

Estudio sobre la prevención de emisión de gases en buques aplicado a un cementero.

Javier Moreno Hernández

2013



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Proyecto Fin de Carrera. Estudio sobre la normativa actual para la prevención de emisiones en buques y nueva reglamentación así como estudio sobre el anexo VI de Marpol que entró en vigor el 19 de mayo de 2005. Se muestra también un ejemplo de aplicación del mismo con los límites de emisión de NO_x y SO_x permitidos por Marpol para un buque cementero construido en 2011.

Profesor: Beatriz Miguel Hernández
José Manuel Moreno Angosto

Departamento: Ingeniería química y
ambiental

Autor: Javier Moreno Hernández

Titulación: Ingeniería técnica Naval Esp.
Estructuras marinas



1.-Introducción.....	4
1.1.-La atmósfera.....	5
1.1.1.-La troposfera. Química del aire a nivel del suelo y contaminación del aire.....	7
1.1.2.-El ozono urbano, procesos de smog fotoquímico.....	9
1.2.-Calentamiento global.....	12
1.2.1.-Mecanismo de acción por el cual podría tener lugar el calentamiento global.....	13
1.2.2.-Principales gases invernadero.....	14
1.3.-Agujero de la capa de ozono.....	17
1.4.-Toxicidad y efectos nocivos para la salud del CO, NOx, SOx y compuestos orgánicos volátiles.....	19
2.-Reacciones y soluciones.....	22
2.1.-Protocolo de Kyoto (1997).....	22
2.2.-Legislación Europea.....	23
2.3.- OMI.....	27
2.3.1.-MARPOL.....	28
2.4.-Legislación española.....	31
3.-Contaminantes.....	32
3.1.-Óxidos de Nitrógeno.....	34
3.1.1.-Termodinámica de la formación del NO en NO ₂	34
3.1.2.-Cinética de la formación del monóxido de nitrógeno en los procesos de combustión.....	40
3.1.3.-Reacciones fotoquímicas atmosféricas y papel de los NOx.....	41
3.1.3.1.-El oxígeno monoatómico y la formación del ozono.....	41
3.1.3.2.-Papel de los óxidos de nitrógeno en la fotooxidación.....	42
3.1.4.-Formación de NOx a partir del nitrógeno del combustible.....	46
3.1.5.-Normativa aplicable.....	46
3.1.5.1.- Internacional.....	46
3.1.5.2.- España y la Unión Europea.....	48



3.2.-Óxidos de Azufre. SOx	49
3.2.1.-Termodinámica y cinética de la formación del dióxido de azufre.	50
3.2.2.-El SO ₂ y la lluvia ácida.	54
3.2.3.-Normativa vigente.....	55
3.2.3.1 Normativa Internacional.	55
3.2.3.2.-Normativa Europea vigente.	57
3.3.-Compuestos orgánicos volátiles. COVs.	60
3.3.1.-Clasificación:	61
3.3.1.1.-Según su naturaleza química podemos clasificarlos en:.....	61
3.3.1.2.-Clasificación en función de peligrosidad (Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente):	62
3.3.2.-Combustión del diésel, hidrocarburos inquemados.	62
3.3.3.-Normativa aplicable	63
3.3.3.1.-MARPOL.	64
3.3.3.2.-La Unión Europea.	65
3.3.3.3.-Otras normativas.	68
3.3.4.-COVs en buques tanque que transporten crudo. Precauciones y especificaciones.	68
3.4.-Dióxido de carbono.	69
3.4.1.-Termodinámica y cinética de formación del dióxido de carbono.	70
3.4.1.1.-Mecanismo de reacción.	72
3.4.1.2.-Influencia de la temperatura.....	74
3.4.2.-Normativa aplicable.	76
3.4.2.1.-El Protocolo de Kyoto (1997)	76
3.4.2.2.- La Unión Europea	76
3.4.2.3.-El transporte marítimo.....	77
3.5.- Materia Particulada. (PM)	77
3.5.1.-Fuentes de materia particulada:	78
3.5.2.-Efectos de las partículas en la salud humana:	79
3.5.4.-Normativa aplicable.	79
4.- Métodos para la reducción de las emisiones en motores marinos.....	82
4.1.-Sistemas de reducción de emisiones NOx.....	83
4.1.1.-Medidas primarias para la reducción de los NOx.	83



4.1.1.1.-Combustión con bajo exceso de aire.....	84
4.1.1.2.-Inyección escalonada.....	85
4.1.1.3.-Recirculación de humos.....	86
4.1.1.4.-Reducción del precalentamiento del aire.....	86
4.1.1.5.-Combustión escalonada.....	86
4.1.1.6.-Quemadores de bajo NOx.....	87
4.1.2.-Medidas secundarias para la reducción de los NOx.....	88
4.1.2.1-Reducción selectiva no catalítica (SNCR).....	88
4.1.2.2.- Reducción catalítica selectiva (SCR).....	89
4.2.-Sistemas de reducción de emisiones de SOx.....	90
4.2.1.-Seawater Scrubbing para la desulfuración de los gases de exhaustación.....	90
4.3.-Sistemas de reducción de emisiones de CO ₂	91
4.3.1.-Sistema de licuefacción y almacenado de CO ₂	92
4.4.-Sistemas de reducción de emisiones de COVs.....	93
4.4.1.-Sistemas KVOOC (Knutsen Volatile Organic Compounds).....	93
4.4.2.-Sistema CVOC, absorción directa de los COVs en el petróleo crudo.....	94
4.5.-Sistemas para la reducción de las emisiones de materia particulada.....	94
4.5.1.-Chorro con agua a alta presión.....	97
4.5.2.-Equipos de chorro con granalla sin producción de polvo.....	98
5.-Aplicación de la normativa a un cementero.....	100
5.1.-Datos del buque.....	100
5.2.- Características del motor seleccionado:.....	101
5.2.1-Ficha técnica del motor.....	102
5.3.-Elección para reducción de emisiones de NOx.....	104
5.3.1.-Límites de NOx permitidos por Marpol.....	104
5.3.2.-The Wärtsilä NOx Reducer (NOR).....	105
5.3.3.-Reactor SCR:.....	107
5.3.4.-Elección del SCR de acuerdo al motor seleccionado:.....	108
5.4.-Sistema de reducción de emisiones SOx.....	110
5.4.1.-Límites SOx permitidos por Marpol.....	110
5.4.2.-El Scrubber Wärtsilä de bucle cerrado.....	111
5.-Bibliografía.....	112



1.-Introducción.

Todo emprendedor debe entender, dentro de sus expectativas, que debe manejar sustentablemente los proyectos de nuevas empresas y proyectos de inversión. Este compromiso se puede entender como responsabilidad social frente al acelerado desgaste de los recursos naturales y la repercusión de nuestros actos sobre las condiciones del ecosistema, que en un futuro puede afectar a la supervivencia del hombre en la Tierra y no ser solo un compromiso, sino una necesidad. Todo proyecto industrial, está envuelto en el tratamiento de residuos tóxicos y/o contaminantes que afectan a los ríos, el aire y la vegetación de nuestras ciudades, alterando su equilibrio. Por ello la ética juega un papel primordial en el manejo del medio ambiente y, por ende, debe ser pilar fundamental en todo proceso de diseño del buque para disminuir en medida de lo posible, la contaminación que va a generar mientras esté operativo, que en buques de carga por ejemplo, conlleva una vida media de entre 25 y 30 años.



Podría decirse que el movimiento ecologista empezó hace siglos como respuesta a la industrialización. En el siglo XIX, los poetas románticos ingleses ensalzaban la belleza de la naturaleza, mientras que el escritor estadounidense Henry David Thoreau elogiaba la vuelta a una vida más sencilla, guiada por los valores implícitos en la naturaleza, citándole:

“De qué sirve una casa sino se cuenta con un planeta tolerable donde situarla.”

Históricamente, se asumió que los compuestos químicos emitidos a la atmósfera se diluían y podían ser absorbidos por la naturaleza, el sistema natural podía convertir estas sustancias en inocuas o diluir los compuestos químicos en tal extensión que no suponían un peligro para la vida en la tierra. La estrategia de “la solución para la polución es la dilución” tiene éxito para muchos contaminantes. No obstante, en los años 60 y 70 se demostró que muchos compuestos químicos no eran degradados por el medio ambiente, es decir, no se veían alterados por la acción de la luz, del aire o de los microorganismos durante largos periodos de tiempo. Ejemplos de sustancias persistentes es el gas dióxido



de carbono, algunas formas tóxicas del mercurio y algunos compuestos orgánicos volátiles (COV) entre los que podemos destacar los refrigerantes clorofluorocarbonos (CFC). La dificultad de degradación de estos compuestos y continuo vertido se traducen en un aumento de su concentración que está alcanzando unos niveles que pueden resultar nocivos para la salud y el mantenimiento de la vida en la Tierra.

Como consecuencia ha habido una respuesta internacional que conlleva la prohibición de la producción de algunos de estos compuestos y la regulación de emisión en otros, como es para los buques el MARPOL. Que especifica en el anexo VI un conjunto de reglas para prevenir la contaminación del aire causada por los buques.

1.1.-La atmósfera.

Los principales componentes de la atmósfera terrestre no contaminada (ignorando vapor de agua, siempre presente aunque en cantidades variables) son nitrógeno diatómico (N₂, un 78% de las moléculas), el oxígeno diatómico (O₂, alrededor de 21%), el argón (Ar, un 1%), y el dióxido de carbono (CO₂, en la actualidad a un 0,04%). Esta mezcla de compuestos químicos no parece reactiva en la baja atmósfera, incluso a temperaturas o a intensidades de luz solar superiores a las que se encuentran en la superficie de la Tierra.⁵

La falta de reactividad perceptible en la atmósfera llama a engaño. En realidad, muchos procesos químicos ambientales importantes ocurren en el aire, tanto si éste es limpio como contaminado.¹

Para el desarrollo de los diferentes efectos de los contaminantes es necesario entender dónde se acumulan las sustancias de emisión por los buques (NO_x, SO_x) y poder entender mejor sus efectos. En la atmósfera se diferencian 5 capas distintas, separadas por discontinuidades, éstas son:

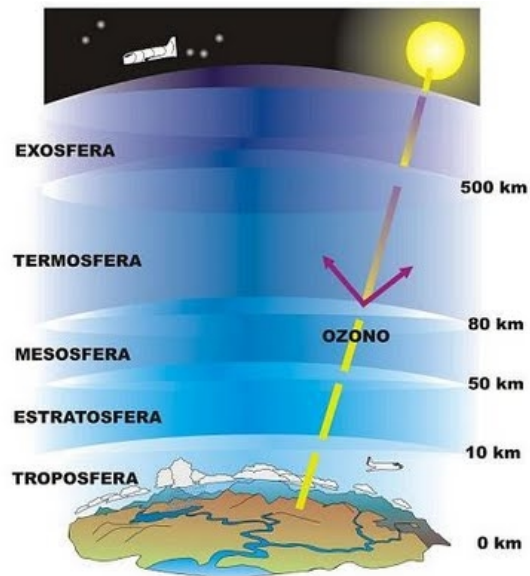
-TROPOSFERA: (85% de la masa de la atmósfera) con una altura media de 13 Km, no sobrepasa en los polos los 6-7 Km y alcanza en el ecuador 17-18 Km. En ella tienen lugar todos los fenómenos meteorológicos y se caracteriza por un descenso gradual de la temperatura (0.6°C cada 100 m), alcanzando -56°C en su límite superior. Este gradiente negativo de temperatura tiene un papel fundamental en el comportamiento dinámico de la capa, ya que al encontrarse las masas de aire menos densas abajo y las más densas arriba pueden producirse mezclas de aire tanto en vertical como en horizontal



(esto permite que la composición sea homogénea en todo el perfil, permite el desarrollo de los fenómenos meteorológicos y facilita la dispersión de cualquier sustancia que se vierta en la atmósfera). Aquí tiene lugar el efecto invernadero originado por la presencia de ciertos gases (CO_2 , vapor de agua, NO_x , SO_x , etc.) que absorben prácticamente toda la radiación infrarroja procedente del Sol y, aproximadamente, el 88% de la emitida por la superficie terrestre. Los contaminantes se acumulan en la denominada capa sucia (los primeros 500 m) y su presencia se detecta por la coloración rojiza del cielo al amanecer y al atardecer

•**TROPOPAUSA**: es una neta discontinuidad situada sobre la troposfera en donde se producen fuertes corrientes horizontales de aire.

-**ESTRATOSFERA**: esta capa alcanza hasta los 60 Km de altura y recibe su nombre de la dificultad para que se produzca mezcla vertical del aire (estructura en estratos), aunque se producen fuertes vientos en horizontal, lo que se debe al especial comportamiento del gradiente de temperatura. Posee una temperatura en todo su espesor de -50°C , a excepción de una zona, comprendida entre los 15 y los 45 Km de altura donde la absorción de calor para formar ozono eleva la temperatura a 17°C . Esta zona se conoce como **OZONOSFERA** y cumple un papel en el mantenimiento de la vida tal y como la conocemos. La composición del aire es aquí constante, no existiendo ni polvo ni vapor de agua, lo que le da una transparencia perfecta.



•**ESTRATOPAUSA**: en ella se alcanza un máximo de temperatura hacia los 60 Km.

-**MESOSFERA**: alcanza hasta los 80 Km y en ella se produce un nuevo descenso de la temperatura hasta alcanzar los -80°C . A diferencia de la troposfera, aquí no se producen corrientes de convección que mezclan el aire debido a su baja densidad a estas temperaturas. A los 70 Km se sitúa la sodiosfera, una capa de vapor de sodio que produce las nubes noctilucientes. En esta capa aparecen rastros de ozono, óxidos de sodio y vapor de agua.



•*MESOPAUSA*.

-*TERMOSFERA*: en ella se alcanzan temperaturas entre los 200 1500°C. En su composición entran gases que se hallan disociados y provocan fenómenos de ionización.

•*TERMOPAUSA*.

-*EXOSFERA*: de densidad muy baja, se considera una continuación de la corona solar.²

1.1.1.-La troposfera. Química del aire a nivel del suelo y contaminación del aire.

El mejor ejemplo de contaminación del aire es el smog (contracción de las palabras inglesas smoke |humo| y fog |niebla|) que ocurre en muchas ciudades de todo el mundo. Los reactivos que producen el tipo más común de smog son, principalmente, las emisiones ocasionadas por el funcionamiento de los motores de los vehículos, más que cualquier otra actividad humana. La manifestación más obvia del smog es la aparición de un color amarillento-gris-pardusca, que es debida a la presencia en el aire de pequeñas gotas de agua que contienen productos de reacciones químicas, las cuales tienen lugar entre los contaminantes del aire. Esta neblina, familiar para la mayor parte de las personas que viven en áreas urbanas, también se extiende ahora a áreas anteriormente prístinas, como el Gran Cañón en Arizona. El smog tiene, a menudo, un olor desagradable debido a algunos de sus componentes gaseosos. Aún más grave, es que los intermedios y productos finales de las reacciones en el smog pueden afectar a la salud humana y pueden causar daño a las plantas, los animales y algunos materiales.

Uno de los más importantes rasgos de la atmósfera de la Tierra es su carácter oxidante, fenómeno debido a la gran concentración de oxígeno diatómico, O₂, que contiene. Casi todos los gases que son emitidos al aire, ya sean sustancias “naturales” o “contaminantes” son, en último término, oxidados completamente en el aire y los productos finales depositados, después, sobre la superficie terrestre. Así, las reacciones de oxidación son vitales para la limpieza del aire.¹



Tabla 1, Gases presentes en la troposfera.

GASES PRINCIPALES	SÍMBOLO	%
Nitrógeno	N ₂	73
Oxígeno	O ₂	20,9
Argón	Ar	0,93
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,032
GASES RAROS		
a.-Gases permanentes		ppm
Helio	He	5,2
Neón	Ne	18
Kriptón	Kr	1,1
Xenón	Xe	0,086
Hidrógeno	H ₂	0,5
Óxido nitroso	N ₂ O	0,25
b.-Gases reactivos		ppm
Monóxido de Carbono	CO	0,1
Metano	CH ₄	1,4
Otros hidrocarburos		0,02
Óxido Nítrico	NO	0,2 a 0,0012
Amoníaco	NH ₃	6 a 0,02
Dióxido de azufre	SO ₂	0,03 a 0,0012
Ozono	O ₃	0 a 0,05



1.1.2.-El ozono urbano, procesos de smog fotoquímico.

Muchas áreas urbanas en el mundo sufren episodios de contaminación del aire, durante los cuales se producen relativamente niveles altos de ozono a nivel del suelo, O_3 – constituyente indeseable si está presente en concentraciones apreciables a bajas altitudes– como resultado de reacciones inducidas por la luz entre contaminantes. Este fenómeno se denomina **smog fotoquímico**, y a veces es descrito como “una capa de ozono en un lugar erróneo”, en contraste con el ozono estratosférico. El proceso de formación del smog involucra centenares de reacciones diferentes, que a su vez implican docenas de compuestos químicos actuando simultáneamente; de hecho, las atmósferas urbanas han sido referidas como “reactores químicos gigantes”.¹

Los principales reactivos originales de un episodio de smog fotoquímico son el óxido nítrico, NO, y los hidrocarburos no quemados, que se emiten al aire como contaminantes por los motores de combustión interna y, también, por otras fuentes. Las concentraciones de estos compuestos químicos son algunos órdenes de magnitud superiores a los presentes en un aire limpio. Recientemente, se ha observado que la presencia en el aire urbano de hidrocarburos gaseosos también se produce como resultado de la evaporación de disolventes, de combustibles líquidos y de otros compuestos orgánicos. En conjunto, las sustancias que se evaporan fácilmente, incluidos los hidrocarburos y sus derivados, se denominan **compuestos orgánicos volátiles**, o **COVs**. Los motores de dos ciclos, tales como los motores fuera-borda, son particularmente notorios puesto que emiten al aire proporciones significativas de su gasolina sin quemar. Otro ingrediente vital en un episodio de smog fotoquímico es la luz solar, la cual sirve para incrementar la concentración de radicales libres que participan en los procesos químicos en la formación de smog. Los productos finales del smog son el ozono, ácido nítrico y compuestos orgánicos (a veces nitrados) parcialmente oxidados.



Las sustancias como el NO, hidrocarburos y otros COVs que se emiten inicialmente al aire, se denominan contaminantes primarios; aquellos que se forman a partir de estos últimos, como el O_3 y HNO_3 , se denominan contaminantes secundarios. En la figura se muestra un resumen de las emisiones de los contaminantes primarios, dióxido de azufre,



óxidos de nitrógeno y COVs, emitidos de diferentes fuentes en los Estados Unidos y Canadá.

