi se mide  $PM_{10}$ . Los equipos de medida de  $PM_{10}$  por espectrometría láser consisten en la realización de medidas de la dispersión del haz de un láser generada por el paso de un caudal de aire conocido con partículas en suspensión. Las partículas penetran en el equipo y generan señales a diferentes longitudes de onda en función de su diámetro, que son registradas por el detector (Figura 3.6). El número de cuentas por cada fracción granulométrica es después convertido a masa por medio de un algoritmo y finalmente expresado en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_1$ .

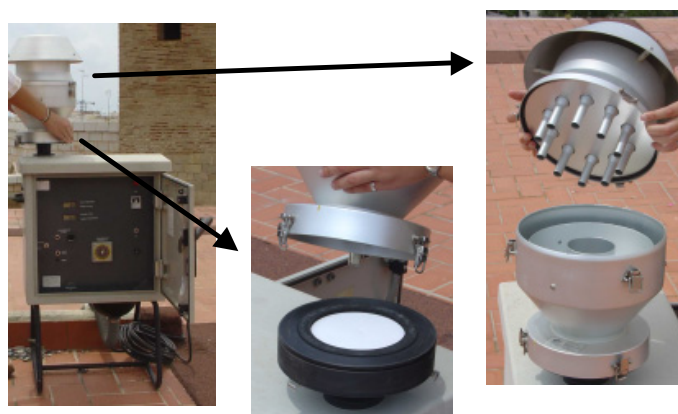


Figura 3.5. Captador de alto volumen MCV CAV-PM1025 para la determinación de  $PM_{10}$  por método gravimétrico.

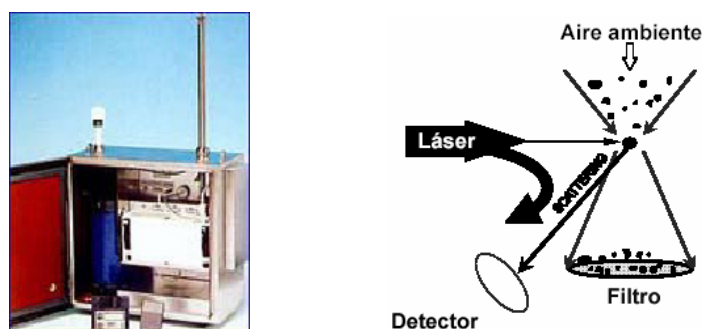


Figura 3.6. Espectrómetro láser GRIMM 1107 para la determinación varias fracciones granulométricas (izquierda), funcionamiento del espectrómetro láser (derecha).

Además, las estaciones de Onda, Borriana-rural, Coratxar, Morella y Sant Jordi disponen de cabinas meteorológicas que proporcionan datos de dirección y velocidad de viento. En la estación de L'Alcora, estuvo ubicada una unidad móvil de la Generalitat Valenciana entre abril y diciembre de 2002, proporcionando datos meteorológicos para este periodo de tiempo.

Las estaciones de Almassora, Burriana-rural, Coratxar, Grau, L'Alcora, Morella, Onda y Sant Jordi disponen de instrumentación automática para la medida de concentración de contaminantes gaseosos ( $SO_2$ ,  $NO$ - $NO_2$ - $NO_x$ ,  $O_3$  y  $CO$ ) por métodos convencionales (fluorescencia ultravioleta, quimiluminiscencia, fotometría ultravioleta e infrarrojos no dispersivo, respectivamente). Algunas estaciones no miden todos los gases: Almassora no mide  $NO_x$  ni  $O_3$ , Borriana-rural, L'Alcora, Onda y Sant Jordi no miden  $NO_x$  y Coratxar no mide  $CO$ .

### 3.4. Periodos de muestreo y disponibilidad de datos

#### 3.4.1. Campañas intensivas de caracterización de la zona: verano-invierno

Como se ha indicado en el capítulo 2, uno de los objetivos del presente trabajo consiste en la evaluación de la idoneidad de las estaciones fijas de la red de control de calidad de aire de la *Conselleria de Territori i Habitatge de la Generalitat Valenciana*, para lo cual se llevaron a cabo dos campañas intensivas de muestreo: campaña de verano y campaña de invierno, cuyos resultados se presentan en el capítulo 5.

La **campaña de verano** consistió en un muestreo diario entre el 15 y el 28 de julio de 2002 en las estaciones adicionales seleccionadas para la campaña. Del total de muestras recogidas, se seleccionaron muestras alternas para realizar el análisis químico completo, coincidiendo los días en todas las estaciones. El muestreo se realizó en periodos de 24 horas entre las 18h y las 18h del día siguiente aproximadamente. En las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la Generalitat Valenciana, el muestreo se llevó a cabo durante todo el mes de julio, seleccionando algunas muestras aleatoriamente para su análisis químico. El muestreo se realizó en periodos de 24 horas entre las 0h y las 24h (Tabla 3.3). En global se dispone de 181 muestras de PM<sub>10</sub>, de las que se analizaron 72 (40%) (Tabla 3.4).

**Tabla 3.3. Periodo de muestreo y disponibilidad de datos en la campaña de verano (julio de 2002).** Blanco: sin muestreo o muestra no válida; gris: muestreo de PM<sub>10</sub>; negro: muestreo y análisis químico de PM<sub>10</sub>.

	Julio 2002																														
	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado	domingo	lunes	Martes	miércoles	jueves	viernes	Sábado	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado	domingo	lunes	martes	miércoles
Estación / Día	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Borriana-ayto																															
Borriana-pozo																															
L'Alcora-PM																															
Nules																															
Onda-ciudad																															
Onda																															
Ribesalbes																															
S. Joan de Moró																															
Vilafamés																															
Vila-real																															

Tabla 3.4. Número de muestras de PM<sub>10</sub> totales y analizadas en la campaña de verano de 2002.

Estación	n <sub>muestreado</sub>			n <sub>análisis químico</sub>			n <sub>análisis químico</sub> /n <sub>muestreado</sub> (%)
	l-v*	s-d*	total	l-v*	s-d*	total	
Borriana-ayto	10	4	14	5	2	7	50
Borriana-pozo	10	4	14	5	2	7	50
L'Alcora-PM	22	8	30	9	1	10	33
Nules	10	4	14	5	2	7	50
Onda-ciudad	10	4	14	5	2	7	50
Onda	20	6	26	7	0	7	27
Ribesalbes	10	4	14	5	2	7	50
S.Joan Moró	10	4	14	5	2	5	36
Vilafamés	10	4	14	5	2	7	50
Vila-real	19	8	27	7	1	8	30
Total			181			72	40

\*l-v: lunes a viernes, s-d: sábado y domingo

Para la evaluación de los niveles de PM<sub>10</sub> se toman los datos entre el 15 y el 28 de julio de 2002. Para la evaluación de la composición química de PM<sub>10</sub> se toman los datos de todo el mes de julio de 2002 de L'Alcora-PM, Onda y Vila-real, debido a la baja disponibilidad durante el periodo de campaña.