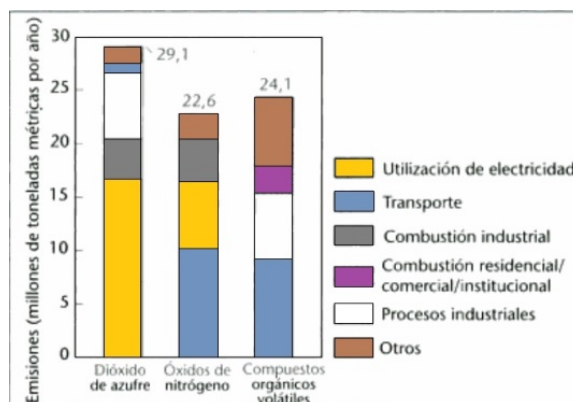
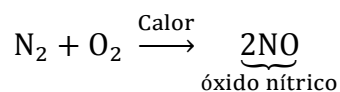


Ilustración 1, Emisiones combinadas de contaminantes del aire en los Estados Unidos y Canadá emitidas por varias fuentes. (Fuente: Adaptado de M. Placet y D. G. Streets en Capítulo 1 de *The Causes and Effects of Acidic Deposition. Vol. II: Emissions and Control. 1987*)

Los **COVs** más reactivos en el aire urbano son los *hidrocarburos que contienen un doble enlace carbono-carbono, C=C*, ya que pueden adicionar radicales libres. Existen también otros hidrocarburos que están presentes en el aire y que pueden reaccionar, si bien a velocidades de reacción lentas; sin embargo, estas reacciones pueden ser importantes en las etapas últimas del episodio de smog fotoquímico.

Los óxidos de nitrógeno gaseosos se producen cuando el combustible se quema en aire bajo una llama caliente. A las elevadas temperaturas en las que ocurre la combustión, los gases nitrógeno y oxígeno del aire se combinan entre ellos en parte para formar óxido nítrico, NO:



Cuanto mayor sea la temperatura de la llama, más “NO” se forma. Puesto que esta *reacción* es muy *endotérmica*, su constante de equilibrio es muy pequeña a las temperaturas normales, pero aumenta rápidamente al incrementarse la temperatura. Cabría esperar que, una vez se enfriasen los gases de escape, las elevadas concentraciones relativas de NO que se producen en condiciones de combustión, revertisen a nitrógeno y oxígeno molecular, ya que la constante de equilibrio es mucho menor a temperaturas bajas. Sin



embargo, la energía de activación de la reacción inversa a la mostrada anteriormente es bastante elevada, de tal manera que el proceso no puede ocurrir en una extensión apreciable, excepto a elevadas temperaturas. Así pues, las altas concentraciones de óxido nítrico producidas durante la combustión se mantienen en los gases de escape una vez enfriados; es decir, el equilibrio no se restablece de forma rápida.

Hay dos mecanismos implicados en la iniciación de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno molecular que produce óxido nítrico; en uno de ellos es el oxígeno atómico (nucleófilo) el que ataca a las moléculas intactas de N_2 , mientras que en el otro mecanismo lo hacen los radicales libres, tales como CH generado de la descomposición del combustible. También se forma algo de óxido nítrico de la oxidación de átomos de nitrógeno contenidos en el mismo combustible.

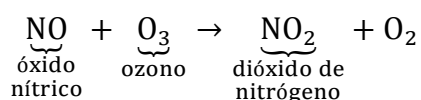
El óxido nítrico en el aire se oxida gradualmente a dióxido de nitrógeno, NO_2 , en un periodo comprendido entre minutos y horas, dependiendo de la concentración de los gases contaminantes. Conjuntamente, al NO y al NO_2 se les denomina NO_x . El color amarillo de la atmósfera de una ciudad con smog es causado por el dióxido de nitrógeno presente, ya que este gas absorbe parte de la luz visible cerca del límite del violeta y, consecuentemente, la luz solar transmitida a través de la niebla es amarilla. Los bajos niveles de NO_x en un aire limpio son debidos en parte a la reacción anterior. Dicha reacción ocurre en ambientes muy energéticos originados por destellos de luz, y por otro lado, por la emisión de NO_x y amoníaco, NH_3 , de fuentes biológicas. Debido a que la reacción entre N_2 y O_2 tiene una elevada energía de activación, es muy lenta puede despreciarse salvo a temperaturas muy elevadas, tales como las que ocurren en las combustiones de motores en vehículos modernos, en concreto cuando se viaja a altas velocidades, así como en centrales de energía.

Para que una ciudad esté sometida a un episodio de smog fotoquímico, deben darse diversas condiciones. En primer lugar, debe haber una fuente abundante de NO, hidrocarburos y otros COVs. En segundo lugar, el tiempo debe ser cálido y lucir mucho Sol, con el fin de que las reacciones cruciales, algunas de las cuales son fotoquímicas, ocurran a una elevada velocidad. Finalmente, debe haber, relativamente, poco movimiento de masas de aire de manera que los reactivos no se diluyan. Por razones orográficas (por ejemplo, presencia de montañas), las ciudades como Los Ángeles, Denver, Ciudad de Méjico, Tokio, Atenas, Sao Paulo y Roma, con densidades de población elevada, solea-



das y cálidas, se ajustan perfectamente a las condiciones mencionadas, con lo que sufren frecuentes episodios de smog.

Debido al transporte de largo alcance de los contaminantes primarios y secundarios incorporados en las corrientes de aire, muchas áreas que por ellas generan pocas emisiones están, no obstante, sujetas a episodios regulares de niveles de ozono a nivel del suelo y de otros oxidantes formados por el smog. De hecho algunas áreas rurales y pequeñas ciudades que se encuentran en el camino de masas de aire contaminado, experimentan niveles de ozono incluso más altos que los correspondientes a áreas urbanas vecinas mayores, ya que en las grandes ciudades, parte del ozono transportado de otras partes es eliminado por reacción con el óxido nítrico emitido localmente al aire por los motores:



La producción fotoquímica de ozono ocurre durante las estaciones secas en áreas rurales tropicales, donde la quema de biomasa para el clareado de los bosques o el brozado de la maleza son una práctica muy extendida. Aunque la mayor parte del carbono es transformado, inmediatamente, a CO₂, también se emite algo de metano y de otros hidrocarburos, así como algo de NO_x. El ozono se produce cuando estos hidrocarburos reaccionan con los óxidos de nitrógeno bajo la influencia de la luz solar.³

1.2.-Calentamiento global.

En la actualidad, todo el mundo ha oído las predicciones relativas al “efecto invernadero” y a los cambios en el clima que pueden tener lugar en todo el mundo en el siglo XXI y más hacia el futuro. Coloquialmente, el término “efecto invernadero” significa que las temperaturas globales promedio aumentarán varios grados, como consecuencia del aumento del dióxido de carbono y de otros gases “invernadero” presentes en la atmósfera. De hecho, muchos científicos creen que este calentamiento global ha ido ocurriendo desde hace algún tiempo, siendo éste el principal responsable del aumento de temperatura de alrededor de dos tercios de un grado Celsius ocurrido en 1860.

Existen efectos, tanto positivos como negativos, asociados con cualquier aumento significativo de la temperatura global promedio. De hecho, el fenómeno del calentamiento global rápido –y sus consecuentes ajustes a gran escala– es considerado, en general,



como uno de nuestros problemas ambientales más cruciales en todo el mundo. De modo distinto al agotamiento del ozono estratosférico, que se ha manifestado de forma espectacular en la forma del agujero de ozono, el fenómeno del calentamiento global a causa del efecto invernadero, aún no se ha observado de forma suficientemente conveniente. En la actualidad, nadie está seguro de la extensión, ni de la sucesión temporal de los futuros aumentos de temperatura, como tampoco es probable que algún día se dispongan de predicciones fidedignas de los eventos previstos para regiones concretas. Sin embargo, si los modelos actuales de la atmósfera son correctos, se predice que ocurrirá un calentamiento global significativo en las décadas próximas. Así pues, es importante que comprendamos los factores que están impulsando este aumento de las temperaturas globales, para que podamos llevar a cabo los pasos necesarios que conduzcan a evitar, en el futuro, las catástrofes potenciales causadas por cambios que puedan suceder rápidamente.³

1.2.1.-Mecanismo de acción por el cual podría tener lugar el calentamiento global.

En la frontera superior de la atmosfera terrestre, la radiación solar vertical, llamada ‘constante solar’ tiene un valor aproximado de $8,16 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{min}$. La máxima intensidad tiene lugar con longitudes de onda entre $0,4$ y $0,8 \mu\text{m}$, que es esencialmente la porción visible del espectro electromagnético. Aproximadamente el 42% de esta energía es:

- 1.) Absorbida por la alta atmósfera.
- 2.) Reflejada al espacio por las nubes.
- 3.) Vuelta a dispersar por la atmósfera.
- 4.) Reflejada por la superficie terrestre.
- 5.) Absorbida por el vapor de agua y las nubes.

El 47% de la radiación solar es absorbida por las superficies acuáticas y terrestres de nuestro planeta. La Tierra, considerada aproximadamente como un cuerpo a 290°K (27°C) emite radiaciones de onda larga con su máxima intensidad entre 4 y 12 m (cerca de la región infrarroja, IR). Gran parte de esta radiación es absorbida por el vapor de agua y el dióxido de carbono presentes en la atmósfera, cerca de la superficie terrestre. Como tanto el vapor de agua como el dióxido de carbono son transparentes para la ma-



yoría de la radiación solar pero absorben la radiación de onda larga procedente de la superficie terrestre, causa un cierto calentamiento de la atmósfera, que dependerá de la cantidad de H₂O y CO₂ en la atmósfera, cerca de la superficie terrestre. Este efecto se conoce como ‘efecto invernadero’. Algunos autores han indicado un aumento del 100% de H₂O y CO₂ en la atmósfera podría resultar en un aumento entre 2 y 4 °F en la temperatura atmosférica.²

La absorción de luz por una molécula ocurre más eficientemente cuando las frecuencias de la luz y de una de sus vibraciones coinciden. Sin embargo, la luz de una frecuencia algo mayor o algo menor que la de vibración puede ser absorbida en cierta extensión por un buen grupo de moléculas. Esta capacidad de las moléculas de absorber luz infrarroja en un rango corto de frecuencias, en lugar de absorber justamente una única frecuencia, ocurre debido a que ésta no es la única energía asociada con la vibración que cambia cuando se absorbe un fotón infrarrojo; hay, también, un cambio en la energía asociada con la rotación de la molécula alrededor de su eje interno. Cuando se absorbe luz IR, la energía rotacional de una molécula puede incrementar o disminuir ligeramente y aumentar su energía vibracional. Así, la absorción fotónica ocurre a frecuencias ligeramente superiores o inferiores correspondientes a la de la vibración; generalmente, la tendencia de un gas a la absorción disminuye cuanto más lejana en ambas direcciones sea la frecuencia de la luz de la frecuencia vibracional.³

1.2.2.-Principales gases invernadero.

CO₂: El dióxido de carbono se encuentra en segunda posición en el ranking de los gases cuyo aumento de concentración en la atmósfera está provocando el calentamiento global, detrás del agua, pero podríamos decir que es el primero pues el aumento de concentración de agua es una consecuencia directa del calentamiento global ocasionado por otros gases que no escapan a nuestro control, como explicaremos más adelante. Las moléculas de dióxido de carbono presentes en la actualidad en el aire absorben en conjunto cerca de la mitad de la luz infrarroja térmica que escapa con longitudes de onda comprendidas entre 14 y 16 μm, junto con una importante parte del rango 12-14 μm y 16-18 μm. Esta absorción se debe a las variaciones en la energía absorbida por los movimientos rotacionales del CO₂ cuando cambia la energía vibracional. Así pues, un aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera impedirá que escape más IR, lo cual incrementa el calentamiento del aire.³



H₂O: Las moléculas de agua, que son siempre abundantes en el aire, absorben luz IR térmica a causa de la vibración de flexión H-O-H; el máximo en el espectro debida a esta absorción, ocurre alrededor de 6,3 μm. Así pues, casi toda la, relativamente, pequeña cantidad de IR que escapa en la región 5,5-7,5 μm, es interceptada por el vapor de agua. La vibración de tensión antisimétrica para el agua, ocurre a 2,7 μm, ya fuera de la región del IR térmico. Los aumentos de la energía rotacional de las moléculas de agua, sin que se produzcan cambios en la energía vibracional, eliminan la luz infrarroja de longitud de onda 18 μm y mayores. De hecho, el agua es el gas invernadero más importante de la atmósfera terrestre, en el sentido que produce más calentamiento invernadero que cualquier otro gas, aunque molécula a molécula es menos eficiente en absorber radiación que el CO₂. La presión de vapor de equilibrio del agua líquida, y consecuentemente la concentración máxima de vapor de agua en el aire, aumenta exponencialmente con la temperatura. Así pues, la cantidad del IR térmico redirigido por el vapor de agua, aumentará como resultado de cualquier calentamiento global inducido por otros gases, amplificando el aumento de temperatura. Puesto que éste es un efecto indirecto debido al aumento de los niveles de otros gases, y puesto que no está bajo nuestro control, el incremento del calentamiento debido al agua, habitualmente, se incorpora sin otro comentario posterior, a los efectos del calentamiento directo producidos por otros gases, cuyos aumentos de concentración están intensificando el efecto invernadero.³

Gases traza: Cuando hablamos de gases traza hacemos referencia a gases que aun en baja concentración, tienen repercusiones adicionales sobre el calentamiento global. Para que otros gases influyan negativamente en el calentamiento global, tienen que ser capaces de absorber luz IR térmica dentro del espectro. Si consideramos qué contaminantes pueden contribuir al calentamiento global a parte del CO₂ y el H₂O tenemos que descartar todos los átomos libres así como las moléculas diatómicas homonucleares ya que carecen de vibración de flexión y la vibración de tensión de enlace tiene una frecuencia que se encuentra fuera de la región del IR térmico. Tenemos entonces que los gases traza invernadero importantes son aquellos cuyas moléculas tienen tres o más átomos o la gran mayoría de éstos, ya que poseen muchas vibraciones que absorben en el IR, una o más de las cuales absorbe en la región del IR térmico. Clasificaríamos como gases traza importantes aquellos cuya repercusión en el calentamiento del aire es significativa aun con unas concentraciones mínimas. A continuación, se clasifican los principales gases



traza más importantes, incluyendo los valores de tiempo de residencia, importante pues la repercusión del gas será mayor cuanto más tiempo permanezca en la atmósfera.

3

Gas	Abundancia actual	Velocidad de incremento	Tiempo de residencia (años)	Eficiencia relativa de calentamiento	
				Instantánea	100 años de horizonte
CO ₂	365 ppm	0,40%	50-200	1	1
CH ₄	1,72 ppm	0,50%	12	21	9
N ₂ O	312 ppmm	0,30%	120	206	320
CFC-11	0,27 ppmm	0%	50	12400	12500
Halón-1301	0,002 ppmm	7%	65	16000	19000
HCFC-22	0,11 ppmm	5%	12	1000	3300
HFC-134a	2 ppb	n/a	15	9400	3000

Tabla 2, Gases traza más importantes en el calentamiento global.

Si observamos la Tabla 2 podemos ver que el aumento del metano en el aire origina 21 veces más efecto invernadero que la adición del dióxido de carbono, ya que el CH₄ absorbe mayor fracción de fotones de IR térmico que el CO₂. Sin embargo, considerando que el aumento de CO₂ es 80 veces mayor, significa que, en el presente, el CH₄ es mucho menos importante que el CO₂.

Los CFCs son compuestos gaseosos que están formados por moléculas con átomos de carbono enlazados exclusivamente a flúor y/o cloro, tienen, quizás, el mayor potencial entre todos los gases traza de inducir calentamiento global, ya que son muy persistentes y absorben fuertemente en la ventana 8-13 μm. No obstante el efecto neto de los CFCs sobre la temperatura global es pequeño. El efecto calorífico que producen los CFCs por medio de la redirección del infrarrojo térmico queda cancelado parcialmente por un



efecto separado, el enfriamiento que inducen en la estratosfera debido a la destrucción del ozono.³

1.3.-Agujero de la capa de ozono.

La capa de ozono es una región de la atmósfera que constituye la “pantalla solar natural de la tierra”, puesto que filtra los nocivos rayos ultravioleta (UV) procedentes del sol antes de que lleguen a la superficie de nuestro planeta y causen daño a la especie humana y a otras formas de vida. Cualquier reducción substancial en la cantidad del ozono atmosférico podría amenazar la vida tal y como la conocemos. Así, la aparición, a mediados de los años 80, de un “Agujero” en la capa de ozono sobre la Antártida dio lugar a una importante crisis ambiental.³

El ozono, O₃, es un gas (punto de ebullición: -112°C), que está presente en pequeñas concentraciones por toda la atmósfera. La cantidad total de ozono atmosférico en cualquier lugar se expresa en términos de Unidades Dobson (UD); esta unidad equivale a un espesor de 0,01 mm de ozono puro a la densidad que tendría si se encontrase a la presión del nivel del suelo (1 atm) y a la temperatura de 0°C. La cantidad normal de ozono atmosférico a latitudes templadas es de alrededor 350UD; por tanto, si todo el ozono se llevase a nivel del suelo, la capa de ozono puro alcanzaría sólo 3,5 mm de espesor. Debido a los vientos estratosféricos, el ozono es transportado desde las regiones tropicales hasta las polares. Así pues, cuanto más cerca vivamos del ecuador, menos cantidad total de ozono nos protege de la luz ultravioleta. Las concentraciones medias de ozono en los trópicos son de alrededor 250 UD, mientras que en las regiones subpolares son de 450 UD, excepto cuando aparecen agujeros en la capa de ozono por encima de estas áreas. Hay considerables variaciones naturales de la concentración de ozono en función de la estación del año, con niveles más altos al principio de la primavera y menores en otoño.³

El agujero de ozono en la Antártida fue descubierto por el Dr. Joe C. Farman y sus colaboradores en la estación de observación British Antarctic Survey. Este grupo de investigadores ha ido registrándolos niveles de ozono sobre esta región desde 1957. Los datos obtenidos indican que las cantidades totales de ozono han ido disminuyendo, gradualmente, cada mes de octubre, con un descenso mucho más acusado a partir de finales de la década de los 70. A mediados de los años 80, la pérdida de ozono en primavera en



ciertas altitudes sobre la Antártida fue completa, dando lugar a una pérdida de ozono de más de un 50% de la cantidad total del ozono. Por lo tanto, es apropiado hablar de un “agujero” en la capa de ozono que aparece ahora cada primavera sobre la Antártida y que dura algunos meses. El área promedio cubierta por el agujero de ozono ha aumentado de forma substancial desde que empezó a originarse; en 2001, su tamaño era comparable al continente norteamericano.³

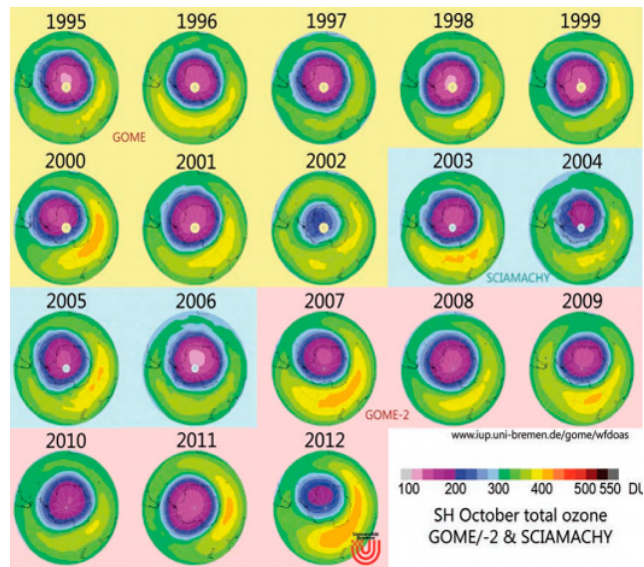
Durante varios años después de su descubrimiento no estaba claro si el agujero era debido a fenómenos “naturales”, que implicaban fuerzas meteorológicas, o bien era debido a algún mecanismo químico que implicaba contaminantes atmosféricos. En este último caso, la especie química sospechosa era el cloro producido, principalmente, por los gases liberados a la atmósfera en grandes cantidades a causa de su utilización, por ejemplo, en recipientes de aerosoles y en acondicionadores de aire. Los científicos predijeron que el cloro podría destruir el ozono, si bien de forma limitada –algunas unidades porcentuales- y sólo después de transcurrir varias décadas. El descubrimiento del agujero de la capa de ozono Antártico fue una sorpresa para todos.³

Con el fin de descubrir por qué cada primavera se formaba el agujero, se organizó una expedición a la Antártida a finales del invierno, en el mes de Agosto de 1986, encabezada por la Dra. Susan Solomon de la administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Boulder, Colorado. Utilizando la luz de la luna como fuente de luz, Solomon y sus colaboradores fueron capaces de identificar, a partir de las longitudes de onda de la luz absorbida por los gases atmosféricos, que ciertas moléculas estaban presentes en la atmósfera muy por encima del suelo. Como resultado de esta investigación y de subsiguientes estudios, se sabe que el agujero ocurre como consecuencia de contaminación por cloro. Además, se ha predicho que el agujero continuará apareciendo cada primavera en las siguientes décadas, y que algún día aparecerá sobre la región Ártica.³

Como consecuencia de estos descubrimientos, los gobiernos de todo el mundo se movilizaron con rapidez para acordar una eliminación progresiva de la producción de los compuestos químicos responsables. El objetivo era tratar que la situación no empeorase con una disminución más severa del ozono sobre áreas pobladas, como ya ocurre, con la correspondiente amenaza a la salud del hombre y de otros organismos.³



Esta movilización parece tener efecto sobre el agujero de la capa de ozono, aunque últimos estudios realizados en 2012 publicados por la Sociedad Meteorológica Americana (AMS) revelan que la temperatura del planeta siguió aumentando, la altura del mar siguió subiendo y el hielo del mar Ártico perdiendo superficie, el agujero de la capa de ozono parece mantenerse estable y reducirse lenta pero gradualmente, mostrando en 2012 la superficie más pequeña en los últimos 20 años.



1.4.-Toxicidad y efectos nocivos para la salud del CO, NOx, SOx y compuestos orgánicos volátiles.

Ya hemos hablado de los problemas que los contaminantes atmosféricos acarrearán al medio ambiente, pero si controlamos la emisión de éstos a gran escala pero permitimos la acumulación en interiores, ya sea una sala de máquinas o un tanque que requiera una atmósfera habitable para los operarios, aunque sea dentro de las emisiones legales para nuestro motor, puede resultar tóxico.

Gases como el dióxido de nitrógeno, NO₂, o el monóxido de carbono, CO, se producen como resultado de los procesos de combustión de combustibles fósiles como los que tienen lugar en la cámara de máquinas o incluso en zonas habitables del buque.

Las concentraciones en el interior del buque de NO₂ a menudo exceden los valores exteriores, debido a escapes en la exhaustación del aire en la cámara de máquinas, estufas, cocinas, acondicionadores de aire y calentadores de agua del tanque hidróforo que funcionan con gas. La temperatura de la llama en estas aplicaciones es suficientemente alta para que el nitrógeno y el oxígeno del aire se combinen para formar NO, que acabará oxidado en NO₂.



El dióxido de nitrógeno, de naturaleza oxidante, es soluble en tejidos biológicos, con lo que podría ser nocivo para el sistema respiratorio. Muchos estudios no han dado con pruebas sólidas que demuestren que esto es posible, más recientemente un estudio realizado por investigadores de la Universidad de Harvard demostró que un aumento de 15 ppm en la concentración media de NO_2 origina alrededor de un aumento del 40% en los síntomas del sistema respiratorio en niños de entre 7 y 11 años. El dióxido de nitrógeno es el único de los óxidos de nitrógeno que es nocivo para la salud y es probable encontrar en las zonas habitables.

El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, resulta de la quema incompleta de combustibles que contienen carbono, como la madera, gasolina, queroseno o el gas natural. La acumulación de este gas en las zonas habitables suele ser resultado de una mala ventilación y el mal funcionamiento de los aparatos, como las estufas de queroseno.

Las concentraciones de monóxido de carbono usuales alcanzan valores de algunas partes por millón, en algunos compartimentos del buque se pueden alcanzar valores de entre 10 y 20 ppm. El mayor peligro del monóxido de carbono viene de su capacidad de complejar la hemoglobina en sangre cuando es inhalado, este complejo recibe el nombre de “carboxihemoglobina”, este complejo impide en correcto enlace de la hemoglobina con el oxígeno, lo que desemboca en una falta de oxígeno en los tejidos. Esto puede desembocar en afecciones cardíacas tal y como las que sufren los fumadores. La exposición continuada a altas concentraciones de CO origina dolores de cabeza, fatiga, inconsciencia y, finalmente, la muerte. Por ello, el control de toda fuente de monóxido de carbono debe tener un correcto sistema de exhaustación que no ponga en riesgo la salud de los operarios, así como un control del aumento de la concentración de CO en la atmósfera habitable del buque debido a causas no controladas (incendios, escapes, etc.) por detectores de monóxido de carbono.

Otros gases que pueden resultar tóxicos y un riesgo para la salud son los utilizados como “gases de enfriamiento”, a menudo utilizados para la refrigeración en ciclos de compresión y descompresión, ya sea para la habitabilidad del buque por acondicionamiento del aire, cámaras frigoríficas, etc. El gas inicialmente utilizados (finales del siglo XIX) para este fin era el amoníaco, pero es tóxico y muy peligroso cuando hay pérdida de gas, más tarde se empezaron a utilizar compuestos de la familia de los CFC, concre-



tamente Freón o CFC-R11 y R12, el cual ya sabemos que es destructor de la capa de ozono, por eso en los últimos años se está buscando un sustitutivo menos dañino para la capa de ozono. No obstante para grandes cámaras frigoríficas de buques de transporte o incluso de algunos pesqueros de alta mar que están provistas de cámaras frigoríficas para mantener el pescado a 0° el gas utilizado sigue siendo el amoníaco o una mezcla del mismo con agua, por lo que el control de escapes en estos casos es muy importante por su alta toxicidad, siendo este un peligro real, un ejemplo sería el accidente ocurrido en el pesquero 75 Tae Baek en 2011, donde un operario perdía la vida por la fuga del gas de refrigeración. (Fuente de la noticia¹¹)

En cuanto al dióxido de azufre, SO₂, es un gas irritante, siendo sus efectos consecuencia de la formación de ácidos sulfúrico y sulfuroso al entrar el gas en contacto con el agua de las mucosas. La principal vía de ingreso del anhídrido sulfuroso al organismo, es el aparato respiratorio, aunque también hay que tener en cuenta que puede pasar al aparato digestivo, en forma de ácidos sulfúrico y sulfuroso, al disolverse en la saliva y deglutirla. Algunos autores consideran también el ingreso por la vía dérmica. Una vez disueltos en la saliva, los ácidos formados, se distribuyen rápidamente por todo el organismo, produciendo una acidosis metabólica, con reducción de la reserva alcalina de la sangre y eliminación compensatoria de productos amoniacales en orina y alcalinización de la saliva. La acción tóxica general, se evidencia por alteraciones del metabolismo proteínico y de los hidratos de carbono, déficit vitamínicos B y C e inhibición de la oxioasa Se considera probable que el ingreso de grandes cantidades de anhídrido sulfuroso lesione el sistema hematopoyético y pueda producir metahemoglobina. En la sangre, el ácido sulfúrico se metaboliza a sulfatos, que se eliminan por la orina. Es muy controvertida la evidencia experimental de potenciación (sinergismo) entre el anhídrido sulfuroso y las partículas de aerosol. La interacción de aerosoles insolubles se considera generalmente inefectiva en la potenciación de los efectos producidos por el gas solo. Sin embargo existe evidencia cualificada de que aerosoles de ciertas sales solubles catalizan la transformación de dióxido de azufre en ácido sulfúrico, la presencia del cual aumenta los efectos irritantes y bronquioconstrictivos que se traducen en un incremento de la resistencia al flujo de aire en los pulmones. El límite de percepción odorífica es de 3 ppm aproximadamente. La irritación ocular tiene lugar a aproximadamente 20 ppm.¹



2.-Reacciones y soluciones.

Además de la lucha contra los gases de efecto invernadero responsables del cambio climático, uno de los principales objetivos del Derecho ambiental es la mejora de la calidad del aire, cuya contaminación provoca sobre todo problemas de salud humana y agresiones al medio ambiente tales como la acidificación o la eutrofización.⁴

2.1.-Protocolo de Kyoto (1997)

Ante la evidencia cada vez más aceptada de la influencia humana en el cambio climático, el Panel Internacional para el Cambio Climático (IPCC) de las Naciones Unidas promovió el Convenio-Marco del Cambio Climático en 1992, entrando en vigor en 1994. Posteriormente se adoptó el Protocolo de Kyoto que actualiza y amplía dicho tratado. El Protocolo de Kyoto (PK) se firmó en 1997 y ha entrado en vigor en 2005. De todos los países industrializados, solamente EE.UU. y Australia faltan por ratificarlo, aunque ambos firmaron en su día el tratado.

El Protocolo de Kyoto es lo que «pone en práctica» la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Basándose en los principios de la Convención, este protocolo compromete a los países industrializados a estabilizar las emisiones de gases de efecto invernadero. La Convención por su parte solo alienta a los países a hacerlo.

El PK, como se le denomina por abreviar, fue estructurado en función de los principios de la Convención. Establece metas vinculantes de reducción de las emisiones para 37 países industrializados y la Unión Europea, reconociendo que son los principales responsables de los elevados niveles de emisiones de gases de efecto invernadero, GEI, que hay actualmente en la atmósfera, y que son el resultado de quemar fósiles combustibles durante más de 150 años. En este sentido el Protocolo tiene un principio central: el de la «responsabilidad común pero diferenciada».

El Protocolo ha movido a los gobiernos a establecer leyes y políticas para cumplir sus compromisos, a las empresas a tener el medio ambiente en cuenta a la hora de tomar decisiones sobre sus inversiones, y además ha propiciado la creación del mercado del carbono.⁵



El Protocolo de Kyoto apenas hace una mención al transporte marítimo, que queda excluido de los objetivos generales de reducción de emisiones. Se dice únicamente:

Las Partes incluidas en el Anexo I procurarán limitar o reducir las emisiones de gases de efecto invernadero no controlados por el Protocolo de Montreal generadas por los combustibles del transporte aéreo y marítimo internacional trabajando por conducto de la Organización de Aviación Civil Internacional y la Organización Marítima Internacional, respectivamente.

No hay por tanto cuotas obligatorias de reducción de emisiones para el transporte marítimo, pero la OMI deberá desarrollar normas al respecto a medio plazo.

El camino a seguir.

En general el Protocolo de Kyoto es considerado como primer paso importante hacia un régimen verdaderamente mundial de reducción y estabilización de las emisiones de GEI, y proporciona la arquitectura esencial para cualquier acuerdo internacional sobre el cambio climático que se firme en el futuro. Cuando concluya el primer período de compromiso del Protocolo de Kyoto en 2012, tiene que haber quedado decidido y ratificado un nuevo marco internacional que pueda aportar las severas reducciones de las emisiones que según ha indicado claramente el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) son necesarias.

2.2.-Legislación Europea.

La política europea combate los distintos tipos de contaminantes y fuentes de contaminantes. Además, la Comisión propuso en 2005 una estrategia temática con el fin de reducir antes de 2020 el número de víctimas mortales de la contaminación atmosférica en un 40 % respecto a las cifras del año 2000.⁴

La Unión Europea desea dar cuenta de los problemas medioambientales y de salud causados por las emisiones atmosféricas de los buques de navegación marítima y definir objetivos, acciones y recomendaciones con el fin de reducir esas emisiones durante los próximos diez años.

Esta estrategia incluye el PK y una Directiva relativa al contenido en azufre de los combustibles para buques (véase más adelante el apartado «Actos conexos»)⁴.



Influencias en el medio ambiente y la salud

Las emisiones atmosféricas de los buques de navegación marítima pueden clasificarse en *contaminantes atmosféricos*, *gases de efecto invernadero* y *sustancias que agotan la capa de ozono*. Estas emisiones implican riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) y óxidos nitrosos (NO_x) procedentes de los buques provocan deposiciones ácidas, que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente, además de micropartículas que pueden ser dañinas para la salud. Las emisiones de NO_x y compuestos orgánicos volátiles (COV) contribuyen a la formación de ozono superficial que puede perjudicar a la salud y al medio ambiente. Las emisiones de NO_x contribuyen a una eutrofización nociva para el medio ambiente. Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) contribuyen al cambio climático. Las de halón afectan a la capa de ozono.

Las emisiones de contaminantes atmosféricos y de gases de efecto invernadero de los buques en las aguas comunitarias en 2000 y las previsiones de emisiones para 2010 y sus repercusiones en el medio ambiente figuran en un cuadro del PK. Otros gráficos indican las emisiones de SO₂ de los buques en las zonas marítimas de la Unión, la contribución de las emisiones de SO₂ y NO_x de los buques a la acumulación de superaciones de las cargas críticas de acidez, la contribución de las emisiones de NO_x y COV a las concentraciones de ozono superficial en Europa y la contribución de las emisiones de NO_x de los buques a la acumulación de superaciones de las cargas críticas de nitrógeno nutriente.⁴

Medidas preventivas de la Unión Europea.

A escala internacional, el anexo VI del Convenio Marpol (adoptado por la Organización Marítima Internacional en 1997, pero que aún no ha entrado en vigor) establece normas sobre la prevención de la contaminación del aire provocada por los buques. Por su parte, el Protocolo de Kioto insta a limitar las emisiones de gases de efecto invernadero procedentes de los buques.

Hasta la fecha, la mayoría de la legislación comunitaria relativa a las emisiones atmosféricas no se aplica a los buques. Como consecuencia, estas emisiones son elevadas en la Unión Europea en comparación con otras emisiones de fuentes terrestres. Por ejemplo, las emisiones de SO₂ de los buques en los mares europeos representarán un 75%



del total de las fuentes terrestres en la UE en 2010. No obstante, varias leyes comunitarias obligan a la Comisión Europea unidas a adoptar medidas en el ámbito de las emisiones de los buques:

- Directiva 2001/81/CE sobre límites nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos: exige a la Comisión que notifique la contribución de las emisiones del tráfico marítimo a la acidificación, a la eutrofización y a la formación de ozono en el suelo.
- Directiva 1999/32/CE relativa a la reducción del contenido de azufre de determinados combustibles líquidos: fija los límites de azufre de los gasóleos para buques utilizados en las aguas territoriales comunitarias.
- Directiva 1994/63/CE sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio [Diario Oficial L 365 de 31.12.1994]: la Comisión debe reflexionar sobre la ampliación de su ámbito de aplicación a la carga y descarga de buques.
- Reglamento (CE) n° 2037/2000 sobre las sustancias que agotan la capa de ozono: prohíbe la utilización y la comercialización de halones en la Unión.
- Programa « Aire puro para Europa »: combate todas las fuentes de emisiones atmosféricas.
- Sexto programa de acción en materia de medio ambiente: su objetivo es alcanzar unos niveles de calidad del aire que no tengan efectos inaceptables en la salud humana ni en el medio ambiente y estabilizar las emisiones de gases de efecto invernadero para evitar las variaciones artificiales del clima.

Se han aplicado distintos instrumentos económicos en varios puertos y países del mundo al efecto de reducir las emisiones atmosféricas de los buques. Entre estos instrumentos se cuentan impuestos diferenciados para los fuelóleos para buques, tasas diferenciados por el acceso a los puertos e impuestos sobre el tonelaje diferenciados.⁴

Objetivos y medidas de la estrategia europea.

Los objetivos de la presente estrategia son los siguientes:

- Reducir las emisiones de SO₂ de los buques que contribuyan a la superación de las cargas críticas de acidificación y que afecten a la calidad del aire local.



- Reducir las emisiones de NOx de los buques cuando contribuyan a la superación de las cargas críticas de acidificación y de eutroficación y a los niveles de ozono superficial que afecten a la salud y al medio ambiente.
- Reducir las emisiones de partículas primarias cuando afecten a la calidad del aire local.
- Reducir los niveles de emisión de COV cuando contribuyan a niveles de ozono superficial que afecten a la salud y al medio ambiente.
- Reducir las emisiones de CO2 unitarias de los buques.
- Eliminar las emisiones de sustancias que agotan la capa de ozono de todos los buques que navegan por aguas de la UE.

Para alcanzar estos objetivos, la Comunicación propone varias medidas, tales como:

- Coordinar la posición de los países miembros de la Unión en la Organización Marítima Internacional (OMI) con el fin de adoptar medidas estrictas dirigidas a reducir las emisiones de los buques. La entrada en vigor del anexo VI del Convenio Marpol, que establece normas sobre la prevención de la contaminación del aire provocada por buques, es un elemento fundamental de esta estrategia.
- Aprobar la propuesta de Directiva por la que se modifica la Directiva 1999/32 al efecto de limitar el contenido en azufre de los combustibles para buques (véase más adelante el apartado «actos conexos»).
- Modificar la Directiva 1997/68/CE sobre las emisiones de NOx y partículas de los motores de las unidades móviles no de carretera.
- Presentar una propuesta al efecto de reducir las emisiones de NOx de los buques de navegación marítima si la OMI no presenta medidas más estrictas a escala mundial antes de 2007.
- Suprimir antes de 2010 la excepción por la que se autoriza la utilización de hálón en los buques comerciales que transitan por las aguas comunitarias.
- Puesto que ahora no hace falta tomar medidas, reexaminar la posibilidad de presentar posteriormente una propuesta con el objeto de reducir las emisiones de COV en las operaciones de carga de los buques.
- Estudiar la creación de un sistema de instrumentos económicos para reducir las emisiones al aire de los buques por encima de los límites requeridos por la legislación.



- Poner en marcha un sistema de precios que favorezca a las compañías marítimas más respetuosas con el medio ambiente.
- Financiar la investigación en ámbitos que faciliten la reducción de las emisiones de los buques.
- Organizar seminarios sobre las mejores prácticas en el ámbito de las tecnologías de reducción de las emisiones de los buques.⁴

2.3.- OMI

Organización Marítima Internacional - es el organismo especializado de las Naciones Unidas responsable de la seguridad de la navegación y la prevención de la contaminación del mar por los buques.

El comercio marítimo es quizás la más internacional de las industrias de todo el mundo, abarcando más de 90 por ciento del comercio mundial mediante el transporte de enormes cantidades de costosa carga efectiva, limpia y segura.

La cadena de propiedad y la gestión que rodea todo buque puede abarcar muchos países y a lo largo de su vida útil se mueve entre diferentes jurisdicciones, a menudo lejos de su país de registro. Hay, por tanto, una necesidad de normas internacionales para regular el transporte marítimo que sea adoptado y aceptado por todos. Los primeros tratados marítimos se remontan al siglo XIX. Más tarde, el Titanic, desastre de 1912, dio lugar al primer Convenio Internacional para la Seguridad de la Vida Humana en el Mar, SOLAS. Siendo el tratado más importante que hace frente a la seguridad marítima en el mar.