La **campaña de invierno** tuvo lugar en dos periodos, con el fin de muestrear en condiciones meteorológicas típicamente invernales. Así, el muestreo se llevó a cabo en días alternos entre el 10 y el 16 de diciembre de 2002 (primer periodo) y en días aleatorios entre el 8 de enero y el 7 de febrero de 2003 (segundo periodo) en las estaciones adicionales seleccionadas para la campaña. Del total de muestras recogidas, se seleccionaron aproximadamente la mitad para realizar el análisis químico completo, coincidiendo la mayoría de los días en todas las estaciones. El muestreo se realizó en periodos de 24 horas entre las 10h y las 10h del día siguiente aproximadamente. En las estaciones de la red de control de la calidad del aire de la *Generalitat Valenciana*, el muestreo se llevó a cabo diariamente durante los dos periodos de campaña (en L'Alcora-PM hay varios días sin muestreo por fallos en el equipo). Se seleccionaron algunas muestras aleatoriamente para su análisis químico. El muestreo se realizó en periodos de 24 horas entre las 0h y las 24h de cada día (Tabla 3.5). En global se dispone de 196 muestras de PM<sub>10</sub>, de las que se analizaron 97 (50%) (Tabla 3.6).

Tabla 3.5. Periodos de muestreo y disponibilidad de datos en la campaña de invierno (diciembre 2002-febrero 2003). Blanco: sin muestreo; gris: muestreo de PM<sub>10</sub>; negro: análisis químico.

Estación / Día	Primer periodo								Segundo periodo																						
	Diciembre 2002								Enero 2003										Febrero 2003												
	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado	domingo	lunes	martes	miércoles	jueves	viernes	sábado				
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	1	2	3	4	5	6	7	8
Borriana-ayto																															
L'Alcora-PM																															
Nules																															
Onda-ciudad																															
Onda																															
Ribesalbes																															
S.Joan Moró																															
Vilafamés																															
Vila-real																															

Tabla 3.6. Número de muestras de PM<sub>10</sub> totales y analizadas en la campaña de invierno 2002-2003.

Estación	n <sub>muestreado</sub>			n <sub>análisis químico</sub>			n <sub>análisis químico</sub> /n <sub>muestreado</sub> (%)
	l-v*	s-d*	total	l-v*	s-d*	total	
Borriana-ayto	14	1	15	9	1	10	67
L'Alcora-PM	23	7	30	9	3	12	40
Nules	14	1	15	9	1	10	67
Onda-ciudad	14	1	15	9	1	10	67
Onda	30	11	41	10	4	14	34
Ribesalbes	12	1	13	8	1	9	69
S.Joan Moró	12	1	13	8	1	9	69
Vilafamés	12	1	13	8	1	9	69
Vila-real	30	11	41	11	3	14	34
<b>Total</b>			<b>196</b>			<b>97</b>	<b>49</b>

\*l-v: lunes a viernes, s-d: sábado y domingo

### 3.4.2. Periodo de estudio en continuo

La Tabla 3.7 muestra el periodo de muestreo en continuo de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , indicando también el periodo para el que se realizó análisis químico de las muestras.

En las estaciones de Vila-real, L'Alcora-PM y Onda se muestreó diariamente  $PM_{10}$  por el método gravimétrico desde abril de 2002 hasta diciembre de 2005. En Onda se suspendió el muestreo entre agosto de 2004 y marzo de 2005 por avería del equipo. La estación de Borriana-Residencia se puso en marcha en junio de 2004 funcionando diariamente para el muestreo de  $PM_{10}$  hasta diciembre de 2005. De todas las muestras de  $PM_{10}$  recogidas, se seleccionaron entre 2 y 3 muestras por semana (incluyendo fines de semana) para realizar el análisis químico completo.

El muestreo de  $PM_{2.5}$  comenzó en L'Alcora-PM y Onda en 2003, realizándose en un principio de manera aleatoria 6 días consecutivos cada cierto periodo de tiempo. A partir de 2004 se realizó de manera sistemática 6 días consecutivos cada dos meses y en 2005 se hizo 6 días consecutivos con periodicidad mensual. En Vila-real sólo se muestreó  $PM_{2.5}$  de manera sistemática durante 2005. Se realizó además el análisis químico completo de un número reducido de muestras de  $PM_{2.5}$  correspondientes a julio y agosto de 2005.

Tabla 3.7. Calendario de muestreo.

		<span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black;"></span> Muestreo de PM <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: #333333; border: 1px solid black;"></span> Análisis químico				n muestras		equipos
		2002	2003	2004	2005	totales	analizadas	
Vila-real	$PM_{10}$					1062	318	Digitel Alto Volumen
	$PM_{2.5}$					70	5	
L'Alcora-PM	$PM_{10}$					1115	327	Digitel Alto Volumen
	$PM_{2.5}$					129	6	
Onda	$PM_{10}$					940	270	Digitel Alto Volumen
	$PM_{2.5}$					114	4	
Borriana - Residencia	$PM_{10}$					432	147	Digitel Alto Volumen
Almassora	$PM_{10}$					687	-	Atenuación $\beta$
	$PM_{2.5}$					680	-	
Borriana-rural	$PM_{10}$					713	-	Atenuación $\beta$
	$PM_{2.5}$					700	-	
L'Alcora	$PM_{10}$					659	-	Atenuación $\beta$

Además, en Onda se muestreó diariamente PST desde junio de 1996 mediante un equipo de atenuación beta, de modo que se dispone de datos simultáneos de PST y  $PM_{10}$  durante todo el periodo de medida de  $PM_{10}$ , pudiendo calcular el ratio medio  $PST/PM_{10}$ . Adicionalmente, se dispone de datos de  $PM_{10}$  entre junio y octubre de 1999 de Rodríguez (2002). Así, se ha reconstruido la serie de  $PM_{10}$  desde junio de 1996 hasta diciembre de 2005 tomando los datos de  $PM_{10}$  cuando éstos están disponibles y calculando el  $PM_{10}$  para el resto del periodo a partir del ratio  $PST/PM_{10}$  y de los datos de PST.

Las estaciones de Almassora, Borriana-rural y L'Alcora, pertenecientes a la red de calidad del aire de la *Generalitat Valenciana*, funcionaron continuamente desde enero de 2004 a diciembre de 2005, midiendo los niveles de  $PM_{10}$  con equipos de atenuación beta. Además, en las estaciones de Almassora y Borriana-rural se midió también  $PM_{2.5}$ . No obstante los datos correspondientes a la estación de L'Alcora se han utilizado sólo para la interpretación de la variación horaria de los niveles de  $PM_{10}$ .

En la estación del Ayuntamiento de Borriana se realizó un muestreo de  $PM_{10}$  con un captador de alto volumen desde febrero de 2003 a julio de 2004 y se realizó análisis químico de las muestras recogidas. No obstante, en este trabajo, de los resultados obtenidos en esta estación, sólo se presentan los niveles de elementos traza, como se explica con detalle en el capítulo 7.

### **3.4.3. Campañas de muestreo adicionales**

Además del plan de muestreo que se ha descrito, se realizó un muestreo de  $PM_{10}$  adicional en las estaciones de Almassora y Borriana-rural entre el 6 de junio y el 5 de julio de 2005. Dicha campaña adicional se realizó con el fin de identificar posibles fuentes locales cercanas a Borriana, ya que como se explica en el bloque de resultados, en esta localidad se registran niveles de algunos elementos muy elevados en comparación con los registrados en el resto de estaciones.

Para el muestreo de  $PM_{10}$  se utilizaron captadores de alto volumen Digitel con cambio de filtro secuencial, determinando posteriormente el  $PM_{10}$  mediante gravimetría. El muestreo se llevó a cabo diariamente en periodos entre las 0 y las 24h. Asimismo se realizó el análisis químico de la mitad de las muestras recogidas (correspondientes a días alternos), mediante el mismo procedimiento descrito para el resto de muestreo del presente trabajo (apartado 3.7).