Siempre se ha reconocido que la mejor manera de mejorar la seguridad en el mar es mediante el desarrollo de normas internacionales que sean seguidas por todos los países de comercio portuario y, desde la mitad del siglo XIX en adelante, se adoptaron una serie de tratados. Varios países propusieron que un organismo internacional permanente debía ser establecido para promover la seguridad marítima con mayor eficacia, pero no fue hasta la creación de las propias Naciones Unidas que estas esperanzas se hicieron realidad. En 1948, una conferencia internacional en Ginebra adoptó una convención que establece formalmente la OMI, el nombre original era la Organización Consultiva Marítima Intergubernamental o IMCO, pero el nombre fue cambiado en 1982 a la OMI.



El mandato original de la OMI se ocupa principalmente de la seguridad marítima. Sin embargo, como consecuencia de la Convención OILPOL 1954, la Organización, poco después de comenzar a funcionar en 1959, asumió la responsabilidad de los problemas de contaminación y, posteriormente, a lo largo de muchos años, ha adoptado una amplia gama de medidas para prevenir y controlar la contaminación causada por los buques y para mitigar los efectos de cualquier daño que pueda ocurrir como resultado de las operaciones y accidentes marítimos.

Estas medidas han demostrado ser exitosas en la reducción de la contaminación procedente de buques e ilustrar el compromiso de la industria del transporte marítimo de la Organización en la protección del medio ambiente. De los 51 tratados instrumentos que la OMI ha adoptado hasta la fecha, 21 están directamente relacionadas con el ambiente, o 23 si se incluyen los aspectos ambientales de la Recuperación y Convenios remoción de naufragios.

El Comité de Protección del Medio Marino (MEPC) es el organismo técnico superior de la OMI sobre cuestiones relacionadas con la contaminación del mar. Esto es ayudado en su trabajo por una serie de subcomités de la OMI.

La Organización estará constituida por una Asamblea, un Consejo, un Comité de Seguridad Marítima, un Comité Jurídico, un Comité de Protección del Medio Marino, un Comité de Cooperación Técnica, un Comité de Facilitación y los órganos auxiliares que la organización juzgue necesario crear en cualquier momento, y una Secretaría.⁶

El convenio Marpol hace continua referencia a las circulares emitidas por el Comité de Protección del Medio Marino (MEPC), y es éste el convenio de la OMI para prevenir la contaminación ocasionada por los buques.⁶

2.3.1.-MARPOL

El convenio MARPOL es el Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación ocasionada por los Buques. Como su propio nombre indica, tiene por objetivo regular la contaminación originada por los barcos en el medio marino. Dicho convenio, en sus seis anexos cubre la contaminación por hidrocarburos, por sustancias nocivas



líquidas transportadas a granel, por sustancias perjudiciales transportadas en bultos, por aguas sucias, por basuras y la contaminación atmosférica.

Historia

La Conferencia Internacional sobre la Contaminación del Mar, 1973, convocada por la Organización Marítima Internacional (OMI) y celebrada del 8 de octubre al 2 de noviembre de 1973, adoptó el Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques, 1973. La misma conferencia aprobó también el Protocolo I (Disposiciones para formular los informes sobre sucesos relacionados con sustancias perjudiciales) y el Protocolo II (Arbitraje). El convenio se modificó posteriormente mediante el Protocolo 1978, que fue aprobado por la conferencia internacional sobre seguridad de los buques tanque y prevención de la contaminación, convocada por la OMI y celebrada del 6 al 17 de febrero de 1978. El convenio modificado por el Protocolo de 1978 se conoce como “Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques, 1973, modificado por el Protocolo de 1978” o, de manera abreviada, “MARPOL 73/78”.

Los cinco anexos del Convenio contienen las reglas aplicables a las diversas fuentes de contaminación ocasionada por los buques. El convenio también fue modificado por el Protocolo de 1997, mediante el cual se añadió un sexto anexo. Cabe observar que el Comité de Protección del Medio Marino (MEPC), en su 56° periodo de sesiones, decidió que, cuando se hiciera referencia al Convenio y a sus anexos en conjunto, debería utilizarse el nombre “Convenio MARPOL” en vez de “MARPOL 73/78”, ya que este último no incluye el Anexo VI – Prevención de la contaminación atmosférica ocasionada por los buques -, que se adoptó mediante el Protocolo de 1997.

Desde su creación en 1974, el MEPC ha examinado varias disposiciones del Convenio MARPOL que requerían aclaración, o cuya aplicación había planteado dificultades. A fin de resolver tales ambigüedades y dificultades de manera uniforme, el MEPC decidió que era conveniente elaborar interpretaciones unificadas. El MEPC reconoció que, en determinados casos, era necesario enmendar las reglas existentes o introducir nuevas reglas con el fin de reducir aún más la contaminación ocasionada por los accidentes y por la explotación de los buques. Estas actividades del MEPC han dado lugar a varias interpretaciones unificadas y enmiendas del Convenio.



El convenio MARPOL está compuesto de seis anexos, cada uno de ellos aborda la contaminación de diferentes naturalezas y los Protocolos I y II

Protocolo I – Disposiciones para formular los informes sobre sucesos relacionados con sustancias perjudiciales.

Este Protocolo fue aprobado el 2 de noviembre de 1973 y posteriormente modificado por las enmiendas de 1985 y 1996

Anexo I – Reglas para prevenir la contaminación por hidrocarburos.

El anexo I entró en vigor el 2 de octubre de 1983. Trata la contaminación por hidrocarburos ocasionada por la operación y accidentes de los buques.

Anexo II: Reglas para prevenir la contaminación por sustancias nocivas líquidas transportadas a granel.

Detalla los criterios de descarga y medidas de control para la prevención de la contaminación de sustancias líquidas nocivas transportadas a granel. Hay alrededor de 250 sustancias evaluadas de las que se dice dónde deben ser recogidas y con qué concentración pueden ser descargadas al mar.

Anexo III: Reglas para prevenir la contaminación por sustancias perjudiciales transportadas en bultos.

El anexo III entró en vigor el 1 de julio de 1992. Hace referencia a las sustancias contaminantes son las recogidas en el código IMDG. Contiene requisitos generales sobre el embalaje, marcado, etiquetado, documentación, estiba, limitaciones cuantitativas, excepciones y notificaciones.

Anexo IV: Reglas para prevenir la contaminación por aguas sucias de los buques.

Entró en vigor el 27 de septiembre de 2003. Contiene los requisitos de descarga de aguas sucias. Todas las descargas de aguas sucias están prohibidas a excepción de que la descarga se haga con el buque navegando y se haya hecho un tratamiento de las aguas sucias o bien se hayan desmenuzadas y desinfectadas, en ese caso se podrán descargar a una distancia mínima de 3 millas de la costa. Las aguas sucias no desmenuzadas ni desinfectadas podrán ser descargadas a 12 millas de la costa.

Anexo V: Reglas para prevenir la contaminación por basuras de los buques.



Entró en vigor el 31 de diciembre de 1988. Identifica diferentes tipos de basuras y especifica como pueden ser descargadas y a que distancia debe hacerse. Prohíbe la descarga de plásticos al mar.

Anexo VI: Prevención de la contaminación atmosférica

Entro en vigor el 19 de mayo de 2005. Marca límites de emisión de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno para los gases de escape de los motores de los buques. Prohíbe la emisión de sustancias nocivas para la capa de ozono y designa áreas de emisiones restringidas de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y partículas inquemadas.⁷

La última modificación al anexo VI entró en vigor el 1 de enero de 2013, esta obliga a una significativa reducción de los gases de efecto invernadero en los buques, objeto de contaminación y causa de los problemas descritos anteriormente.⁷

2.4.-Legislación española.

Aunque la Unión Europea y la OMI se encarguen de la regulación de la contaminación ocasionada por los buques, éstos a su vez se tienen que ajustarse a la legislación nacional.

En España, el departamento competente en la protección del medio ambiente y, por tanto, del control de las emisiones es el “Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente”.

El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente es el Departamento competente en el ámbito de la Administración General del Estado para la propuesta y ejecución de la política del Gobierno en materia de:

- Lucha contra el cambio climático
- Protección del patrimonio natural, de la biodiversidad y del mar
- Agua
- Desarrollo rural
- Recursos agrícolas, ganaderos y pesqueros
- Alimentación⁸



El Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente pone a disposición una guía de la normativa estatal sobre emisiones a la atmósfera que hace referencia a la Ley 34/2007 y Real Decreto 100/2011²¹.

3.-Contaminantes.

Entre las clasificaciones que admiten los contaminantes de origen químico está la que los divide en primarios y secundarios. Hablamos de contaminante primario como de aquel emitido directamente a la atmósfera por la fuente emisora, como es el caso de los aerosoles, óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), halógenos, hidrocarburos, metales pesados (As, Ni, Hg, Cd, ...), etc. Decimos que un contaminante es secundario cuando se forma por la reacción de un primario con los componentes propios de la atmósfera, normalmente favorecido por reacciones fotoquímicas. Así encontramos al ozono (O₃), aldehídos (R-CHO), cetonas (R-CO-R'), ácidos (R-COOH), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), nitratos de peroxiacetilo (PAN), etc. Otra clasificación posible para los contaminantes químicos es atendiendo a su estado de agregación. Así encontramos:

-Gases: Aquellas sustancias cuyo estado físico es gaseoso a temperatura 25°C y presión de 760 mm Hg. Ej: CO₂, SO₂, CO, NO_x, O₃.

-Partículas (aerosoles): Suspensiones en medio gaseoso de partículas sólidas y líquidas, de diámetro inferior a 100 µm y velocidad de sedimentación menor de 0,24 m/s. Dentro de estos aerosoles encontramos:

* Vapores: Estado físico sólido o líquido a 25°C y 760 mm Hg. Ej: alcoholes, aldehídos, ésteres, hidrocarburos aromáticos.

* Nieblas (MIST): Aerosol líquido-gas con partículas de líquido raramente visibles por el ojo humano, producidas por condensación de la fase gaseosa o por dispersión de un líquido. Ej: aceite mineral, HCl, H₂SO₄.

* Bruma (FOG): Aerosol líquido-gas con partículas de líquido visibles a simple vista, originadas por condensación de vapores, $2 < \varnothing < 60 \mu\text{m}$



- * Polvo (DUST): Suspensión de partículas procedentes de una disgregación mecánica, con tamaños diversos e irregulares. Ej: asbestos, carbón, caolín, madera, sílice.
- * Humo metálico (FUME): Suspensión de partículas procedentes de una condensación. $\emptyset < 1 \mu\text{m}$. Ej: Al, Cd, Cr, Sn, Pb.
- * SMOKE: Suspensión de partículas procedentes de una combustión incompleta. $\emptyset < 1 \mu\text{m}$.
- * SMOG: Concentración de SMOKE y FOG. Partículas sólidas y líquidas $0,01 < \emptyset < 2 \mu\text{m}$.
- * Fibras: Partículas con longitud mayor a 5 veces su diámetro.

Definimos nivel de un contaminante como la concentración de este contaminante en el aire ambiente o su depósito en superficies en un momento determinado. Generalmente se mide en partes por mil millones en volumen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$, P/V).

La Tabla 3 presenta, para los principales contaminantes, el porcentaje de su procedencia, según sea natural o antropogénica. Es interesante destacar que el 80% de los contaminantes atmosféricos de origen antropogénico proceden de la utilización de combustibles fósiles. En la actualidad, está en vigor la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Según esta Ley, se define contaminación atmosférica como la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza. La contaminación atmosférica puede afectar tanto a escala global (macroescálica) como a escala local (microescálica), pudiéndose situar la misma en tan sólo la acción del hombre (contaminación de origen antropogénico, antrópico o artificial) o simplemente en causas naturales (contaminación natural).



CONTAMINANTES	FUENTES	
	NATURALES (%)	ANTROPOGÉNICAS (%)
Aerosoles	88,7	11,3
SO _x	57,1	42,9
CO	90,6	9,4
NO _x	88,7	11,3
HC	84,5	15,7

Tabla 3, Origen de los contaminantes.

3.1.-Óxidos de Nitrógeno.

El monóxido de nitrógeno (NO) es un gas incoloro y su concentración ambiental es por lo general menor de 0,5 ppm. A estas concentraciones, su toxicidad biológica en términos de la salud humana es insignificante. Sin embargo, el monóxido de nitrógeno es un precursor de la formación del dióxido de nitrógeno y es un compuesto activo en la formación del smog fotoquímico. Por tanto, inicia reacciones que producen contaminantes del aire. Por consiguiente, el control del NO es un factor importante en la reducción de la contaminación del aire.²

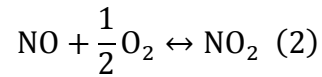
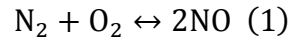
Según un estudio técnico para la UE (Carlier M.: “Impacto previsible de las nuevas normas de la OMI y de la UE sobre contenido de azufre en los combustibles marinos”. Bilbao, 27 de enero de 2005.), las emisiones de NO_x desde buques en aguas de la UE supusieron 3,6 millones de toneladas en el año 2000. Aproximadamente el 56% de esta cantidad se produce por navegaciones entre puertos de la UE, un 35% se produce por buques que llegan o salen de puertos de la UE con origen o destino en terceros países, mientras que las emisiones de buques que pasan por aguas de la UE sin tocar en sus puertos supone apenas el 7% del total. La mitad de las emisiones las producen buques con banderas de la UE y el resto con banderas de otros países. Por ello, el control de las emisiones de los buques de bandera europea y de los buques que tocan puertos de la UE es fundamental para minimizar estas emisiones.⁹

3.1.1.-Termodinámica de la formación del NO en NO₂.

Para interpretar correctamente los datos, hacer sugerencias para la modificación de los equipos en uso, y diseñar nuevos equipos, se deberá tener un entendimiento básico de la



termodinámica y cinética de las reacciones entre el nitrógeno y el oxígeno, especialmente a altas temperaturas. Las dos reacciones globales de importancia son aquellas que producen monóxido de nitrógeno, NO, y dióxido de nitrógeno, NO₂. Las reacciones de equilibrio son



En la Tabla 4 se muestra la ecuación de la constante de equilibrio K_p para la reacción (1), y los valores típicos de K_p, basados en las tablas termodinámicas de la JANAF. El valor de K_p es extremadamente pequeño (<10⁻⁴) para temperaturas por debajo de 1.000°K (1.350°F). Luego, hasta esta temperatura, la presión parcial del NO y, por tanto, la cantidad en equilibrio de NO sería muy pequeña. Por encima de 1.000°K se podrían formar cantidades apreciables de NO.

°K	K _p
300	10-30
1.000	7,5x10 ⁻⁹
1.200	2,8x10 ⁻⁷
1.500	1,1x10 ⁻⁵
2.000	4,0x10 ⁻⁴
4.040	3,5x10 ⁻³

Tabla 4, Constantes de equilibrio para la formación de monóxido de nitrógeno a partir de oxígeno y nitrógeno moleculares (1). Fuente: Tablas termodinámicas JANAF, Dow chemical Company.

°K	4N ₂ /O ₂ (ppm)	40N ₂ /O ₂ (ppm)
1.200	210	80
1.500	1.300	500
1.800	4.400	1.650
2.000	8.000	2.950



2.200	13.100	4.800
2.400	19.800	7.000

Tabla 5, Composición típica del NO a diversas temperaturas para la reacción de equilibrio $N_2+O_2 \leftrightarrow 2NO$ como una función de la composición inicial de N_2/O_2 . Fuente: Tablas termodinámicas JANAF, Dow chemical Company.

°K	Kp
300	10 ⁻⁶
500	1,2x10 ²
1.000	1,1x10 ⁻¹
1.500	1,1x10 ⁻²
2.000	3,5x10 ⁻³

Tabla 6, Constantes de equilibrio para la reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno. Fuente: Tablas termodinámicas JANAF, Dow chemical Company.

La Tabla 5, presenta una lista de la cantidad teórica de NO en equilibrio para dos situaciones especiales. Los datos de la segunda columna son para el nitrógeno y el oxígeno inicialmente presentes en una relación 4:1, y no habiendo otros gases presentes. La tercera columna es para una razón 40:1, pero en una mezcla gaseosa del producto, aproximadamente representativa de la combustión de hidrocarburos con 10 por ciento de exceso de aire. Los valores representan solamente una aproximación a las condiciones reales de combustión, ya que no se ha tenido en cuenta la presencia de CO₂ y el H₂ en los gases del escape. No obstante, los valores indican en realidad dos puntos. Primero la formación del NO en equilibrio aumenta rápidamente con la temperatura. [Nótese que la temperatura de la llama en las reacciones de hidrocarburos está en las cercanías de 1.900 a 2.200°K, para concentraciones del aire ligeramente mayores que las estequiométricas]. Segundo, los valores de equilibrio del NO tienen el mismo orden de magnitud que los valores medidos.

Los valores de Kp para la reacción (2) aparecen en la lista de la Tabla 6. La constante de equilibrio, Kp, para la formación del NO₂ disminuye con el aumento de la temperatura. Por tanto, la formación del NO₂ se ve favorecida por las temperaturas bajas, pero el



NO₂ se disocia nuevamente a NO a temperaturas más altas. Según la temperatura se eleva por encima de 1.000°K, la formación del NO₂ se hace cada vez menos probable en condiciones de equilibrio.

En los procesos reales de combustión, las reacciones (1) y (2) ocurren simultáneamente. En la Tabla 7 se muestran las concentraciones de equilibrio pronosticadas para el NO y el NO₂ en un gas de combustión típico (3,3 por ciento de O₂, 76 por ciento de N₂). Con base solamente en estos datos termodinámicos, existirá la situación siguiente para las reacciones globales que incluyen el NO y el NO₂. Se formará poco NO o NO₂ a la temperatura ambiente. Cualquier cantidad de NO que se forme se convertirá en NO₂. En el rango de 800°K las cantidades presentes serán todavía despreciables, a pesar de que la cantidad de NO sobrepasa ahora la de NO₂. No obstante, a las temperaturas convencionales de combustión (>1.500°K) es posible una formación apreciable de NO, con cantidades de NO₂ presentes.

°K	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)
300	1,1x10 ⁻¹⁰	3,3x10 ⁻⁵
800	0,77	0,11
1.400	250	0,87
1873	2.000	1,8

Tabla 7, Pronóstico de la composición en equilibrio del NO y del NO₂ a varias temperaturas para las reacciones simultáneas $N_2+O_2 \leftrightarrow 2NO$ y $NO+1/2 O_2 \leftrightarrow NO_2$ para una composición inicial de 3,3 por ciento de O₂ y 76 por ciento de N₂.

Sin embargo, todos los gases de combustión se enfrían finalmente. Por ejemplo, en una planta de energía eléctrica, el enfriamiento se deberá a la transferencia de calor del gas a vapor en la caldera, sobrecalentador, economizador y precalentador de aire. La temperatura decreciente desplazará la composición de equilibrio del NO y el NO₂. Si estuviera presente un exceso de oxígeno, según se enfríe el gas, se preferirá la conversión del NO al NO₂ (2). La termodinámica pronostica entonces que el gas algo enfriado que sale de un proceso de combustión consistirá principalmente de NO_x en la forma de NO₂.

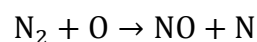
Esto no es lo que sucede en realidad. A pesar de que la forma ambiental o global del contaminante NO_x sea NO₂, los gases de la combustión que salen de la mayoría de los procesos de combustión contendrán predominantemente NO. Aproximadamente, del 90



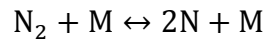
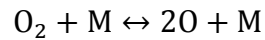
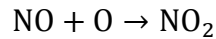
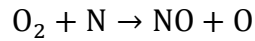
al 95 por ciento del NO_x emitido en los procesos de combustión aparecerá bajo la forma de NO. El NO en los gases de la combustión es termodinámicamente inestable según entra al medio ambiente y cae su temperatura. No obstante, tanto la descomposición del NO en NO₂ y O₂, como la reacción del NO con el O₂ para formar NO₂, están limitadas cinéticamente. Según cae la temperatura por debajo de los 1.150°K, las tasas de estas reacciones se hacen muy pequeñas. Por tanto, la concentración final de los óxidos de nitrógeno en los gases de la combustión se queda esencialmente bloqueada a los valores hallados durante su formación a temperaturas más altas. Como ya se indicó, la cantidad de NO₂ formada a temperaturas más bajas (por debajo de 1.500°K), las tasas de estas reacciones se hacen muy pequeñas. Por tanto, el NO formado en los gases de la combustión a temperaturas más altas es arrastrado a la atmósfera ambiental. El volumen de la reacción de oxidación del NO al NO₂ tiene lugar en la atmósfera durante un periodo dictado por la cinética de las reacciones. La descomposición del NO en N₂ y O₂ está limitada por la alta energía de activación (~375 kJ/g·mol) de la reacción, la que limita la tasa. Por tanto, el NO formado a temperaturas altas, forma preferentemente NO₂ a temperaturas más bajas, antes que descomponerse.

El mecanismo cinético de la reacción para la formación de NO₂ a partir de N₂, no es tan simple ni tan sencillo como el presentado por las ecuaciones globales (1) y (2). En primer lugar, existe la evidencia de que se puede formar una cantidad considerable de NO₂ en la zona de precalentamiento que precede a la zona principal de la flama. Parte de este NO₂ se descompone en NO en la zona de la flama, y se formará NO por algún otro mecanismo dentro o por encima de la zona de la flama. El estudio de donde se obtuvo esta información implicaba una flama de metano y aire; dos tercios del aire estequiométrico estaba premezclado con el combustible.

En segundo lugar, las reacciones globales se obtienen por medio de un complicado conjunto de reacciones cinéticas que pueden incluir cierto número de especies intermedias. Por ejemplo, se considera por lo general que la tasa a la que se forma el NO, está controlada por la reacción



Como suplemento a esta reacción, también se podrían encontrar las siguientes reacciones importantes dentro del esquema global de reacción:



Donde M es un cuerpo que no reacciona. Por tanto, se debe reconocer que a pesar de que se trata específicamente de la formación del NO y el NO₂ en las reacciones de combustión, la química que interviene resulta compleja y está abierta todavía a discusión.

El comentario anterior enfatiza la importancia de dos parámetros en la formación de NO_x, temperatura y tiempo. Básicamente, a temperaturas elevadas (>1.900°K) tanto la termodinámica como la cinética favorecen la formación de NO. Por tanto, se deberán evitar los picos de temperatura. Existen dos maneras para obtener este resultado:

- Evitar las altas tasas de liberación de calor.
- Alcanzar altas tasas de remoción de calor.

Un posible resultado de estos métodos sería limitar a un mínimo el tiempo de residencia a las temperaturas pico. Si la temperatura en la zona de combustión se puede disminuir, las tasas de reacción se convertirán entonces en el factor limitante. En este caso, el perfil de temperatura contra tiempo del mezclado reactivo controla la composición última de los gases de la combustión según sale del equipo. A esas temperaturas más bajas, la cinética de formación es más importante que la cinética de descomposición, puesto que no se llega al equilibrio.

El contenido de oxígeno de la mezcla reactiva representa un tercer parámetro que está estrechamente ligado con la temperatura. La relación entre el aire y el combustible determinan en gran parte la temperatura pico. A pesar de que la relación estequiométrica entre el aire y el combustible conduce esencialmente a la máxima temperatura de combustión posible, la concentración máxima en equilibrio del NO_x ocurre a un por ciento de aire estequiométrico algo más alto del 100%.

Si la implicación de esta cifra es correcta cualitativamente para las reacciones de combustión en general, se tiene entonces que la combustión constituye un enfoque para el control del NO_x cuando está cerca del valor estequiométrico del aire. Esto es causa de problemas con los otros contaminantes del aire en los procesos de combustión. No obs-

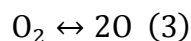


tante, la operación dentro de la zona con una relación rica entre combustible y el aire constituye la base para un enfoque al control del NO_x.²

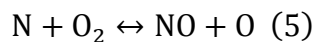
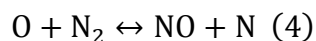
3.1.2.-Cinética de la formación del monóxido de nitrógeno en los procesos de combustión.

Como se indicó en el apartado anterior, las cantidades de NO y NO_x que se forman en los varios sistemas de combustión no quedan explicados de una manera adecuada sólo mediante un análisis termodinámico. Es necesario tener también en cuenta la tasa de reacción. La aplicación de la cinética química a los procesos que contienen nitrógeno y oxígeno procedentes del aire atmosférico ha ayudado a elucidar la estructura del sistema de reacción química, que conduce a la formación de los óxidos de nitrógeno. A pesar de que el mecanismo general de reacción es muy complejo y algunos de los detalles son todavía temas de controversia, se ha logrado un avance considerable desde mediados de la década de los 60.

El interés que se ha tenido en pronosticar las emisiones de monóxido de nitrógeno de fuentes móviles y estacionarias ha llevado a la formulación de varios modelos analíticos para la formación de NO en los procesos de combustión. Una característica inherente de dichos modelos es un mecanismo de reacción (cinético) para la formación de NO del nitrógeno atmosférico. El modelo básico actualmente en uso tuvo su origen en los trabajos de Zeldovich y colaboradores, hacia 1946. Una vez que se hayan formado los átomos de oxígeno por el proceso



las reacciones primarias que interesan, según los mecanismos de cadenas de radicales libres, serán



Es interesante observar que a pesar de que el oxígeno atómico se forma por la disociación del oxígeno diatómico, como se indica en la ecuación (3), no se considera el nitrógeno atómico como formado del nitrógeno diatómico por disociación. En su lugar, el nitrógeno atómico se forma por medio de la reacción expresada en la ecuación (4). La

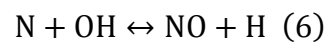


razón para la cantidad significativa de oxígeno atómico formado por disociación cuando se le compara con el nitrógeno atómico, es evidente cuando se comparan los valores de K_p para las dos reacciones de disociación, como una función de la temperatura, como se muestra a continuación.

Temperatura, °K	2000	2200	2400	2600	2800
$\log_{10}K_p$ para $O_2 \leftrightarrow 2O$	-6,356	-5,142	-4,13	-3,272	-2,536
$\log_{10}K_p$ para $N_2 \leftrightarrow 2N$	-18,092	-15,81	-13,908	-12,298	-10,914

Obsérvese que el valor de K_p para la última reacción es mucho menor que el de la disociación de O_2 . Por tanto, se puede no tener en cuenta su efecto. Sin embargo, nótese que los valores de K_p para la disociación del O_2 son pequeños; por ello, la cantidad de oxígeno atómico formado es extremadamente pequeña, aun a las temperaturas elevadas que se encuentran en las zonas de llama.

Se supone que las reacciones básicas de combustión se equilibran antes del inicio de la formación de NO en la zona de poscombustión de las llamas. Otra reacción elemental que se añade frecuentemente a la lista es

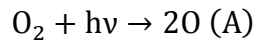


No obstante, las reacciones (4) y (5) son, con mucho, las más importantes en términos de la formación del NO en las llamas pobres y moderadamente ricas ($\varphi \leq 1,2$). La reacción (6) tiene su importancia en las llamas ricas en combustible para $\varphi \leq 1,2$, donde φ es la relación de equivalencia para la mezcla de combustible y aire. La reacción (4) es la que controla por lo general la tasa, ya que la ruptura del enlace N_2 es la etapa más difícil del mecanismo Zeldovich.²

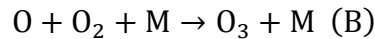
3.1.3.-Reacciones fotoquímicas atmosféricas y papel de los NOx.

3.1.3.1.-El oxígeno monoatómico y la formación del ozono.

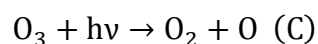
En la alta atmósfera, por encima de las 50 millas, los fotones de alta energía ($\lambda \approx 0,2 \mu m$) atacan al oxígeno molecular, según lo indica la reacción



Esto da por resultado que el oxígeno exista solamente como O monoatómico en esta región. A más bajas alturas, el oxígeno monoatómico experimenta algunas reacciones. Dos de ellas son recombinaciones para formar O_2 y, más importante, la combinación con el O_2 para formar ozono, O_3 , según la reacción



donde M es un tercer cuerpo capaz de aceptar energía. El propio ozono experimenta cambios fotoquímicos ($\lambda \approx 0,2-0,29 \mu$) de modo que



El resultado final es que se crea una capa de ozono por encima de la superficie terrestre, con la mayor concentración (0,03 ppm) en la región entre 10 y 20 millas sobre la superficie terrestre.

Ahora bien, debido a la turbulencia y la difusión en la atmósfera, algunas de las sustancias liberadas por las fuentes originadas por el hombre se exponen a las condiciones de la estratosfera. Cualesquiera óxidos de nitrógeno arrastrados hasta dicha región, o formados allí mismo regresarán probablemente a la tierra como ácido nítrico como resultado del efecto de oxidación en la capa de ozono.

Esta capa de ozono ofrece varios efectos interesantes. Debido a las características de absorción del ozono, actúa como un filtro para las radiaciones ultravioleta, que tratan de llegar a la superficie terrestre. Por tanto, a más baja altitud se reduce algo la actividad fotoquímica. Desde el punto de vista del hombre, dicha reducción es esencial, independientemente de los problemas del neblumo (smog). El cuerpo humano, como está constituido no podría soportar la radiación ultravioleta procedente del Sol, si esta radiación no estuviera atenuada por la capa de ozono.²

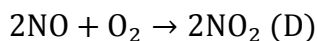
3.1.3.2.-Papel de los óxidos de nitrógeno en la fotooxidación.

En las áreas donde las emisiones de la industria pesada se combinan con emisiones de fuentes móviles, la atmósfera recibe grandes cantidades de SO_2 y NO , que son agentes reductores, e hidrocarburos, que por lo general no tienen fuerza oxidante. En ausencia de luz solar, el SO_2 y el NO se convertirían lentamente en sulfatos y nitratos; no existirían entonces las condiciones que ahora predominan en las áreas urbanas. No obstante,



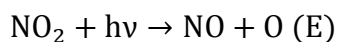
se tiene el problema de la contaminación del aire, debido al hecho que, además del SO₂ y el NO, los hidrocarburos y la luz solar están presentes en la atmósfera urbana.

Según el monóxido de hidrógeno (NO) es liberado por fuentes estacionarias y móviles, tiende a oxidarse a NO₂ por medio de la reacción

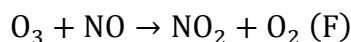
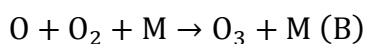
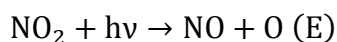


Si la concentración fuera de 1000 ppm, tendría lugar en pocos segundos la conversión casi estequiométrica del NO al NO₂. Sin embargo, durante la mezcla de los gases de escape y de la combustión, se baja significativamente la concentración de NO. Si existiera en la atmósfera 1 ppm de NO, la vida media (50 por ciento de conversión) de monóxido de nitrógeno sería como de 100 horas. La vida media será mayor para menores concentraciones. No obstante, si está presente el ozono, la conversión es extremadamente rápida aun a concentraciones bajas. Para las concentraciones respectivas de NO y O₃ de 0,1 ppm, se requerirán alrededor de 20 segundos para la oxidación total.

La síntesis de ozono cerca de la superficie terrestre no se lleva a cabo por medio de las reacciones (A) y (B). La fotodisociación del O₂ por la reacción (A) requiere energía solar en la región de 0,2 μm. Sin embargo, la radiación solar menor de 0,29 μm no llega a la tropopausa, habiendo sido eliminada principalmente por reacciones con el ozono de la estratosfera. Por tanto, el ozono en la troposfera deberá producirse por algún otro mecanismo. Su formación se atribuye por lo general al ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno es altamente reactivo fotoquímicamente. Para las radiaciones por debajo de 0,38 μm, el gas se disocia según la reacción



Esta es una de las reacciones fotoquímicas más importantes en la atmósfera inferior, puesto que produce el oxígeno monoatómico O, altamente reactivo. Como ya se indicó, el O se combina con el O₂ (en presencia de un tercer cuerpo) para formar ozono mediante la reacción (B)). Luego, el ozono oxida el monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno. En resumen, el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno se puede representar por





El NO₂ inicial para la reacción (E) se forma por la reacción (D), esto es, la oxidación directa pero lenta del NO al NO₂. Ya indica que aproximadamente el 5% del NO que sale de una fuente estacionaria de combustión ya ha sido convertida a NO₂ antes de salir de la chimenea. Las tres reacciones ya indicadas son muy rápidas, y la combinación tendería a mantener en un estado de nivel bajo y constante el ozono.

En la figura 1 se muestra un modelo simplificado del ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno. Representa las reacciones (E), (B) y (F). En el ciclo se indica la posición de dichas reacciones. Son posibles otras muchas reacciones que incluyen especies que contengan nitrógeno y oxígeno. Entre las reacciones sugeridas están las siguientes:

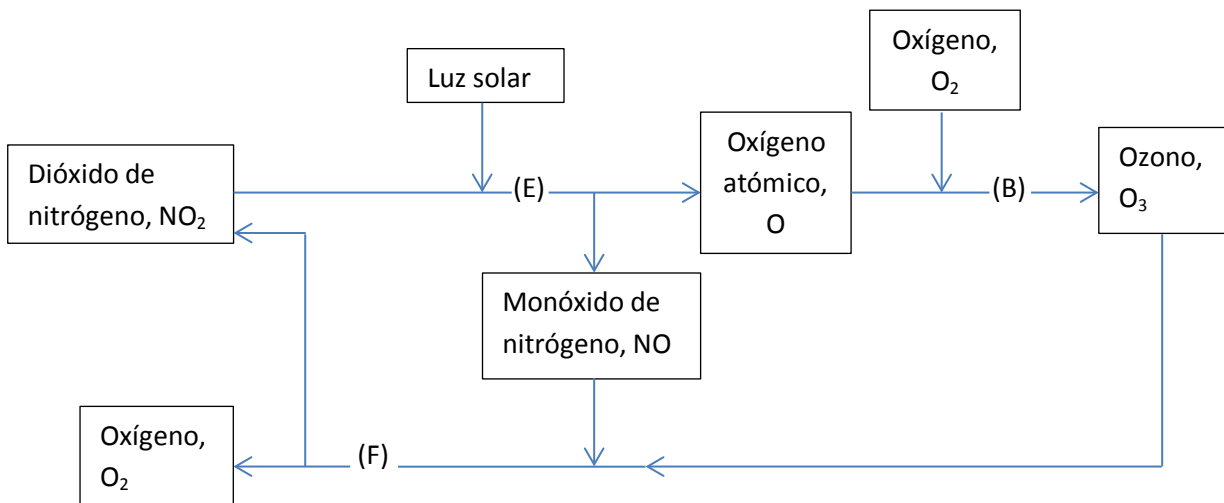
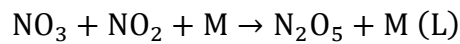
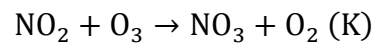
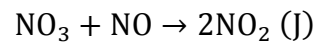
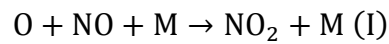
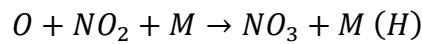
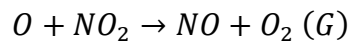


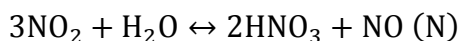
Ilustración 2, Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno atmosférico.



Algunas de estas especies se podrían eliminar finalmente de la serie de reacciones. Por ejemplo, en la presencia de gotas de vapor de agua en la atmósfera, se encontrará que



El dióxido de nitrógeno se hidroliza también en la fase gaseosa para formar



La reacción (N) es una reacción de equilibrio. El ácido nítrico formado de cualesquiera de estas reacciones podrá reaccionar aún más y formar sales de nitratos.

El mecanismo general que se acaba de describir sería correcto esencialmente si las especies indicadas en el ciclo de eventos no interactuaran con otras especies presentes en la atmósfera. No obstante, las mediciones atmosféricas indican que el mecanismo de reacción deberá ser mucho más complejo que el suministrado por ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno. En primer lugar, las concentraciones observadas de ozono pueden alcanzar de 0,2 a 0,5 ppm para promedios pico de 1 hora. Esto representa un orden de magnitud mayor que la concentración pronosticada por el modelo de estado estacionario de la Ilustración 2. En segundo lugar, la variación diaria de NO, NO₂, y O₃ es amplia y compleja, y no se puede explicar por el modelo simple.

Por lo general, las concentraciones de O₃ y NO₂ son elevadas al mismo tiempo. Esta última aseveración está cualitativamente de acuerdo con la ecuación (1), que representa la cinética del estado estacionario de las reacciones (B), (E) y (F), a saber

$$[\text{O}_3] = \frac{kI[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (1)$$

En esta expresión, I representa la intensidad de la luz. Para la atmósfera, las mediciones indican que KI es menor que aproximadamente 25μg/m³ (0,015 ppm). Como se observan concentraciones de O₃ mayores de 0,1 ppm, la ecuación (1) requiere que (NO₂)/(NO) deberá ser igual a 10 o mayor. Por tanto, la gran cantidad de ozono observado en las atmósferas urbanas, comparándola con la cantidad pronosticada por el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno, sólo sería esperado si se pudiera establecer un mecanismo alternativo para la oxidación del NO a NO₂.²



3.1.4.-Formación de NOx a partir del nitrógeno del combustible.

Los compuestos de anillo heterocíclico, como la piridina, piperidina y quinolina están entre los más comunes que se encuentran en el petróleo. Es significativo que en la mayoría de estos compuestos orgánicos productores de nitrógeno, los enlaces entre los átomos de nitrógeno y el resto de la molécula son considerablemente más débiles que el enlace N-N del nitrógeno molecular. Por tanto, no es nada sorprendente que el nitrógeno del combustible pueda contribuir a grandes cantidades de NO en los procesos de combustión.

Las reacciones que intervienen en la cinética de formación del NO del nitrógeno del combustible no se conocen con certeza. No obstante, los datos experimentales indican que la oxidación del nitrógeno del combustible es rápida. La escala de tiempo tiene el mismo orden que el de las reacciones principales de combustión. Las concentraciones de NO en exceso del equilibrio ocurren en las cercanías del frente de flama. Por tanto, existe evidencia amplia de que el nitrógeno del combustible interviene en la formación de NOx cuando se consume carbón o petróleo. El mecanismo cinético de este proceso está sometido a investigación activa.²

3.1.5.-Normativa aplicable.

3.1.5.1.- Internacional.