### 3.5. Datos meteorológicos

Para apoyar algunas de las interpretaciones ambientales, se ha realizado un tratamiento de algunos datos meteorológicos, así se han utilizado los datos horarios de velocidad y dirección del viento de varias estaciones que disponen de cabina meteorológica:

- Borriana-rural
- Onda
- Grau, estación perteneciente a la Generalitat Valenciana, situada entre la localidad de Castellón y la costa
- L'Alcora-móvil, estación móvil perteneciente a la Generalitat Valenciana situada en la localidad de L'Alcora entre abril y diciembre de 2002
- Coratxar
- Morella
- Sant Jordi

A partir de los datos disponibles en cada estación, se han elaborado:

- Rosas de viento de frecuencia direccional y velocidad media para: a) noviembre-enero, b) junio-agosto entre las 9h y las 19h, c) junio-agosto entre las 20h y las 7h. Para su elaboración se han considerado como calmas las velocidades de viento inferiores a 1 m/s.
- Gráficas anuales con los ciclos diarios de cada mes, en las que se representa el día "típico" de cada mes (de 0h a 24h). El día "típico" resulta de promediar todos los datos del mes correspondientes a cada hora del día. Los promedios se han calculado utilizando la media vectorial.

### 3.6. Determinación gravimétrica de la concentración de PM

#### 3.6.1. Tratamiento de los filtros y determinación de PM

En el presente trabajo, en las estaciones con equipos gravimétricos, la concentración de PM<sub>10</sub> se determinó mediante diferencia de pesadas utilizando filtros de fibra de cuarzo QFA Schleicher & Shuell. Los filtros 'blancos' fueron acondicionados y pesados previamente a su utilización y posteriormente los filtros 'cargados' se acondicionaron y pesaron de nuevo.

Los filtros blancos son introducidos en una estufa a 200°C para facilitar la estabilización de las pesadas posteriores. A continuación, son acondicionados durante 48 horas en un desecador a 20°C y 50% de humedad. Tras este periodo de tiempo, se determina su masa por gravimetría realizando dos pesadas.

Tras el muestreo, se determina la masa del filtro 'cargado' (una sola pesada). Posteriormente el filtro es acondicionado durante 48 horas en un desecador a 20°C y 50% de humedad. Transcurrido este periodo de tiempo, se determina la masa del filtro 'cargado' realizando dos pesadas, comprobando que es inferior a la determinada antes del acondicionamiento y por tanto asegurando que el filtro ha perdido la humedad que tenía en exceso.

La diferencia entre la masa del filtro 'cargado' y la masa del filtro 'blanco' corresponde a la masa de material particulado recogido sobre el filtro. Así, dividiendo por el volumen de muestreo se obtiene la concentración de material particulado en aire ambiente.

El procedimiento utilizado cumple las especificaciones descritas en la norma UNE 12341, indicada por la Directiva 1999/30/CE.

#### 3.6.2. Cálculo de incertidumbres

Dada la gran cantidad de datos que se procesan en el presente trabajo, se ha realizado un cálculo general para determinar la incertidumbre media asociada a las determinaciones de concentración de PM mediante el método gravimétrico, que se considera válida para todos los datos de concentración de PM obtenidos mediante el método gravimétrico presentados en este estudio.

La determinación de la incertidumbre se ha realizado por el método de las derivadas parciales. Así, a partir de la ecuación de determinación de la concentración [3.1], se ha obtenido la ecuación [3.2], utilizada para el cálculo de la incertidumbre:

$$C = (m_f - m_i) / V \quad [3.1]$$

$$E_C = 1/V \cdot E_{mf} + 1/V \cdot E_{mi} + (m_f - m_i) / V^2 \cdot E_V \quad [3.2]$$



donde

$C$  es la concentración de PM en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$m_f$  es la masa final del filtro (filtro muestreado) en  $\mu\text{g}$

$m_i$  es la masa inicial del filtro (filtro blanco) en  $\mu\text{g}$

$V$  es el volumen de muestreo en  $\text{m}^3$

$E_C$  es la incertidumbre de la concentración de PM en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$E_{mf}$  es la incertidumbre de la masa del filtro final en  $\mu\text{g}$

$E_{mi}$  es la incertidumbre de la masa del filtro final en  $\mu\text{g}$

$E_V$  es la incertidumbre del volumen de muestreo en  $\text{m}^3$

Como incertidumbre del volumen muestreado se tomó la incertidumbre teórica, correspondiente a la precisión de lectura del volumen total muestreado de algunos captadores, así  $E_V = 1 \text{ m}^3$ .

Para la determinación de la incertidumbre de la masa del filtro, se hizo un experimento con el fin de determinar la incertidumbre asociada al método y compararla con la incertidumbre teórica (según las especificaciones técnicas de la balanza empleada) para tomar el caso más desfavorable. Para ello, se realizaron varias determinaciones gravimétricas de la masa de diez filtros muestreados, de modo que se escogieron diez muestras que se mantuvieron en un desecador a  $20^\circ\text{C}$  y 50% de humedad durante un periodo de tiempo superior a 48 horas y se pesaron de forma periódica. Se realizó la media y la desviación estándar de la masa de cada uno de los filtros (Tabla 3.8). Todas las desviaciones estándar fueron superiores a la incertidumbre teórica de la balanza, por lo que se tomó la desviación estándar como incertidumbre de la masa del filtro ( $E_{mf}$ ). Dicha incertidumbre se consideró igual para la masa del filtro 'blanco' y del filtro 'cargado' ( $E_{mi} = E_{mf}$ ).

Con estos datos y a partir de la ecuación [3.2] se calcularon las incertidumbres de las diez concentraciones de PM determinadas con los diez filtros muestreados (Tabla 3.9). La media de estas incertidumbres ( $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se considera representativa de la incertidumbre obtenida con el método de muestreo utilizado. Por tanto, se asume que los datos de PM obtenidos en el presente trabajo tienen una incertidumbre de  **$1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$** . Alternativamente, también se puede considerar que la incertidumbre depende de la concentración, por lo que se puede asumir que la incertidumbre de los datos de PM obtenidos en el presente trabajo es de un **2.6%** (media de las diez incertidumbres calculadas expresadas en porcentaje).