La normativa aplicable sobre NOX a nivel internacional es la de la OMI, que está contenida en la Regla 13 del Anexo VI del Convenio MARPOL(xiv), anexo que ha entrado en vigor el 19 de mayo de 2005.

Ámbito de aplicación:

La normativa del anexo VI se aplica a todo motor diésel marino con una potencia de salida superior a 130 kW instalado en un buque, excluyendo a los motores diésel marinos destinados a ser utilizados solamente en caso de emergencia y a aquellos instalados en buques que estén exclusivamente dedicados a realizar viajes dentro de las aguas sometidas a la soberanía o jurisdicción del Estado cuyo pabellón están autorizados a enarbolar, a condición de que tales motores estén sometidos a otra medida de control de los NOx establecida por la Administración.



Nivel I (Fuera de las zonas de control de emisiones)

Se prohíbe el funcionamiento de todo motor diésel marino instalado en un buque construido el 1 de enero de 2000 o posteriormente y antes del 1 de enero de 2011, a menos que la cantidad de óxidos de nitrógeno (calculada en forma de emisión total ponderada de NO₂) emitidos por el motor se encuentre dentro de los límites que figuran a continuación, siendo *n* el régimen nominal del motor (revoluciones por minuto del cigüeñal):

Límite de emisión de NOx ($\frac{g}{kW \cdot h}$)	Velocidad del motor (rpm) = <i>n</i>
17	$n < 130$
$45 \cdot n^{(-0,2)}$	$130 \leq n < 2000$
9,8	$2000 \leq n$

Tabla 8, Límites de NOx para buques construidos en el periodo de 1/1/2000 ≤ Fecha < 1/1/2011

Nivel II (Fuera de las zonas de control de emisiones)

Se prohíbe el funcionamiento de todo motor diésel marino instalado en un buque construido el 1 de enero de 2011 o posteriormente, a menos que la cantidad de óxidos de nitrógeno (calculada en forma de emisión total ponderada de NO₂) emitidos por el motor se encuentre dentro de los límites que figuran a continuación, siendo *n* el régimen nominal del motor (revoluciones por minuto del cigüeñal):

Límite de emisión de NOx ($\frac{g}{kW \cdot h}$)	Velocidad del motor (rpm) = <i>n</i>
14,4	$n < 130$
$44 \cdot n^{(-0,23)}$	$130 \leq n < 2000$
7,7	$2000 \leq n$

Tabla 9, Límites de NOx para buques construidos en el periodo 1/1/2011 ≤ Fecha < 1/1/2016

Nivel III (Dentro de las zonas de control de emisiones)



Se prohíbe el funcionamiento de todo motor diésel marino instalado en un buque construido el 1 de enero de 2016 o posteriormente, a menos que la cantidad de óxidos de nitrógeno (calculada en forma de emisión total ponderada de NO₂) emitidos por el motor se encuentre dentro de los límites que figuran a continuación, siendo n el régimen nominal del motor (revoluciones por minuto del cigüeñal):

Límite de emisión de NOx ($\frac{g}{kW \cdot h}$)	Velocidad del motor (rpm) = n
3,4	$n < 130$
$9 \cdot n^{(-0,2)}$	$130 \leq n < 2000$
2	$2000 \leq n$

Tabla 10, Límites de emisión de NOx en el periodo 1/1/2016 ≤ Fecha

Certificación

La certificación, las pruebas y los procedimientos de medición correspondientes a las normas estipuladas en la presente regla se recogen en el Código Técnico sobre los NOx revisado de 2008.³ (Código técnico¹⁸)

Normalmente, serán los fabricantes de los motores los que obtendrán los certificados correspondientes, aunque ocasionalmente pudiera recaer en el armador esta obligación.

3.1.5.2.- España y la Unión Europea.

Varias leyes comunitarias obligan a la Comisión a adoptar medidas en el ámbito de las emisiones de los buques:

- Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Establece que los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para que las concentraciones en el aire ambiente de dióxido de nitrógeno y, en su caso, de óxidos de nitrógeno, evaluadas de acuerdo con las normas de la Directiva, no superen los valores límite indicados a partir de las fechas indicadas.
- Directiva 2001/81/CE sobre límites nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos: exige a la Comisión que notifique la contribución de



las emisiones del tráfico marítimo a la acidificación, a la eutrofización y a la formación de ozono en el suelo.

- Programa “Aire puro para Europa”: combate todas las fuentes de emisiones atmosféricas.
- Sexto programa de acción en materia de medio ambiente: su objetivo es alcanzar unos niveles de calidad del aire que no tengan efectos inaceptables en la salud humana ni en el medio ambiente y estabilizar las emisiones de gases de efecto invernadero para evitar las variaciones artificiales del clima.

En referencia al transporte marítimo, hay una Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo y al Consejo - Estrategia de la Unión Europea para reducir las emisiones atmosféricas de los buques de navegación marítima [COM (2002) 595 final, volumen I].

Uno de los objetivos de la estrategia es reducir las emisiones de NO_x de los buques cuando contribuyan a la superación de las cargas críticas de acidificación y de eutrofización y a los niveles de ozono superficial que afecten a la salud y al medio ambiente.

Para alcanzar estos objetivos, la Comunicación propone:

- Modificar la Directiva 1997/68/CE sobre las emisiones de NO_x y partículas de los motores de las unidades móviles no viales.
- Presentar una propuesta al efecto de reducir las emisiones de NO_x de los buques de navegación marítima si la OMI no presenta medidas más estrictas a escala mundial antes de 2007.
- Estudiar la creación de un sistema de instrumentos económicos para reducir las emisiones al aire de los buques por encima de los límites requeridos por la legislación.

3.2.-Óxidos de Azufre. SO_x

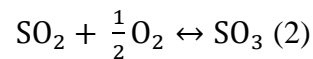
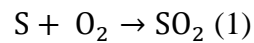
La mayor parte de las emisiones de SO₂ proceden de la quema de carbón y combustibles, que se produce principalmente en las centrales eléctricas, en la calefacción de las viviendas, en el comercio y los servicios, en la industria y en los vehículos de gasoil o de gasolina, incluidos los barcos y aviones.



Es importante reseñar que las emisiones de azufre a la atmósfera desde los buques suponen en la actualidad alrededor de un 4% de las emisiones totales de azufre a la atmósfera, aunque no es menos cierto que este porcentaje ha ido en aumento en los últimos años, dado que mientras que otros sectores industriales cuentan ya con medidas normativas para limitar sus emisiones, las introducidas a nivel mundial para el transporte marítimo (siempre en relación con el azufre), son muy recientes.²

3.2.1.-Termodinámica y cinética de la formación del dióxido de azufre.

Apoyándose a un nivel fundamental, los procesos de formación de SO₂ y el SO₃ no se pueden explicar cuantitativamente por las simples reacciones globales



Por ejemplo parece ser, que el monóxido, SO, es cinéticamente importante en el esquema de oxidación. Se sabe que la especie S₂O pudiera ser también importante en ciertas circunstancias. Como tanto el SO como el S₂O son inestables y reactivos a las temperaturas atmosféricas, no se encuentran entre los productos normales de los procesos de combustión.

Los óxidos de azufre convencionales que se encuentran como productos estables, resultantes de la combustión a altas temperaturas de los combustibles que contienen azufre, son el SO₂ y el SO₃. La relación de equilibrio termodinámico entre los dos, está expresada por la reacción (2). En la Tabla 11 se presenta un resumen de los valores de la constante de equilibrio K_p, de los gases perfectos como una función de la temperatura. De la observación de los valores K_p de la tabla, es evidente que el equilibrio favorece al SO₃ a bajas temperaturas y al SO₂ a altas temperaturas en mezclas pobres. Con base en esto, se podría esperar que se encontraran pequeñas cantidades de SO₃ en la zona actual de la flama, y grandes cantidades en los gases fríos de la combustión, puesto que el equilibrio se desplaza con la temperatura.

Tabla: Constantes de equilibrio de oxidación del SO₂ al SO₃

$$K_p = \frac{[SO_3]}{[SO_2] \cdot [O_2]^{1/2}}$$

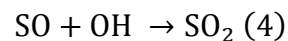
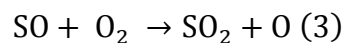


T(°K)	Kp
298	$2,6 \times 10^{+12}$
500	$2,6 \times 10^{+5}$
1000	1,8
1500	$3,8 \times 10^{-2}$
2000	$5,6 \times 10^{-3}$

Tabla 11, Constantes de equilibrio de formación del SO₂ en SO₃ a diferentes temperaturas. Fuente: Calculado de las Tablas termodinámicas de JANAF.

Se ha demostrado que el efecto contrario se observa en los hornos de las plantas generadoras de energía. El nivel de SO₃ sobrepasa en la zona de la llama el valor de equilibrio pronosticado, mientras que en el gas frío de la combustión, cerca de la salida, la concentración de SO₃ está muy por debajo del valor de equilibrio para dicha temperatura.

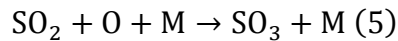
Este comportamiento anómalo del SO₃ se debe al papel de la cinética para determinar la tasa de formación de las varias especies intermedias en las etapas químicas elementales. Se ha propuesto que el monóxido, SO, constituye un importante producto intermedio dentro del esquema de la reacción. La etapa siguiente será examinar el SO₂, y finalmente el SO₃. Se considera que las principales reacciones de formación del SO₂ son las siguientes:



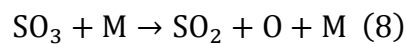
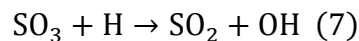
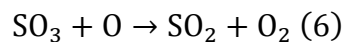
Nótese que dichas reacciones producen también átomos de O y H, los que son altamente reactivos y que más tarde podrán incorporarse al esquema global de la reacción. También es importante tener en la mente que las reacciones de oxidación de los hidrocarburos del combustible. Este último proceso es el que produce grandes cantidades de especies intermedias, como O, H y OH, los que quedan a las reacciones de los óxidos de azufre.



La mayor preocupación reside en la formación y remoción del SO₃. La principal reacción de formación es el proceso de los tres cuerpos donde M es un tercer cuerpo que actúa como un absorbedor de energía.



Los procesos de tres cuerpos son, intrínsecamente, bastante lentos; sin embargo, esta reacción procederá rápidamente en la zona caliente de la reacción debido a que la concentración de átomos de oxígeno es máxima en dicho lugar. Se cree que las etapas principales para la remoción del SO₃ son las siguientes:



La última etapa, que es sencillamente el inverso de la reacción (5), es un proceso de descomposición térmica.

En la zona caliente de la reacción, donde existen altos niveles de átomos de oxígeno, es razonable suponer que las reacciones (5) y (6) dominan el mecanismo de la reacción global. Aplicando los conceptos básicos de la cinética, se puede escribir para las tasas de formación y remoción del SO₃,

$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_5[\text{SO}_2][\text{O}][\text{M}] - k_6[\text{SO}_3][\text{O}]$$

La máxima concentración de SO₃ se encuentra haciendo que d[SO₃]/dt=0. De aquí resulta que

$$[\text{SO}_3]_{\text{máx}} = \frac{k_5[\text{SO}_2][\text{M}]}{k_6}$$

Se observa que el máximo nivel de SO₃ está entre 1 y 5 por ciento de la concentración de SO₂. Con llamas ricas en hidrocarburos la reacción de disociación será la (7), puesto que la concentración de átomos de O es mucho más baja en estas condiciones. Si se escribe ahora la ecuación de tasa para la concentración de SO₃, en términos de las reacciones (5) y (7), y luego se hace igual a cero, se encuentra bajo las condiciones de un combustible rico,



$$[\text{SO}_3]_{\text{máx}} = \frac{k_5[\text{SO}_2][\text{M}][\text{O}]}{k_7[\text{H}]}$$

La relación $[\text{O}]/[\text{H}]$ controla en estas circunstancias el valor de la máxima concentración de SO_3 . Como esta relación es pequeña, la conversión de SO_2 a SO_3 se ve significativamente restringida en condiciones ricas en combustible.

Según los productos de combustión abandonan la zona caliente de reacción, la temperatura cae y las concentraciones de átomos decaen rápidamente por recombinación. Sin tener apreciables concentraciones de átomos, las etapas de formación y disociación del SO_3 , tales como las reacciones (5), (6) y (7), resultan insignificantes. Algo del SO_3 se podrá descomponer térmicamente por la reacción (8) según disminuye la temperatura. No obstante, esta reacción posee gran energía de activación, de manera que la tasa resulta no tener mucha importancia, una vez que la temperatura haya caído significativamente. Por tanto, la cinética pronostica niveles de superequilibrio para el SO_3 en la zona de la flama de mezclas pobres de hidrocarburos, seguido por una moderada caída de la concentración, según se enfríen los gases. En los gases fríos, el nivel está muy por debajo de la base en el equilibrio. El nivel final pronosticado para el SO_3 representa un ligero porcentaje de la concentración del SO_2 . Esto está de acuerdo con la experiencia industrial, donde los valores de SO_3/SO_2 se encuentran por lo general entre 1:40 y 1:80. En la combustión rica en sustancias combustibles, los niveles de SO_3 resultan insignificantes.

Por tanto el SO_2 es el principal óxido de azufre formado en los procesos de combustión, a pesar de las fuerzas termodinámicas que deberían promover fuertemente la reacción hacia el SO_3 . La conversión final de SO_2 a SO_3 en la atmósfera debería ser un proceso lento, debido a las bajas tasas de conversión a las temperaturas ambientales. No obstante, una vez que el SO_2 esté en la atmósfera la tasa se verá influida por catalizadores heterogéneos, presentes en la superficie de partículas en suspensión. Esto llevará a un aumento en la tasa de conversión de SO_2 a SO_3 . Por desgracia conduce también a un aumento en la formación de sulfatos en forma de aerosol, y dichos aerosoles constituyen un riesgo para la salud humana. Existe una situación similar cuando se utilizan catalizadores de la oxidación para controlar las emisiones de CL e hidrocarburos procedentes de motores automotrices. Estos catalizadores aceleran la oxidación del SO_2 al SO_3 en el escape, y la formación de aerosoles de sulfatos aumenta notablemente.²



3.2.2.-El SO₂ y la lluvia ácida.

El dióxido de azufre (SO₂) reacciona en la superficie de cualquier material particulado que se encuentre en la atmósfera, es soluble en agua y puede oxidarse en el aire sin necesidad de que existan gotas de agua. El quemado del carbón es la fuente más próxima a nosotros en la producción de dióxido de azufre llegando a contabilizar hasta el 50% del global de emisiones. La fuente natural de emisiones de dióxido de azufre la forman los volcanes.

El dióxido de azufre es un gas corrosivo que combinado con el vapor de agua presente en la atmósfera produce lluvia ácida. Tanto la deposición húmeda como la seca de estas emisiones, se encuentran implicadas en daños y destrucción de la vegetación y en la degradación de los suelos y edificios, materiales y cursos de agua. El dióxido de azufre en el aire ambiente se encuentra también asociado a problemas de salud como el asma o la bronquitis crónica.

Los mayores problemas generados por el dióxido de azufre no solo aparecen en las ciudades donde se utiliza el carbón como combustible para la calefacción doméstica, sino también en la industria y en las ciudades cercanas a centrales productoras de energía. Las centrales térmicas no suelen encontrarse cercanas a las áreas urbanas pero sus emisiones afectan sensiblemente a la calidad del aire de las zonas rurales y urbanas próximas. Sin embargo el uso doméstico del carbón en las ciudades y en las centrales generadoras de energía eléctrica se encuentra en franca recesión, de esta forma las emisiones de dióxido de azufre han disminuido en la mayoría de las naciones europeas, aunque a largo plazo no se considera que la situación pueda mejorar significativamente en su impacto para la salud humana.

Los efectos del dióxido de azufre sobre la salud de las personas tienen una referencia histórica durante el episodio de Londres de 1952. De él resultaron aproximadamente 4000 muertes prematuras por enfermedades del corazón y bronquitis. Desde aquel episodio las emisiones a la atmósfera en Europa de este compuesto químico se han reducido significativamente mediante la introducción de controles legislativos y la implantación progresiva de combustibles limpios. La investigación médica ha demostrado que son los asmáticos los individuos que mayores daños reciben en comparación con los individuos sanos. Estos a concentraciones moderadas sufren fallos en la función pulmonar, y un engrosamiento de la pared pulmonar aparece cuando el dióxido de azufre se



encuentra en concentraciones elevadas llegando a precisar asistencia médica. El dióxido de azufre se considera aún más peligroso cuando concentraciones elevadas de este gas se unen a concentraciones elevadas de material particulado. Esto es conocido como efecto "cocktail".¹⁰

3.2.3.-Normativa vigente.

Desde hace años, existe en varios países europeos, especialmente de Escandinavia, una comprensible preocupación por los efectos sobre el medio ambiente de las emisiones a la atmósfera de distinta naturaleza (azufre, óxidos de nitrógeno, partículas sólidas, CO₂,...) procedentes de la exhaustación de los motores de los buques. En particular, por las emisiones de óxidos de azufre (SO_x), que contribuyen de forma notable a la generación de las llamadas "lluvias ácidas".

Estas materias son objeto del Anexo VI del Convenio Marpol (Reglas para prevenir la contaminación atmosférica ocasionada por los buques) que fue adoptado hace ya ocho años, en 1997. No obstante, la falta de ratificación del Anexo VI por muchos países (entre ellos, la mayor parte de los europeos) ha retrasado su entrada en vigor, que se ha producido finalmente en mayo de 2005. Debido a este retraso, desde hace años, los países europeos más afectados por esta problemática han presionado para acelerar la entrada en vigor de dicho Anexo VI y, más tarde, considerando que la misma tal vez no se produjese nunca, a favor del establecimiento unilateral de una normativa UE sobre esta materia.

Paradójicamente, cuando por fin el Anexo VI va a entrar en vigor, la UE ha publicado una Directiva que endurece muy sensiblemente las prescripciones del mismo y podría perjudicar muy seriamente no sólo la competitividad de la flota europea, lo que podría solucionarse mediante la aprobación de medidas que paliasen su impacto económico, sino alguno de los objetivos medioambientales prioritarios de varios países del Sur de Europa, entre los que se encuentra España.

3.2.3.1 Normativa Internacional.

Como queda dicho, el Anexo VI del Convenio MARPOL regula las emisiones a la atmósfera de gases procedentes de los buques. Con respecto a los óxidos de azufre la Re-



la 14 del Anexo VI establece unos límites máximos del contenido de los mismos en los combustibles marinos:

Prescripciones generales:

Límites permitidos en porcentaje masa/masa	Periodo en vigor
4,50%	Antes del 01/01/2012
3,50%	El 01/01/2012 hasta 01/01/2020
0,50%	El 01/01/2020 y posteriormente

En zonas de control de emisiones:

Límites permitidos en porcentaje masa/masa	Periodo en vigor
1,50%	Antes del 01/01/2010
1,00%	El 01/01/2010 hasta 01/01/2015
0,10%	El 01/01/2015 y posteriormente

Alternativamente, los buques podrán instalar un sistema de limpieza de los gases de escape o utilizar métodos y tecnologías verificables para reducir las emisiones de SO_x, que tengan un efecto equivalente.

Estas prescripciones se aplican a todos los buques desde el pasado 19 de mayo de 2005 excepto, como queda dicho, para el Mar del Norte.³

Examen de la norma.

La Organización constituirá un grupo de expertos, integrado por representantes con los conocimientos oportunos sobre el mercado del fueloil y los distintos aspectos marítimos, ambientales, científicos y jurídicos, para que lleve a cabo un examen de la norma.



El grupo de expertos elaborará la información pertinente para que las Partes puedan decidir con conocimiento de causa.

En el examen se especificará:

- El estado de la oferta y la demanda mundial de fueloil para cumplir lo indicado para el año 2020 en la regla, en el momento en que se realice el examen.
- Un análisis de tendencias en los mercados de fueloil.
- Cualquier otra cuestión pertinente.⁷

3.2.3.2.-Normativa Europea vigente.

En la UE, hasta 1999, la reglamentación sobre la contaminación atmosférica y el contenido de azufre de los combustibles no hacía ninguna referencia a los combustibles utilizados por los buques. Es el caso de las siguientes disposiciones (en cada referencia, el primer número es el año de su adopción):

- La Directiva 75/716/CEE, que establece límites respecto al contenido de azufre de los combustibles líquidos. En aplicación de la misma, varios Estados miembros han fijado el 0,2% de contenido de azufre para los combustibles utilizados en tierra.
- La Decisión 81/462/CEE, que vincula a Europa como unidad geográfica afectada por las emisiones, y establece la elaboración de estrategias y políticas comunes encaminadas a la limitación de emisiones.
- La Directiva 93/12/CE, no aplicable a los combustibles marinos, que establece los siguientes límites al contenido de azufre:
 - 0,2% en peso a partir del 1 de octubre de 1994
 - 0,05% en peso a partir del 1 de octubre de 1996.
- La Directiva 99/32/CE, que, en su forma inicial, no se aplicaba a los combustibles líquidos derivados del petróleo utilizados por los buques, salvo a los gasóleos. Portanto, no se aplica a los fuelóleos utilizados a bordo de buques. No obstante, cabe resumir sus exigencias como sigue:
 - Contenido máximo de S en los Fueloleos: 1% en peso a partir del 1 de enero de 2003.



- Contenido Gasóleos (DMX, DMA, DMB y DMC en buques):
 - 0,2% en peso a partir del 1 de julio de 2000.
 - 0,1% en peso a partir del 1 de julio de 2008.

Establece algunas excepciones geográficas (Art. 4.2)

- La Directiva 2001/81/CE establece las emisiones globales límite para el territorio europeo y los procedimientos para el cálculo de las emisiones por cada una de las cuadrículas del mismo. En particular considera que el transporte marítimo contribuye mucho a las emisiones perniciosas y que en la directiva 99/32 se establecía la necesidad de evaluar y corregir la influencia de las emisiones debidas a los combustibles marinos. Establece que en 2002 se informará de la influencia de las emisiones de tráfico marítimo internacional, así como los valores de emisiones de cada país. Los techos de emisiones deberán cumplirse antes del 2010.
- La Directiva 2005/33/CE por la que se modifica la Directiva 1999/32/CE en lo relativo al contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo. Esta Directiva incluye las disposiciones aplicables a nivel internacional a través del Anexo VI del Convenio MARPOL, estableciendo además:
 - Máximo de 1,5% de azufre para los combustibles marítimos de todos los buques de navegación marítima en el Mar del Norte, desde el 11 de agosto de 2007, salvo que antes del 11 de agosto de 2006 se produzca la designación formal, por parte de la OMI, del Mar del Norte como SECA, en cuyo caso deberá cumplirse 12 meses después de dicha designación.
 - Máximo del 1,5% de azufre para los combustibles marítimos utilizados por buques de pasajeros en servicios regulares efectuados desde o hacia puertos comunitarios, con efectos desde el 11 de agosto de 2006. Esta es la disposición que va más allá de MARPOL que se aplicará más perentoriamente.
 - Para los buques que estén atracados en puertos comunitarios o circulen por vías navegables, máximo del 0,1% a partir del 1 de enero de 2010. Habrá una exención para los buques que realicen escalas de menos de 2 horas. A los buques que realicen escalas de más de 2 horas y, por tanto, deban utilizar combustible de muy bajo contenido de azufre, se les concederá “el tiempo suficiente” para hacer el cambio, lo antes posible después del atraque y lo más tarde posible antes de la salida.



Estos puntos reflejan el acuerdo alcanzado entre el Consejo y el Parlamento Europeo el 6 de abril de 2005 y suponen una sensible suavización respecto de la posición adoptada por el Parlamento en primera lectura un año antes. Sin embargo, sigue siendo mucho más exigente que la normativa internacional reflejada en el Anexo VI de MARPOL.

A cambio de suavizar sus posturas, el Parlamento Europeo ha conseguido que se refuerce el procedimiento de informe y revisión de la directiva que obliga a la Comisión a remitir un informe al Parlamento Europeo en 2008, sobre la base de:

- Informes anuales que deberán remitir los Estados miembros antes del 30 de junio de cada año sobre el contenido de azufre de los combustibles líquidos incluidos en el ámbito de aplicación de la Directiva, que deberán necesariamente incluir:
 - un registro del número total de muestras tomadas, según el tipo de combustible,
 - la cantidad de combustible utilizado de cada una de las muestras anteriores,
 - contenido medio de azufre,
 - número de inspecciones hechas a buques y
 - un registro del contenido de azufre de los combustibles marinos que no entren en el ámbito de aplicación de la Directiva.
- Tendencias observadas en la calidad del aire, acidificación, costes de combustibles y modos de transportes utilizados.
- Progreso realizado en la OMI para reducir las emisiones de óxidos de azufre de los buques
- Un nuevo estudio coste-beneficio, que incluya los beneficios medioambientales directos e indirectos de las medidas adoptadas y posible medidas adicionales para reducir las emisiones.

En el estudio, la Comisión deberá prestar especial atención a propuestas encaminadas a:

- La designación de nuevas zonas de control de emisiones, SECAs, y
- La reducción del contenido de azufre en las SECAs hasta un 0,5%.⁹



3.3.-Compuestos orgánicos volátiles. COVs.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Se puede considerar como COV aquel compuesto orgánico que a 20°C tenga una presión de vapor de 0.01 KPa o más, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.

Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. Tienen un origen tanto natural (COV biogénicos) como antropogénico (debido a la evaporación de disolventes orgánicos, a la quema de combustibles, al transporte, etc.).⁷

- A parte de las emisiones por vehículos y transporte de crudo, la presencia de los COV está fundamentalmente influenciada por actividades en las que se empleen disolventes orgánicos. Algunas de las actividades donde es posible que se den emisiones de COV son:
 - Pinturas y barnices (e industrias donde se usen éstos)
 - Industria siderúrgica
 - Industria de la madera
 - Industria cosmética
 - Industria farmacéutica⁸



En la siguiente tabla se muestran las emisiones de COVs producidas por diferentes fuentes:

Contenido relativo de VOC (% en peso) para las distintas fuentes								
Compuesto	Vehículos	Vapores gasolina	Refinerías de petróleo	Pinturas	Aguas resid.	Artes gráficas	Vapores	Limpieza deseng. en seco
etano	3,1	0,0	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
etileno	18,2	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
acetileno	7,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
propano	6,7	0,39	21,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
propileno	3,2	0,0	0,80	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
isobutano	1,2	13,4	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-butano	9,0	30,2	17,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
isopentano	7,2	31,4	16,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-pentano	3,2	13,2	7,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-metilpentano	2,9	4,9	7,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3-metilpentano	1,9	2,5	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-hexano	1,4	2,0	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,4-dimetilpentano	1,1	0,3	1,7	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0
benceno	6,6	0,5	1,4	0,27	3,2	0,0	0,0	0,0
tolueno	14,2	0,9	4,7	78,3	8,4	93,1	0,0	0,0
etilbenceno	2,0	0,04	0,6	1,4	1,0	0,0	0,0	0,0
p-xileno	6,5	0,04	1,4	8,1	0,0	6,9	0,0	0,0
o-xileno	3,9	0,04	0,85	8,6	0,0	0,0	0,0	0,0
clorofórm	0,0	0,0	0,0	0,0	11,6	0,0	0,0	0,0
1,1,1-tricloroetano	0,0	0,0	0,0	0,0	31,6	0,0	55,1	0,0
tricloroetileno	0,0	0,0	0,0	0,0	16,8	0,0	33,3	0,0
percloroetileno	0,0	0,0	0,0	0,0	27,4	0,0	11,6	100
total	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 12, Emisiones de COVs de distintas fuentes. Fuente: Apuntes de contaminación, Ingeniería química Universidad de castilla la mancha.

3.3.1.-Clasificación:

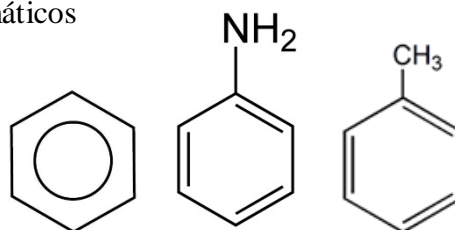
3.3.1.1.-Según su naturaleza química podemos clasificarlos en:

Hidrocarburos aromáticos

Benceno

Anilina

Tolueno



Hidrocarburos halogenados



Cloruro de vinilo

1,2 dicloroetano

Tricloroetileno

Cetonas

Acetaldehido

Acetona

Ésteres y éteres

Alcoholes

Etanol

3.3.1.2.-Clasificación en función de peligrosidad (Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente):

Compuestos extremadamente peligrosos para la salud: Benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano.

Compuestos clase A: los que pueden causar daños significativos al medio ambiente, como por ejemplo: acetaldehído, anilina, tricloroetileno, etc.

Compuestos clase B: tienen menor impacto en el medio ambiente. Pertenecen a este grupo, entre otros, acetona y etanol.⁸

3.3.2.-Combustión del diésel, hidrocarburos inquemados.

La fórmula química del diésel en $C_{12}H_{23}$, moviéndose entre los valores $C_{10}H_{20}$ a $C_{15}H_{28}$. Su composición química consiste en un 75% de hidrocarburos saturados (básicamente parafinas y cicloparafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos, incluyendo naftalenos y alquilbencenos.

Teniendo en cuenta que la composición del aire en proporciones ligeramente variables, es nitrógeno (78%), oxígeno (21%), vapor de agua (0-7%), ozono, dióxido de carbono, hidrógeno y gases nobles como kriptón y argón y un 1% de otras sustancias, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles resultantes de la quema del diésel son hi-



drocarburos alifáticos y aromáticos, siendo de mayor toxicidad los segundos, el benceno está clasificado como extremadamente peligroso para la salud por el ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente de España. Estos hidrocarburos son resultado de una mala combustión del diésel, ya que éstos deberían ser quemados en el proceso de combustión en la cámara de combustión. La concentración de **hidrocarburos inquemados, HC inquemados**, en los gases de escape se mide en ppm, debido a que suelen ser valores muy pequeños, valores elevados de estos hidrocarburos nos pueden dar a entender que la mezcla de combustible es muy rica, por lo que las emisiones de CO también serían elevadas, o que la mezcla es pobre y se produce una mala combustión. Los hidrocarburos inquemados y CO dan una idea de la temperatura/presión que se ha generado dentro de la cámara de combustión. Cuanta menor temperatura y presión se haya obtenido en la cámara de combustión, mayor cantidad de estos contaminantes se generará porque no se queman totalmente.

Estos hidrocarburos no reaccionan con los compuestos de la atmósfera, mas debido a las temperaturas que se alcanzan, el oxígeno y el nitrógeno reaccionan entre sí como ya se ha explicado para los NOx.

3.3.3.-Normativa aplicable

La preocupación mundial de protección de la atmósfera lleva muchos años afectando al sector marítimo, aunque el problema de los COVs no ha sido el más preocupante, comparado con otros que ha habido que resolver, como el de los gases de escape y las emisiones de NOx y SOx.

Ya en la Asamblea 30ª del MEPC se fijaron unos requerimientos y unos objetivos de reducción de la contaminación atmosférica, que buscaban una reducción de los COVs al 70 % de los valores en esos momentos para el año 2000.

El Comité de Protección del Medio Ambiente Marino de la OMI, durante los años 80' y 90' creó una serie de grupos de trabajo, que adoptaron en 1991 la Resolución A.719 (17) sobre la Prevención de la Contaminación del Aire por los Buques. En los años siguientes se prepararon las normas que actualizaban el Convenio MARPOL.⁹



3.3.3.1.-MARPOL.

La legislación Internacional sobre descargas a la atmósfera está recogida en el Anexo VI al Convenio de MARPOL 73/78 y fueron adoptadas en el protocolo de 1997. La regla 15 hace referencia al control de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la que se establece que

1. Todo buque tanque cuyas emisiones de COV se reglamenten en un puerto o puertos o en una terminal o terminales sometidos a la jurisdicción de una Parte, dicha reglamentación se ajustará a lo que se dispone a continuación:
2. Toda Parte que adopte una reglamentación para los buques tanque en relación con las emisiones de COV enviará una notificación a la Organización, en la que se indicarán el tamaño de los buques que se han de controlar, las cargas que requieren el empleo de sistemas de control de las emisiones de vapores y la fecha de entrada en vigor de dicho control.
3. Toda Parte que designe puertos o terminales en los que se vayan a reglamentar las emisiones de COV procedentes de los buques tanque, garantizará que en los puertos y terminales designados existen sistemas de control de la emisión de vapores aprobados por dicha Parte, teniendo en cuenta las normas de seguridad elaboradas al efecto por la Organización, y que tales sistemas funcionan en condiciones de seguridad y de modo que ningún buque sufra una demora innecesaria.
4. La Organización distribuirá una lista de los puertos y terminales designados por las Partes a las demás Partes y otros Estados Miembros de la Organización, a efectos de información.
5. Todo buque tanque que entren dentro de la presente regla estará provisto de un sistema de recogida de las de vapores aprobado por la Administración teniendo en cuenta las normas de seguridad elaboradas al efecto por la Organización, el cual se utilizará durante el embarque de las cargas pertinentes. Todo puerto o terminal que haya instalado sistemas de control de las emisiones de vapores de conformidad con la presente regla podrá aceptar buques tanque que no estén equipados con un sistema de recogida de vapores durante un periodo de tres años a partir de la fecha de entrada en vigor a que se hace referencia en el segundo párrafo.



6. Todo buque tanque que transporte crudo dispondrá a bordo de un plan de gestión de los COV aprobado por la Administración. Dicho plan se elaborará teniendo en cuenta las directrices elaboradas por la Organización. El plan será efectivo para cada buque y, como mínimo:
 - Contendrá procedimientos escritos para reducir al mínimo las emisiones de COV durante la carga, la travesía y la descarga
 - Tendrá en cuenta los COV adicionales generados por el lavado con crudos
 - Incluirá el nombre de la persona responsable de su ejecución
 - En los buques dedicados a viajes internacionales, estará redactado en el idioma de trabajo del capitán y los oficiales y, si el idioma del trabajo del capitán y los oficiales no es el español, el francés ni el inglés, irá acompañado de una traducción a uno de esos idiomas

7. Esta regla se aplicará también a los gaseros sólo en caso de que los sistemas de embarque y contención de la carga sean de un tipo que permita la retención sin riesgos a bordo de los COV que no contengan metano o el retorno sin riesgos de éstos a tierra.⁹

3.3.3.2.-La Unión Europea.

Por otro lado, el Consejo de la UE acogió la propuesta de la Comisión de crear una Estrategia para reducir las emisiones de los buques con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente, y se mostró igualmente favorable al desarrollo de una Estrategia de la Organización Marítima Internacional cuyo objetivo sería limitar las emisiones de gases de efecto invernadero de los buques. Además, mostró su acuerdo con la propuesta de la Comisión de evaluar la efectividad de las medidas dirigidas a regular las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de buques de carga en comparación con medidas actualmente vinculantes para los buques empleados en el almacenamiento, carga y transporte de gasolina de una terminal a otra o de una terminal a una estación de servicio, reguladas por la Directiva 94/63/CE.



La normativa actual más relevante sobre las emisiones de compuestos orgánicos volátiles es:

- Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones (transpuesta a la legislación española por el Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades).

La Directiva cubre las emisiones de disolventes orgánicos procedentes de fuentes fijas comerciales e industriales para completar el Programa Auto-oil (Directivas relativas a las emisiones atmosféricas de automóviles y camiones con motores de combustión interna) y la Directiva 94/63/CE sobre el control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio.

Esta directiva impone a los titulares de instalaciones en las que se realicen dichas actividades determinadas obligaciones, entre ellas, la de no superar los distintos valores límite de emisión que se especifican o la de reducir sus emisiones por otros medios, como el uso de productos con bajo contenido en disolvente o exentos de ellos. Asimismo, de conformidad con la citada norma comunitaria, las autoridades competentes deberán comprobar el cumplimiento de las obligaciones impuestas, quedando obligados los titulares de las instalaciones a facilitar a aquéllas los datos e informaciones necesarios para el desarrollo de su labor.

En un anexo de la Directiva figura la lista de industrias que utilizan disolventes orgánicos volátiles regulados por la misma. Con respecto a la mayoría de las actividades, la Directiva establece un umbral de consumo por encima del cual sus disposiciones son de aplicación.

Los Estados miembros deben adoptar las medidas necesarias para que todas las instalaciones nuevas cumplan la Directiva. Además, todas las instalaciones nuevas no reguladas por la Directiva 96/61/CE relativa a la prevención y el control integrados de la contaminación deben ser objeto de registro o autorización antes de entrar en funcionamiento.



- Directiva 1994/63/CE sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio [Diario Oficial L 365 de 31.12.1994]

Se señala aquí la conveniencia de que la Comisión debería reflexionar sobre la posibilidad de ampliación de su ámbito de aplicación a la carga y descarga de buques.

- Decisión de la Comisión, de 27 de junio de 2002, [notificada con el número C(2002) 2234] DOCE L 172, 2-7-2002 (2002/529 CE) sobre el cuestionario para los informes de los Estados miembros referentes a la aplicación de la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones

- Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en las pinturas decorativas y los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE.

Esta Directiva tiene por objeto prevenir los efectos negativos en el medio ambiente de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) debidas a los disolventes utilizados en las pinturas y barnices decorativos y en los productos de renovación del acabado de vehículos. Fija unos límites de contenido de COV en estos productos. Las subcategorías de productos incluidos figuran en el anexo I de la Directiva.

Únicamente los productos que no superen el contenido de COV indicado en el anexo II de la Directiva podrán comercializarse en el territorio de los países miembros de la Unión Europea. Al comercializarse, deberán llevar una etiqueta.

Los Estados miembros establecerán un programa de control para controlar el contenido de COV en los productos contemplados por la Directiva.

Cada Estado miembro designará a una autoridad encargada de hacer cumplir las disposiciones de la Directiva. Se aplicará un régimen de sanciones eficaces, proporcionadas y que sean eficazmente disuasorias en caso de infracción.

Esta Directiva podría contribuir, según estudios realizados por la Comisión, a reducir las emisiones de COV en 280 kilotoneladas anuales aproximadamente hasta 2010.⁹



3.3.3.3.-Otras normativas.

Diversos países actualizaron sus legislaciones nacionales en los años 80' y 90'. Como ejemplo, el U.S. Coast Guard promulgó reglas relativas a la recogida de vapores de carga generados durante el llenado de buques tanque en Junio de 1990. Estas reglas hacen referencia especial a los sistemas de descarga y a las protecciones anti-llamas y anti-explosiones.⁹

3.3.4.-COVs en buques tanque que transporten crudo. Precauciones y especificaciones.