**Tabla 3.8. Determinaciones gravimétricas de la masa de diez filtros para la determinación de la incertidumbre.  $m_i$ : masa del filtro blanco;  $m_f$ : masa del filtro ‘cargado’.**

Filtro nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
masa filtro (g)										
$m_i$	1.5781	1.5209	1.5499	1.5785	1.5848	1.5737	1.5842	1.5579	1.5741	1.5826
$m_{f1}$	1.6088	1.5411	1.5972	1.6128	1.6247	1.6119	1.6240	1.5843	1.6183	1.6096
$m_{f2}$	1.6086	1.5412	1.5967	1.6130	1.6247	1.6121	1.6242	1.5844	1.6182	1.6095
$m_{f3}$	1.6084	1.5411	1.5970	1.6131	1.6248	1.6121	1.6239	1.5843	1.6181	1.6093
$m_{f4}$	1.6082	1.5409	1.5968	1.6126	1.6243	1.6117	1.6243	1.5838	1.6178	1.6094
$m_{f5}$	1.6077	1.5405	1.5968	1.6126	1.6242	1.6117	1.6238	1.5839	1.6165	1.6092
$m_{f6}$	1.6077	1.5408	1.5960	1.6126	1.6240	1.6117	1.6236	1.5839	1.6170	1.6094
$m_{f7}$	1.6079	1.5404	1.5962	1.6121	1.6239	1.6109	1.6230	1.5839	1.6166	1.6090
$m_{f8}$	1.6074	1.5408	1.5962	1.6118	1.6237	1.6115	1.6237	1.5841	1.6170	1.6087
$m_f$ promedio (g)	1.6081	1.5409	1.5966	1.6126	1.6243	1.6117	1.6238	1.5841	1.6174	1.6093
desviación estándar (g)	0.0005	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0002	0.0007	0.0003

**Tabla 3.9. Determinaciones de la incertidumbre de la concentración de PM de diez filtros muestreados.**

Filtro nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V (m <sup>3</sup> )	730	615	769	729	728	726	731	731	730	731
$E_V$ (m <sup>3</sup> )	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$m_i$ (g)	1.5781	1.5209	1.5499	1.5785	1.5848	1.5737	1.5842	1.5579	1.5741	1.5826
$m_f$ (g) promedio	1.6081	1.5409	1.5966	1.6126	1.6243	1.6117	1.6238	1.5841	1.6174	1.6093
desviación estándar: $E_{mf}$ (g)	0.0005	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0002	0.0007	0.0003
C (µg/m <sup>3</sup> )	41.1	32.4	60.7	46.7	54.2	52.3	54.2	35.8	59.4	36.5
$E_C$ (µg/m <sup>3</sup> )	1.4	1.0	1.2	1.3	1.2	1.1	1.2	0.7	2.1	0.9
$E_C$ (%)	3.4	3.0	2.0	2.7	2.2	2.2	2.2	1.9	3.6	2.3

### 3.7. Caracterización química del material particulado

#### 3.7.1. Tratamiento de los filtros y determinación de la composición química

Los filtros seleccionados para la caracterización química son divididos en varias partes para realizar el análisis completo. Así, la mitad del filtro es digerido en medio ácido, un cuarto de filtro es sometido a un lixiviado y una fracción del filtro restante es utilizada para analizar el carbono total.

El mismo proceso se realiza para filtros blancos, cuyos contenidos en los elementos o compuestos analizados se restan de las concentraciones obtenidas de las muestras.

Para asegurar la calidad de los resultados analíticos, además de realizar digestiones de los filtros blancos y de los filtros con muestra, se realizan digestiones ácidas de filtros blancos con adición de materiales de referencia certificados (NIST1633b).

##### a) Digestión ácida

La digestión ácida se lleva a término por el siguiente procedimiento:

- La mitad de cada filtro se introduce en una bomba de teflón PFA (*perfluoralkoxy*) de 60 mL (75 psi) junto con 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> y 5 mL de HF. Se cierra la bomba y se somete a 90°C durante un mínimo de 8 horas en una estufa convencional de laboratorio. Una vez transcurrido este tiempo, se saca la bomba de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se abre la bomba y, tras añadir 2.5 mL de HClO<sub>4</sub>, se lleva a evaporación total sobre una placa a 200°C.
- Una vez obtenido un residuo seco, éste se disuelve por adición de 2.5 mL de HNO<sub>3</sub>, se añade agua bi-distilada (grado MilliQ) y se enrasa a 50 mL en un matraz aforado para obtener soluciones finales del 5% HNO<sub>3</sub>.
- Se centrifugan las soluciones obtenidas eliminando las posibles partículas no disueltas, obteniendo las soluciones que son posteriormente analizadas.

Las concentraciones de los elementos de interés en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros se analizaron mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) para el análisis de elementos mayoritarios (Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, Ti, P, S, entre otros) y mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) para el análisis de elementos traza (Li, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Hf, Tl, Pb, Bi, Th, U, entre otros). Algunos elementos se analizaron por los dos métodos con el fin de validar los resultados obtenidos. Dichos análisis se realizaron en el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC.

##### b) Lixiviado

El lixiviado de un cuarto de filtro se realizó con 30 mL de agua bi-distilada (grado MilliQ) en baño ultrasónico y posteriormente se sometió a 60°C durante un

mínimo de 4 horas en una estufa convencional de laboratorio. En la solución obtenida se determinaron las fases solubles mediante Cromatografía Iónica ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) y mediante un electrodo selectivo ( $\text{NH}_4^+$ ). Dichos análisis se realizaron en el Departamento de Ciencias Experimentales de la Universitat Jaume I de Castellón, en la Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) y en el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC.

c) **Determinación del contenido en carbono total ( $C_{\text{total}}$ )**

La determinación del contenido en carbono total se realizó mediante un analizador elemental a partir de secciones de una pulgada de diámetro. Dichos análisis se realizaron en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

d) **Determinaciones indirectas**

Además de estas determinaciones directas, se determina indirectamente:

- $\text{SiO}_2$  a partir de ecuaciones experimentales de la bibliografía (Dulac et al., 1992; Molinaroli et al., 1993) y ecuaciones obtenidas en trabajos anteriores realizados por el grupo de investigación utilizando filtros de nitrato de celulosa:  $\text{SiO}_2 = 3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .
- $\text{CO}_3^{2-}$  según relación estequiométrica:  $\text{CO}_3^{2-} = 1.5 \cdot \text{Ca} + 2.5 \cdot \text{Mg}$
- OM+EC (materia orgánica + carbono elemental) sustrayendo el carbono mineral (presente en los carbonatos) del carbono total y multiplicando por un factor para estimar la masa del hidrógeno y oxígeno de la materia orgánica (Eatough et al., 1996; Putaud et al., 2000; Turpin et al., 2000):  $\text{OM+EC} = 1.2 \cdot (C_{\text{total}} - 0.2 \cdot \text{CO}_3^{2-})$ .

La relación de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  se confirma para las arcillas rojas (ratio medio 2.7) y blancas (ratio medio 2.8) predominantes en la zona de estudio, así como la relación  $\text{CO}_3^{2-}:\text{Ca}:\text{Mg}$  (Barba et al., 2002).

### 3.7.2. Cálculo de incertidumbres

Dada la gran cantidad de datos que se procesan en el presente trabajo, no se ha calculado la incertidumbre para cada uno de ellos, sino que para cada uno de los distintos elementos y compuestos analizados la incertidumbre se ha expresado en una ecuación como una función de la concentración en aire ambiente del elemento o compuesto en cuestión.

Para el cálculo de los coeficientes de dicha ecuación se han considerado algunos parámetros como promedio de todas las muestras, tal como se indica a continuación.

Las ecuaciones para el cálculo de incertidumbres con los coeficientes calculados se consideran válidas para todos los datos del presente trabajo. No obstante cabe destacar que pueden no ser aplicables para concentraciones de otro orden de magnitud distinto del que aparece en el presente estudio, siendo necesario el cálculo de incertidumbres específico en caso de tratarse de otra serie de datos.

El cálculo de incertidumbres se ha realizado por el método de las derivadas parciales. Así, a partir de la ecuación de determinación de la concentración de cada especie, se ha obtenido la ecuación utilizada para el cálculo de las incertidumbres.

- Concentración de especies calculada mediante ICP-AES e ICP-MS en el líquido de digestión de las muestras

En el caso de las concentraciones de las especies analizadas mediante **ICP-AES e ICP-MS**, la ecuación a utilizar para el cálculo de la concentración es [3.3]:

$$C = (c \cdot V_{\text{matraz}} - c_{\text{blk}} \cdot V_{\text{blk}}) \cdot 2 / V_{\text{total}} \quad [3.3]$$

donde

C es la concentración de la especie química en aire ambiente (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las especies mayoritarias y  $\text{ng}/\text{m}^3$  para los elementos traza)

c es la concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado (en  $\text{mg}/\text{L}$  para las especies mayoritarias y  $\mu\text{g}/\text{L}$  para los elementos traza)

$V_{\text{matraz}}$  es el volumen de líquido de digestión del filtro muestreado (en mL)

$c_{\text{blk}}$  es la concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro blanco (en  $\text{mg}/\text{L}$  para las especies mayoritarias y  $\mu\text{g}/\text{L}$  para los elementos traza)

$V_{\text{blk}}$  es el volumen de líquido de digestión del filtro blanco (mL)

$V_{\text{total}}$  es el volumen de aire muestreado ( $\text{m}^3$ )

La incertidumbre de la concentración de cada especie ( $E_C$ ) se expresa en función de su concentración en aire ambiente. Para ello, en primer lugar se expresa la  $E_C$  en función de las derivadas parciales a partir de la ecuación [3.3], resultando la ecuación [3.4]. Posteriormente, del desarrollo de la ecuación [3.4], se obtiene la ecuación [3.5]. Finalmente, en la ecuación [3.5] se sustituyen las variables  $V_{\text{matraz}}$ ,  $V_{\text{total}}$ ,  $E_{V_{\text{matraz}}}$ ,  $V_{\text{blk}}$ ,  $E_{c_{\text{blk}}}$ ,  $c_{\text{blk}}$ ,  $E_{V_{\text{blk}}}$  y  $E_{V_{\text{total}}}$  por su valor medio para todas las muestras, de modo que la única variable que queda es c. Dicha c se expresa en función de C, según la ecuación [3.6], de modo que finalmente la incertidumbre de una especie se puede expresar en función de su concentración en aire ambiente mediante la ecuación [3.7]. Los coeficientes A y B de la ecuación [3.7] se presentan en la Tabla 3.10 para las especies mayoritarias y en la Tabla 3.11 para los elementos traza.

$$E_C = \left| \frac{\partial C}{\partial c} \right| \cdot E_c + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{\text{matraz}}} \right| \cdot E_{V_{\text{matraz}}} + \left| \frac{\partial C}{\partial c_{\text{blk}}} \right| \cdot E_{c_{\text{blk}}} + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{\text{blk}}} \right| \cdot E_{V_{\text{blk}}} + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{\text{total}}} \right| \cdot E_{V_{\text{total}}} \quad [3.4]$$

$$E_C = \frac{2 \cdot V_{\text{matraz}}}{V_{\text{total}}} \cdot E_c + \frac{2 \cdot c}{V_{\text{total}}} \cdot E_{V_{\text{matraz}}} + \frac{2 \cdot V_{\text{blk}}}{V_{\text{total}}} \cdot E_{c_{\text{blk}}} + \frac{2 \cdot c_{\text{blk}}}{V_{\text{total}}} \cdot E_{V_{\text{blk}}} + \frac{(c \cdot V_{\text{matraz}} - c_{\text{blk}} \cdot V_{\text{blk}}) \cdot 2}{(V_{\text{total}})^2} \cdot E_{V_{\text{total}}} \quad [3.5]$$

$$c = V_{\text{total}} \cdot C / (2 \cdot V_{\text{matraz}}) + c_{\text{blk}} \quad [3.6]$$

$$E_C = A+B \cdot C \quad [3.7]$$

donde

$E_C$  es la incertidumbre de la concentración de la especie química en aire ambiente (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las especies mayoritarias y  $\text{ng}/\text{m}^3$  para los elementos traza)

$E_c$  es la incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado (en  $\text{mg}/\text{L}$  para las especies mayoritarias y  $\mu\text{g}/\text{L}$  para los elementos traza)

$E_{V_{\text{matraz}}}$  es la incertidumbre del volumen de líquido de digestión del filtro muestreado (en mL)

$E_{c_{\text{blk}}}$  es la incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro blanco (en  $\text{mg}/\text{L}$  para las especies mayoritarias y  $\mu\text{g}/\text{L}$  para los elementos traza)

$E_{V_{\text{blk}}}$  es la incertidumbre del volumen de líquido de digestión del filtro blanco (en mL)

$E_{V_{\text{total}}}$  es la incertidumbre del volumen de aire muestreado (en  $\text{m}^3$ )

A es un coeficiente que depende del elemento o compuesto considerado (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para los compuestos mayoritarios y en  $\text{ng}/\text{m}^3$  para los elementos traza)

B es un coeficiente que depende del elemento o compuesto considerado (es adimensional)

A continuación se detalla cómo se han calculado los parámetros medios utilizados para resolver la ecuación [3.5] para cada una de las especies analizadas:

- **c (concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado** en  $\text{mg}/\text{L}$  para las especies mayoritarias y  $\mu\text{g}/\text{L}$  para los elementos traza): se ha expresado en función de la concentración en aire ambiente según la ecuación [3.6].

- **$V_{\text{matraz}}$  (volumen de líquido de digestión del filtro muestreado** en mL): es igual para todas las muestras analizadas con un valor de 50 mL.

- **$c_{\text{blk}}$  (concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro blanco** en  $\text{mg}/\text{L}$  para las especies mayoritarias y  $\mu\text{g}/\text{L}$  para los elementos traza): se ha calculado la concentración media de la especie química en cuestión en todos los filtros blancos analizados.

- **$V_{\text{blk}}$  (volumen de líquido de digestión del filtro blanco** en mL): es igual para todos los filtros blancos analizados con un valor de 50 mL.

-  $V_{total}$  (**volumen de aire muestreado** en  $m^3$ ): se ha realizado la media de los volúmenes muestreados ( $730 m^3$ ).

-  $E_c$  (**incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro muestreado** en mg/L para las especies mayoritarias y  $\mu g/L$  para los elementos traza): se ha calculado a partir de los resultados del material de referencia analizado en cada tanda de filtros. Como se ha indicado anteriormente, en cada tanda de filtros se analizó un filtro blanco al que se le añade entre 1 y 5 mg de un material de referencia certificado NIST 1633b (ceniza volante). Se ha realizado el promedio de las concentraciones de la especie química en cuestión obtenidas para el material de referencia en todas las tandas y se ha calculado su error cuadrático medio (media de las diferencias de cada concentración con respecto al promedio). Dicho error se ha expresado después en tanto por cien con respecto al promedio de todas las concentraciones medidas en el material de referencia de la especie química en cuestión. Posteriormente, para cada muestra  $E_c$  se expresa en función de la concentración  $c$  y del error en tanto por cien calculado como se ha expresado. No se ha calculado la incertidumbre por diferencia entre la concentración obtenida y la concentración certificada para el material de referencia de cada especie química por no disponer de la concentración certificada en el material de referencia para todas las especies químicas; no obstante, se ha realizado el cálculo para las especies para las que sí se dispone de concentración certificada, comprobando que la incertidumbre calculada de este modo no difiere mucho de la calculada en el modo descrito en el presente trabajo.

-  $E_{Vmatraz}$  (**incertidumbre del volumen de líquido de digestión del filtro muestreado** en mL): se considera constante e igual a 0.1 mL, según las especificaciones técnicas de los matraces utilizados.

-  $E_{cblk}$  (**incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro blanco** en mg/L para las especies mayoritarias y  $\mu g/L$  para los elementos traza): se ha calculado a partir de las concentraciones de la especie química en cuestión en todos los filtros blancos analizados. La incertidumbre se considera igual al error cuadrático medio, calculado como la media de las diferencias de concentración de la especie química en cada filtro blanco con respecto al promedio de las concentraciones de la especie química en todos los filtros blancos.

-  $E_{Vblk}$  (**incertidumbre del volumen de líquido de digestión del filtro blanco** en mL): se considera constante e igual a 0.1 mL, según las especificaciones técnicas de los matraces utilizados.

-  $E_{Vtotal}$  (**incertidumbre del volumen de aire muestreado** en  $m^3$ ): se considera constante e igual a  $1 m^3$ , ya que se ha tomado la incertidumbre teórica, correspondiente a la precisión de lectura del volumen total muestreado de algunos captadores.

La incertidumbre de la concentración de  $SO_4^{2-}$  se muestra en la Tabla 3.10 ya que a pesar de que el  $SO_4^{2-}$  se analiza también por cromatografía iónica en el lixiviado del filtro muestreado, se ha tomado el valor calculado a partir del S analizado por ICP-AES como valor definitivo.

Tabla 3.10. Coeficientes A y B de la ecuación [3.7] para el cálculo de las incertidumbres de las especies químicas mayoritarias analizadas por ICP-AES.

Especie	A ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	B (adimensional)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.07	0.09
Ca	0.04	0.05
K	0.005	0.04
Na	0.023	0.13
Mg	0.005	0.09
Fe	0.019	0.04
Ti	0.0009	0.05
P	0.004	0.11
$\text{SO}_4^{2-}$	0.04	0.29

Tabla 3.11. Coeficientes A y B para el cálculo de las incertidumbres de los elementos traza analizados por ICP-MS.

Elemento	A ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	B (adimensional)	Elemento	A ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	B (adimensional)
Li	0.08	0.17	Sn	0.12	0.15
Ti	1.5	0.12	Cs	0.0013	0.07
V	0.23	0.11	Ba	4	0.09
Cr	0.8	0.08	La	0.08	0.11
Co	0.04	0.08	Ce	0.15	0.09
Ni	0.7	0.08	Pr	0.020	0.08
Cu	0.5	0.06	Nd	0.08	0.07
Zn	4	0.12	Hf	0.13	0.20
As	0.06	0.08	Tl	0.0004	0.14
Se	0.04	0.18	Pb	0.17	0.09
Rb	0.017	0.07	Bi	0.03	0.18
Sr	0.4	0.10	Th	0.06	0.13
Y	0.12	0.10	U	0.12	0.13
Zr	1.0	0.09	Mn	0.6	0.12
Cd	0.06	0.17	Sc	0.04	0.15

- Concentración de especies calculada mediante cromatografía iónica y electrodo selectivo en el lixiviado de las muestras

En el caso de las especies analizadas mediante **cromatografía iónica y electrodo selectivo en el lixiviado de las muestras**, la ecuación a utilizar para el cálculo de la concentración es [3.8]:



$$C = (c \cdot V_{lix} - c_{blk} \cdot V_{blk}) \cdot 4 / V_{total} \quad [3.8]$$

donde

C es la concentración de la especie química en aire ambiente ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

c es la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado (mg/L)

$V_{lix}$  es el volumen de líquido de lixiviado del filtro muestreado (mL)

$c_{blk}$  es la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro blanco (mg/L)

$V_{blk}$  es el volumen de líquido de lixiviado del filtro blanco (mL)

$V_{total}$  es el volumen de aire muestreado ( $\text{m}^3$ )

Al igual que se ha hecho para las especies químicas analizadas mediante ICP-AES e ICP-MS, la incertidumbre de la concentración de cada especie ( $E_C$ ) se expresa en función de su concentración en aire ambiente. Para ello, en primer lugar se expresa la  $E_C$  en función de las derivadas parciales a partir de la ecuación [3.8], resultando la ecuación [3.9]. Posteriormente, del desarrollo de la ecuación [3.9], se obtiene la ecuación [3.10]. Finalmente, en la ecuación [3.10] se sustituyen las variables  $V_{lix}$ ,  $V_{total}$ ,  $E_{V_{lix}}$ ,  $V_{blk}$ ,  $E_{c_{blk}}$ ,  $c_{blk}$ ,  $E_{V_{blk}}$  y  $E_{V_{total}}$  por su valor medio para todas las muestras, de modo que la única variable que queda es c. Dicha c se expresa en función de C, según la ecuación [3.11], de modo que finalmente la incertidumbre de una especie se puede expresar en función de su concentración en aire ambiente mediante la ecuación [3.12]. Los coeficientes A y B de la ecuación [3.12] se presentan en la Tabla 3.10.

$$E_C = \left| \frac{\partial C}{\partial c} \right| \cdot E_c + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{lix}} \right| \cdot E_{V_{lix}} + \left| \frac{\partial C}{\partial c_{blk}} \right| \cdot E_{c_{blk}} + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{blk}} \right| \cdot E_{V_{blk}} + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{total}} \right| \cdot E_{V_{total}} \quad [3.9]$$

$$E_C = 4 \cdot V_{lix} / V_{total} \cdot E_c + 4 \cdot c / V_{total} \cdot E_{V_{lix}} + 4 \cdot V_{blk} / V_{total} \cdot E_{c_{blk}} + 4 \cdot c_{blk} / V_{total} \cdot E_{V_{blk}} + (c \cdot V_{lix} - c_{blk} \cdot V_{blk}) \cdot 4 / (V_{total})^2 \cdot E_{V_{total}} \quad [3.10]$$

$$c = V_{total} \cdot C / (4 \cdot V_{lix}) + c_{blk} \quad [3.11]$$

$$E_C = A + B \cdot C \quad [3.12]$$

donde

$E_C$  es la incertidumbre de la concentración de la especie química en aire ambiente ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$E_c$  es la incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado (mg/L)

$E_{V_{lix}}$  es la incertidumbre del volumen de lixiviado del filtro muestreado (mL)

$E_{c_{blk}}$  es la incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro blanco (mg/L)

$E_{V_{blk}}$  es la incertidumbre del volumen de lixiviado del filtro blanco (mL)

$E_{V_{total}}$  es la incertidumbre del volumen de aire muestreado ( $m^3$ )

A es un coeficiente que depende del elemento o compuesto considerado (en  $\mu g/m^3$ )

B es un coeficiente que depende del elemento o compuesto considerado (es adimensional)

A continuación se detalla cómo se han calculado los parámetros medios utilizados para resolver la ecuación [3.10] para cada una de las especies analizadas:

- **c (concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado** en mg/L): se ha expresado en función de la concentración en aire ambiente según la ecuación [3.11].

-  **$V_{lix}$  (volumen de líquido de lixiviado del filtro muestreado** en mL): es igual para todas las muestras analizadas con un valor de 30 mL.

-  **$c_{blk}$  (concentración de la especie química en el líquido de digestión del filtro blanco** en mg/L): se ha calculado la concentración media de la especie química en cuestión en todos los filtros blancos analizados.

-  **$V_{blk}$  (volumen de líquido de lixiviado del filtro blanco** en mL): es igual para todos los filtros blancos analizados con un valor de 30 mL.

-  **$V_{total}$  (volumen de aire muestreado** en  $m^3$ ): se ha realizado la media de los volúmenes muestreados.

-  **$E_c$  (incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro muestreado** en mg/L): se ha considerado igual a la mitad del límite de detección.

-  **$E_{V_{lix}}$  (incertidumbre del volumen de líquido de lixiviado del filtro muestreado** en mL): se considera constante e igual a 0.01 mL.

-  **$E_{c_{blk}}$  (incertidumbre de la concentración de la especie química en el líquido de lixiviado del filtro blanco** en mg/L): se considera igual a la mitad del límite de detección.

-  **$E_{V_{blk}}$  (incertidumbre del volumen de líquido de lixiviado del filtro blanco** en mL): se considera constante e igual a 0.01 mL.

-  **$E_{V_{total}}$  (incertidumbre del volumen de aire muestreado** en  $m^3$ ): se considera constante e igual a 1  $m^3$ .

**Tabla 3.12. Coeficientes A y B de la ecuación [3.12] para el cálculo de las incertidumbres de las especies químicas analizadas por cromatografía iónica y electrodo selectivo.**

<b>Especie</b>	<b>A (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>B (adimensional)</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	0.16	0.0017
$\text{NO}_3^-$	0.08	0.0017
$\text{Cl}^-$	0.08	0.0017
$\text{NH}_4^+$	0.08	0.0017

- Concentración de carbono total calculada mediante un analizador elemental

En el caso de la **determinación del carbono total**, la ecuación a utilizar para el cálculo de la concentración es [3.13]:

$$C = (c - c_{\text{blk}}) / s \cdot S / V_{\text{total}} \quad [3.13]$$

donde

- C es la concentración de carbono total en aire ambiente (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- c es la cantidad de carbono total que hay en el área de filtro muestreado a (en  $\mu\text{g}$ )
- $c_{\text{blk}}$  es la cantidad de carbono total que hay en el área de filtro blanco a (en  $\mu\text{g}$ )
- s es el área de filtro que se utiliza para la determinación del contenido en carbono total (en  $\text{cm}^2$ )
- S es el área total con muestra en el filtro muestreado (en  $\text{cm}^2$ )
- $V_{\text{total}}$  es el volumen de aire muestreado (en  $\text{m}^3$ )

Al igual que se ha hecho para el resto de las especies químicas analizadas, la incertidumbre de la concentración de carbono total ( $E_C$ ) se expresa en función de su concentración en aire ambiente. Para ello, en primer lugar se expresa la  $E_C$  en función de las derivadas parciales a partir de la ecuación [3.13], resultando la ecuación [3.14]. Posteriormente, del desarrollo de la ecuación [3.14], se obtiene la ecuación [3.15]. Finalmente, en la ecuación [3.15] se sustituyen las variables S, s,  $V_{\text{total}}$ ,  $E_{\text{cblk}}$ ,  $c_{\text{blk}}$ ,  $E_s$ ,  $E_S$  y  $E_{V_{\text{total}}}$  por su valor medio para todas las muestras, de modo que la única variable que queda es c. Dicha c se expresa en función de C, según la ecuación [3.16], de modo que finalmente la incertidumbre de una especie se puede expresar en función de su concentración en aire ambiente mediante la ecuación [3.17]. Los coeficientes A y B de la ecuación [3.17] se presentan en la Tabla 3.13.

Para calcular la incertidumbre de la concentración de cada especie ( $E_C$ ) se utiliza la ecuación [3.11], procedente del desarrollo de la ecuación [3.10]:

$$E_C = \left| \frac{\partial C}{\partial c} \right| \cdot E_c + \left| \frac{\partial C}{\partial c_{blk}} \right| \cdot E_{c_{blk}} + \left| \frac{\partial C}{\partial s} \right| \cdot E_s + \left| \frac{\partial C}{\partial S} \right| \cdot E_S + \left| \frac{\partial C}{\partial V_{total}} \right| \cdot E_{V_{total}} \quad [3.14]$$

$$E_C = \frac{S}{(s \cdot V_{total})} \cdot E_c + \frac{S}{(s \cdot V_{total})} \cdot E_{c_{blk}} + (c - c_{blk}) \cdot \frac{S}{(s^2 \cdot V_{total})} \cdot E_s + \frac{(c - c_{blk})}{(s \cdot V_{total})} \cdot E_S + (c - c_{blk}) \cdot \frac{S}{(s \cdot V_{total}^2)} \cdot E_{V_{total}} \quad [3.15]$$

$$c = C \cdot V_{total} \cdot s / S + c_{blk} \quad [3.16]$$

$$E_C = A + B \cdot C \quad [3.17]$$

donde

$E_C$  es la incertidumbre de la concentración de carbono total en aire ambiente (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$E_c$  es la incertidumbre de la cantidad de carbono total en el área s (en  $\mu\text{g}$ )

$E_{c_{blk}}$  es la incertidumbre de la cantidad de carbono total en el área s (en  $\mu\text{g}$ )

$E_s$  es la incertidumbre del área s (en  $\text{cm}^2$ )

$E_S$  es la incertidumbre del área S (en  $\text{cm}^2$ )

$E_{V_{total}}$  es la incertidumbre del volumen de aire muestreado (en  $\text{m}^3$ )

A coeficiente expresado en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

B coeficiente adimensional

A continuación se detalla cómo se han calculado los parámetros medios utilizados para resolver la ecuación [3.11] para cada una de las especies analizadas:

- **S (área del filtro con muestra del filtro muestreado)**: es igual para todas las muestras recogidas con el mismo tipo de captador; se ha utilizado el área con muestra de los filtros muestreados con equipos DIGITEL ( $153.94 \text{ cm}^2$ ).

- **s (área del filtro utilizada para la determinación de carbono total)**: es igual para todas las muestras ( $4.90874 \text{ cm}^2$ ).

-  **$V_{total}$  (volumen de aire muestreado en  $\text{m}^3$ )**: se ha realizado la media de los volúmenes muestreados ( $730 \text{ m}^3$ ).

- **c (cantidad de carbono total en el área a en el filtro muestreado en  $\mu\text{g}$ )**: se ha expresado en función de la concentración en aire ambiente según la ecuación [3.16].

-  **$E_c$  (incertidumbre de la cantidad de carbono total en el área s en el filtro muestreado en  $\mu\text{g}$ )**: se ha calculado a partir de diez determinaciones de la cantidad de carbono total en un área s del mismo filtro. Se ha realizado la media de estas diez

determinaciones y la desviación estándar, calculando el porcentaje que supone la desviación estándar con respecto a la media. Así, la  $E_c$  se expresa en función de la concentración  $c$ .

-  $c_{\text{blk}}$  (**cantidad de carbono total en el área a en el filtro blanco** en  $\mu\text{g}$ ): se ha calculado la cantidad media de carbono total en el área  $s$  de todos los filtros blancos analizados.

-  $E_{\text{cblk}}$  (**incertidumbre de la cantidad de carbono total en el área a en el filtro blanco** en  $\mu\text{g}$ ): se ha calculado, igual que  $E_c$ , a partir de diez determinaciones de la cantidad de carbono total en un área  $s$  de un mismo filtro, a partir de las cuales se ha calculado el porcentaje que supone la desviación estándar con respecto a  $c$ . Este porcentaje se ha aplicado a la  $c_{\text{blk}}$  media, de modo que resulta la  $E_{\text{cblk}}$  media.

Tabla 3.13. Coeficientes A y B de la ecuación [3.17] para el cálculo de la incertidumbre de la concentración de carbono total.

Especie	A ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	B (adimensional)
Carbono total	0.19	0.07

### **3.8. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido**

Se realizaron estudios morfológicos y químicos de algunas de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*), utilizando un microscopio modelo JEOL6400SEM con un analizador LINK LZ5 EDAX. Dada su elevada resolución (alrededor de 2nm) y su gran profundidad de campo, esta técnica permite una visualización tridimensional pudiendo apreciar las características microestructurales de partículas individuales. El acoplamiento de un analizador EDS (del inglés *Energy Dispersion Spectroscopy*) al microscopio permite realizar análisis químicos de las partículas de manera individualizada.

La preparación de las muestras seleccionadas consistió en la colocación de una fracción del filtro en un portamuestras de composición gráfica, que fue recubierto posteriormente con grafito para una mejor calidad en el análisis químico. Estos análisis se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona.

### 3.9. Herramientas adicionales

Paralelamente al muestreo se ha realizado un estudio del origen de las masas de aire que afectan a la zona de estudio durante los periodos de muestreo, mediante varias herramientas adicionales de disponibilidad diaria:

- Retro-trayectorias de 120 horas calculadas a 500, 1500 y 2500 msnm con el modelo HYSPLIT-4 de la NOAA (USA) (Draxler y Rolph, 2003).
- Mapas de aerosoles NAAPs (Naval Research Laboratory - USA): <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>.
- Mapas de aerosoles SKIRON (Kallos et al., 1997, Universidad Atenas).
- Mapas de índice de aerosoles TOMS (NASA-USA) (Herman et al., 1997).
- Mapas de aerosoles en superficie IcoD-DREAM (Euro-Mediterranean Centre on Insular Coastal Dynamics): [http://www.icod.org.mt/modeling/forecasts/dust\\_med.htm](http://www.icod.org.mt/modeling/forecasts/dust_med.htm).
- Imágenes satélite SeaWiFS (NASA-USA) (McClain et al., 1998).

### 3.10. Contribución de fuentes

Se ha aplicado una técnica basada en el modelo receptor con el fin de identificar las fuentes de material particulado en la zona de estudio, determinando también la contribución cuantitativa de cada fuente al total de  $PM_{10}$  para cada una de las estaciones.

La técnica consiste en la aplicación del análisis factorial (Thurston y Spengler, 1985; Henry et al., 1984; Pio et al., 1989 y 1996; Castro, 1997), partiendo de la matriz de las concentraciones de los componentes mayores y traza para cada día de muestreo, con lo que se obtiene un determinado número de factores principales. Dicha técnica se denomina por sus siglas en inglés PCA (*Principal Component Analysis*, análisis de componentes principales). Los componentes calculados de forma indirecta a partir de otros componentes no se han considerado para el análisis factorial. Asimismo, se han descartado los elementos cuyas concentraciones están frecuentemente por debajo del límite de detección. Esta técnica presenta la ventaja de que no es necesario definir previamente el perfil químico de las fuentes.

Para la obtención de los factores, se utilizan los coeficientes de correlación. Previamente al análisis, es necesario normalizar los valores de todos los componentes para tener en cuenta la información que puedan aportar los componentes presentes en concentraciones del orden de  $ng/m^3$  o  $\mu g/m^3$ . Así se obtiene un número de factores igual al de componentes, aunque algunos pueden no tener significado físico. No obstante, el número de factores posibles está limitado por la varianza de los componentes originales. Al estar normalizados, todos tienen varianza igual a 1. Por eso, el primer criterio de restricción del número de factores obtenidos es que tengan varianza (o autovalor, o eigenvalue) mayor que 1.

Los factores obtenidos son combinaciones lineales de todos los componentes considerados y, una vez examinadas, se asigna cada uno de ellos a una fuente emisora, dependiendo de los componentes que presenten coeficientes (o cargas) más altos en cada factor (y que sean característicos del perfil químico de la fuente emisora). Los factores que no tienen significado físico son descartados. Normalmente el conjunto de factores seleccionado explica más del 70% de la varianza.

Una vez identificadas las fuentes, se estima cuantitativamente y a escala diaria la masa de  $PM_{10}$  aportada por cada una de ellas. Para ello se ha seguido la metodología descrita por Thurston and Spengler (1985), que utiliza los valores que para cada día toman los factores (o scores) obtenidos a partir de las concentraciones diarias de los elementos. Estos scores son proporcionales a la carga de masa asociada a cada fuente para cada día. Dado que los valores de concentración están normalizados, los valores de los scores también lo están, por lo que no están referidos a un valor nulo de masa sino a un valor medio. Por ello se calcula el valor del score correspondiente a una muestra ficticia de masa cero, y se transforman los valores de todos los scores diarios, sustrayendo este valor. A estos nuevos scores se les denomina scores absolutos.



Posteriormente se realiza una regresión lineal múltiple (Harrison et al., 1997), utilizando como variable dependiente los niveles diarios de  $PM_{10}$  y como variables independientes los correspondientes scores absolutos, obteniendo los coeficientes que permiten transformar los scores absolutos diarios en valores de masa aportada por cada fuente. De este modo se obtiene la contribución diaria de cada una de las fuentes identificadas a los niveles de material particulado.

De igual forma se puede obtener la contribución de cada fuente a la masa de cada uno de los componentes analizados. Para ello se aplica de nuevo una regresión lineal múltiple, considerando en este caso como variable dependiente las concentraciones diarias de cada componente, y como variables independientes las contribuciones diarias de masa de cada fuente, obtenidas previamente.

Uno de los inconvenientes del análisis factorial es que, al basarse en las correlaciones entre elementos, es posible que agrupe en un mismo factor varios componentes que no proceden de una misma fuente pero que presentan una variación similar, bien sea por afinidad química o por cercanía geográfica en su emisión.

### 3.11. Emisión sectorial

Se ha realizado una estimación de la evolución de la emisión de material particulado procedente de las instalaciones cerámicas y afines en la zona de estudio a lo largo del periodo 2000-2006. Para ello se ha tomado como base:

- La producción de baldosas en la zona de estudio, según ASCER (Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos).
- La producción de fritas cerámicas, estimada a partir de la producción española de baldosas, de la cantidad de esmalte y frita necesaria por metro cuadrado de baldosa y de los datos económicos proporcionados por ANFFECC (Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos) sobre el ratio entre ventas nacionales y exportación.
- Los factores de emisión asociados a cada una de las etapas de proceso de fabricación de baldosas y fritas cerámicas, distinguiendo varios estados distintos según la eficacia de las medidas correctoras utilizadas, que se han agrupado en tres tipos básicos.
- La evolución del grado de implantación de medidas correctoras en cada etapa de proceso (distinguiendo varios tipos de medidas según su eficacia).

El grado de implantación de sistemas de depuración y medidas correctoras en cada etapa del proceso se ha estimado a partir de información proporcionada por las asociaciones de fabricantes (ASCER y ANFFECC), por empresas de fabricación de baldosas y fritas cerámicas, por empresas suministradoras de sistemas de depuración para la industria cerámica y por publicaciones periódicas del ámbito cerámico de gran difusión (Técnica Cerámica y Cerámica Información).