Como ya se ha hablado, en el proceso de combustión la emisión de hidrocarburos inquemados es muy pequeña, es más preocupante el control de emisiones en buques tanque que transporten cargas que emitan compuestos orgánicos volátiles, como son aquellos en los que se transporta crudo. Por ello, todo buque tanque que transporte crudo deberá disponer a bordo de un plan de gestión de COV que esté aprobado por la Administración.

1. El objetivo del plan de gestión de los COV es cerciorarse de que, en las operaciones de los buques tanque a los cuales se aplica lo dispuesto en la regla 15 del Anexo VI del Convenio MARPOL, se evitan o se reducen al mínimo posible las emisiones de COV.
2. Las emisiones de COV pueden evitarse o reducirse a un mínimo mediante:
 1. la optimización de los procedimientos operacionales para reducir a un mínimo las emisiones de COV; y/o
 2. la utilización de dispositivos, equipo o modificaciones de proyecto que permitan evitar o reducir a un mínimo las emisiones de COV.
3. El cumplimiento del plan requiere evaluar las fases de embarque y transporte de las cargas que generan emisiones de COV y la redacción de procedimientos que garanticen que las operaciones del buque se ajustan a las mejores prácticas de gestión para evitar o reducir al mínimo posible las emisiones de COV. Si se utilizan dispositivos, equipo o modificaciones de proyecto para reducir al mínimo dichas emisiones, deberían describirse e incorporarse en el plan de gestión de los COV, según corresponda.



4. Además de mantener la seguridad del buque, el plan de gestión de los COV debería alentar y, si procede, establecer las mejores prácticas de gestión siguientes:
 1. deberían considerarse los procedimientos de carga, teniendo en cuenta las posibles fugas de gas debidas a la baja presión y, siempre que sea posible, la conducción de los hidrocarburos desde los colectores de petróleo crudo los tanques debería efectuarse de manera que se evite o se reduzca a un mínimo el estrangulamiento excesivo y una gran velocidad del flujo en las tuberías; MEPC.1/Circ.680 Anexo, página 2
 2. debería determinarse un nivel óptimo de presión operacional para los tanques de carga. Dicha presión debería ser lo más alta posible funcionando en condiciones de seguridad, y el buque debería tratar de mantener los tanques a ese nivel durante el embarque y el transporte de la carga pertinente;
 3. cuando sea preciso ventilar los tanques para reducir la presión, la caída de presión de los tanques debería ser la mínima posible a fin de mantener la presión del tanque lo más alta posible;
 4. debería añadirse el mínimo posible de gas inerte. El aumento de la presión de los tanques mediante la adición de gas inerte no evita el escape de los COV pero puede aumentar la aireación y, en consecuencia, las emisiones de COV; y
 5. cuando se considere la posibilidad de efectuar un lavado con crudos, debería tenerse en cuenta su efecto en las emisiones de COV. Dichas emisiones pueden reducirse cortando la duración del lavado o utilizando un programa de lavado con crudos de ciclo cerrado.¹¹

3.4.-Dióxido de carbono.

El 4 % de las emisiones mundiales de CO₂ de origen humano son a causa del transporte marítimo, un porcentaje equivalente a las emisiones de toda Alemania. Aún no hay ningún acto que regule las emisiones del transporte marítimo internacional, pero este asunto se está debatiendo en la Organización Marítima Internacional y en el marco de la



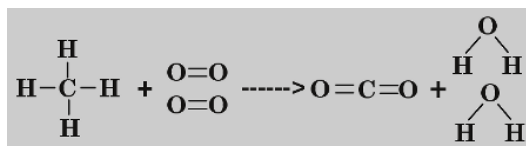
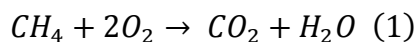
Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). Desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), la navegación marítima es el modo de transporte más respetuoso del medio ambiente. Si no se adopta ninguna medida, sin embargo, se calcula que las emisiones de los buques van a aumentar, de aquí a 2050, entre un 150 % y un 200 %. En la actualidad, alrededor de 50.000 buques mercantes transportan el 90 % de las mercancías de todo el mundo, y ello hace que el transporte marítimo sea indispensable para la economía global.

Además, el sector del transporte marítimo es fuente de contaminación atmosférica. De no tomarse medidas, en los dos próximos años va a intensificarse la contaminación atmosférica en las principales vías marítimas debido a un incremento estimado de entre el 10 % y el 20 % de las emisiones de dióxido de azufre. El combustible marítimo tiene un contenido de azufre extremadamente elevado, situado entre una media mundial de 27.000 ppm (partes por millón) y las 10.000 ppm registradas en las Zonas de Control de las Emisiones de Azufre (SECA). No obstante, con el nuevo acuerdo de la OMI, los buques que navegan en las SECA del mar Báltico y el mar del Norte van a tener que utilizar un combustible con un contenido de azufre de solo un 0,1 % antes de 2015, como ya ocurre en los puertos de la UE en virtud de la legislación de la Unión.¹²

3.4.1.-Termodinámica y cinética de formación del dióxido de carbono.

Para interpretar los datos, hacer sugerencias para la modificación de los equipos en uso, y diseñar nuevos equipos, se deberá tener un entendimiento básico de la termodinámica y cinética de las reacciones entre el metano y el oxígeno, especialmente a altas temperaturas.

La ecuación general de reacción:



De acuerdo a esta reacción balanceada una molécula de metano reacciona con dos moléculas de oxígeno para formar una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de agua. Después de realizada la reacción los cuatro átomos de hidrógeno que estaban en-



lazados covalentemente con un átomo de carbono en la molécula de metano aparecen enlazados a sendos oxígenos en el agua formada, del mismo modo el átomo de carbono se ha unido a dos átomos de oxígeno en el dióxido de carbono. Para que este nuevo patrón de organización atómica se produzca necesariamente, se tiene que producir primero la rotura de los enlaces C-H y O=O en los reaccionantes y luego la formación de enlaces nuevos en los productos, cosa que sucede en la gran mayoría de las reacciones químicas. Sabemos que para romper enlaces químicos hay que utilizar energía, esta energía se origina en el choque de las moléculas entre sí.

Todas las moléculas en una sustancia se mueven, especialmente si son gases como en este caso, y en los gases esos movimientos son a alta velocidad y en todas direcciones al azar de modo que las partículas (moléculas) contienen una cantidad de energía debida al movimiento. En su constante "vagar" sucede que ellas chocan entre si y de la colisión puede que las moléculas reciban la suficiente cantidad de energía como para romper los enlaces y liberar los átomos independientes, los que a su vez, dada la afinidad química se pueden organizar en enlaces que siguen un patrón diferente dando lugar a los productos. Sin embargo, la posibilidad de que durante los choques la energía de las partículas sea suficiente para que las moléculas resulten totalmente "descompuestas" en átomos y todos de una vez estén disponibles para los nuevos enlaces es poco probable. Usando esta posibilidad en la Reacción (1) se debe producir el choque de dos moléculas de oxígeno con una de metano de forma simultánea y con suficiente energía para que resulten separadas todas en átomos y se reorganicen como agua y dióxido de carbono. Esta posibilidad, aunque existe, es muy baja, lo más probable es que choquen una a una las moléculas de ambos reaccionantes y con la energía suficiente para romper solo uno, o unos pocos enlaces, de modo que la probabilidad mayor de desarrollarse la reacción es a través de etapas con productos intermedios. La secuencia de las etapas en las que las moléculas sufren los cambios que conllevan desde los reaccionantes a los productos se le llama mecanismo de la reacción.

Para la reacción que nos ocupa, y de acuerdo a como se rompieron los enlaces durante las colisiones, pudo haberse producido compuestos tales como CO (monóxido de carbono), CH₂O (formaldehído), CH₃OH (metanol) y otros, de forma permanente o como compuestos intermedios que luego en una segunda etapa de choques condujeron a los productos finales mayoritarios dióxido de carbono y agua, pero en este caso nadie lo sabe a ciencia cierta, la reacción es demasiado rápida como para determinarlo.



3.4.1.1.-Mecanismo de reacción.

Desafortunadamente la reacción entre el metano y el oxígeno es casi instantánea (ha sido causa de muchas explosiones por fuga de gas natural en tuberías que contiene metano) y por ello el estudio del mecanismo de esta reacción es literalmente imposible, otras en cambio son demasiado lentas como para poderse estudiar, por ejemplo, el proceso de destrucción de una roca que puede suceder en cientos, miles e incluso en millones de años. No obstante, un buen número de reacciones se producen en un tiempo razonable como para poder hacerlo. El estudio de los mecanismos de las reacciones es un tema muy importante, y de hecho, muchas personas se han dedicado y dedican a ello a fin de tener la "lupa" que permita mirar dentro del proceso y saber qué hacer para acelerarlo o hacerlo más lento de acuerdo a la conveniencia, así como lograr mayores rendimientos en los productos deseados en detrimento de la cantidad de los sub-productos no deseados.

Evidentemente no podemos ver los átomos ni las moléculas, son demasiado pequeñas, de modo que el estudio de los mecanismos de las reacciones se hacen de modo indirecto, viendo la influencia en la velocidad de reacción cuando cambian dos factores principales, la temperatura a la que se produce la reacción y la concentración de las sustancias involucradas.

Para saber y comprender el mecanismo de los cambios químicos que se producen durante una reacción debemos primero saber si se producen cambios de energía durante el tiempo en el que la reacción tiene lugar.

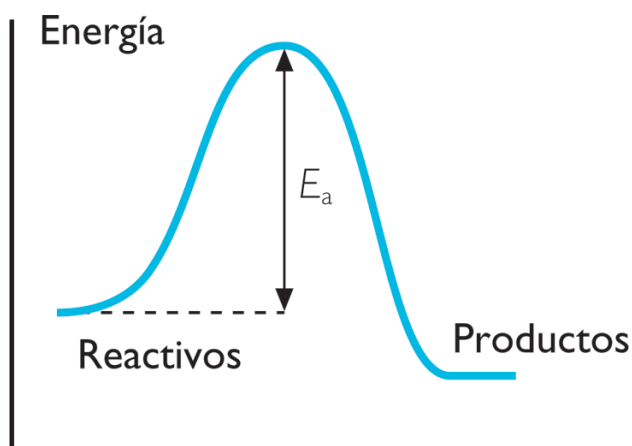
La combustión del metano presentada arriba es una reacción fuertemente exotérmica de modo que la energía contenida en los enlaces después de la reacción es menor que la que contenían los enlaces antes de la reacción.

En general para que se produzca una reacción química donde ciertos reaccionantes se convierten en productos, como ya se sabe implica romper enlaces y siempre cuando se rompen enlaces hay que suministrar energía, y por ello la mayoría de las reacciones, aunque después sean exotérmicas, necesitan una energía inicial para que la reacción comience y luego continúe de manera espontánea. Esto se debe a que bajo determinadas condiciones la velocidad de las partículas elementales que chocan no tienen suficiente energía como para romper los enlaces al producirse el choque, de modo que chocan y rebotan sin producir cambios. Pero si la energía de las partículas alcanza determinado



valor más alto, su choque puede romper los enlaces y comenzar a producirse los cambios, la reacción empieza a desarrollarse; a esa cantidad de energía necesaria para que los choques sean efectivos se le llama energía de activación (E_a) de la reacción. En otras palabras, la energía de activación es aquella que tienen que tener las moléculas de los reaccionantes para que puedan convertirse en productos.

Es fácil comprender que mientras los reaccionantes no poseen la energía de activación existe una barrera energética entre ellos y los productos, y que esta barrera debe ser superada para que comience la reacción a través del suministro externo de energía. Gráficamente se podría re-



presentar como aparece en la Ilustración 3 para una reacción exotérmica, observe que la energía neta de los productos es menor que la de los reaccionantes.

Ilustración 3, Esquema de energía de activación.

Cada reacción tiene su propia energía de activación, en algunas la barrera energética es enorme mientras en otras se tienen barreras muy pequeñas. En máximo del gráfico de la figura, la cima de la barrera, las moléculas de los reaccionantes están en un estado especial que se conoce como estado de transición en el cual el proceso de transformación se inicia. Ahí las moléculas han alcanzado la energía de activación y puede empezar a producirse la rotura de los enlaces en los reaccionantes, y, simultáneamente, se comienzan a producir los nuevos enlaces que están presentes en los productos. Pero no todos los enlaces pueden resultar rotos al mismo tiempo, durante el estado de transición, que ocurre justo en la cima de la barrera energética, los reactivos están en vías de convertirse en los productos.

De todo este razonamiento se desprende que para que una reacción química ocurra, las moléculas de los reaccionantes deben absorber la cantidad suficiente de energía (E_a) como para alcanzar la cima de la barrera energética y llegar al estado de transición, de



modo que es la magnitud de la barrera la que determina la rapidez de la reacción, lo que a su vez constituye uno de los más importantes conceptos en química.

Mientras más alta es la barrera de la energía de activación más lenta será la reacción.

O lo que es lo mismo:

Una mayor E_a conduce a reacciones más lentas.

Una menor E_a conduce a reacciones más rápidas.

3.4.1.2.-Influencia de la temperatura

Cada reacción química tiene su propia energía de activación, y esta energía depende en gran medida de la cantidad y fuerza de los enlaces que resultan rotos y formados durante el estado de transición. Si se rompen muchos enlaces fuertes y se forman unos pocos enlaces débiles la energía de activación es alta y la reacción tomará lugar muy lentamente necesitando constantemente absorber energía del medio para que las moléculas de los reaccionantes alcancen la cima de la barrera.

¿Cómo podemos manipular el proceso para acelerar la reacción? una respuesta salta a la vista, suministrando abundante energía externa, es decir aumentando la temperatura de la reacción.

La temperatura es una medida del promedio de velocidad con que se mueve el conjunto de las partículas elementales (moléculas o átomos) y como ya hemos visto la energía debido al movimiento de estas partículas es la que produce choques con suficiente energía como para romper los enlaces, esto es, ellas alcanzan la energía de activación. En un líquido o un gas las moléculas se mueven a diferentes velocidades, algunas muy rápidas y otras más lentas debido a la interacción entre ellas y donde en todo momento se producen choques que pueden frenar a algunas y acelerar a otras dependiendo de las direcciones y forma de los choques. Esto implica que a cualquier temperatura siempre puede haber algunas moléculas que alcancen la energía de activación y con ello exista de manera esporádica algunos choques con suficiente energía que alcancen el estado de transición con la consecuente baja velocidad de transformación reaccionantes-productos.



Si aumentamos la temperatura, la velocidad media de las partículas crece y con ello crece también el número de ellas capaces de chocar con suficiente energía para reaccionar, de modo que a mayor temperatura el choque de partículas con suficiente energía se hace más frecuente. Esto explica el por qué cuando se incrementa la temperatura siempre aumenta la velocidad de la reacción.

Pero no solo la velocidad de las partículas es decisiva para alcanzar el estado de transición, también es muy influyente la geometría del choque, los experimentos han demostrado que en muchas ocasiones, aunque las partículas hayan alcanzado la energía de activación, su choque no produce resultados y por ello se ha concluido que la cosa no es solo chocar con suficiente energía, si no, hacerlo de la forma adecuada. Esta influencia se resume en el concepto de choque efectivo que tiene que ver con la orientación de las moléculas al momento que se produce el choque y que se incluye en el llamado factor de orientación.

Hasta ahora hemos supuesto de manera simplificada que todos los choques que se produzcan con suficiente energía llevan los reaccionantes al estado de transición, sin embargo, como ya hemos apuntado esto no es cierto, solo una fracción de los choques con suficiente energía son efectivos en la formación de productos de manera que matemáticamente se podía expresar como:

$$\text{Cantidad de choques efectivos} = n^{\circ} \text{ fraccionado} \cdot (\text{cantidad de choques} \geq E_a)$$

El número fraccionario se llama factor de orientación el que llamaremos f_o y tiene valores entre 0 y 1.

De modo que:

$$\text{Cantidad de choques efectivos} = f_o \cdot (\text{cantidad de choques} \geq E_a)$$

Como los choques efectivos por unidad de tiempo son los que rinden productos, estos equivalen a la velocidad de reacción, que llamaremos VR:



$$VR = f_o \cdot \left(\frac{\text{Cantidad de choques} \geq Ea}{\text{Unidad de tiempo}} \right)$$

Al igual que con la energía de activación, cada reacción tiene su factor de orientación propio. No entraremos en detalles en cuanto al factor de orientación, basta para el interés de este artículo saber de su existencia y de su significado práctico.

3.4.2.-Normativa aplicable.

3.4.2.1.-El Protocolo de Kyoto (1997)

Ante la evidencia cada vez más aceptada de la influencia humana en el cambio climático, el Panel Internacional para el Cambio Climático (IPCC) de las Naciones Unidas promovió el Convenio-Marco el Cambio Climático en 1992, entrando en vigor en 1994.

Posteriormente se adoptó el Protocolo de Kyoto que actualiza y amplía dicho tratado. El Protocolo de Kyoto se firmó en 1997 y ha entrado en vigor en 2005. De todos los países industrializados, solamente EE.UU. y Australia faltan por ratificarlo, aunque ambos firmaron en su día el tratado.

3.4.2.2.- La Unión Europea

No parece probable que la UE cumpla el objetivo original del CMCC, fijado en 1992, de estabilizar las emisiones de dióxido de carbono (principal responsable del efecto invernadero) en los niveles de 1990 para el año 2000, ya que la previsión actual es que las emisiones aumenten un 5 por ciento respecto a los niveles de 1990 en el primer año del siglo que viene.

Además, en marcado contraste con el objetivo de Kyoto de alcanzar una reducción del 8 por ciento en las emisiones de los gases responsables del efecto invernadero para el año 2010, (para un "conjunto" de seis gases en el que se incluye el dióxido de carbono), en el último escenario de "situación sin cambios" realizado por la Comisión Europea, se sugiere un aumento del 8 por ciento en las emisiones de dióxido de carbono en la UE entre 1990 y 2010, procediendo la mayor aportación (39%) del sector del transporte.



No se ha adoptado todavía la propuesta de una de las medidas clave a escala comunitaria: un impuesto sobre la energía y el carbón, pero ya se ha introducido este impuesto en algunos países de Europa occidental (Austria, Dinamarca, Finlandia, Países Bajos, Noruega y Suecia).

Hay también otras posibles medidas para reducir las emisiones de CO₂ que ya se están aplicando en diversos países europeos y en la Unión Europea.

Entre estas medidas se incluyen los programas de eficiencia energética, las instalaciones combinadas de calefacción y electricidad, el cambio de combustibles del carbón al gas natural y/o la madera, las medidas encaminadas a modificar la división de modalidades en el transporte, potenciando el transporte marítimo o fluvial y el ferrocarril por su menor consumo energético, y a la absorción de carbono mediante la reforestación, es decir, ampliación del sumidero de dióxido de carbono.⁹

3.4.2.3.-El transporte marítimo

El Protocolo de Kyoto apenas hace una mención al transporte marítimo, que queda excluido de los objetivos generales de reducción de emisiones. Se dice únicamente:

Las Partes incluidas en el Anexo I procurarán limitar o reducir las emisiones de gases de efecto invernadero no controlados por el Protocolo de Montreal generadas por los combustibles del transporte aéreo y marítimo internacional trabajando por conducto de la Organización de Aviación Civil Internacional y la Organización Marítima Internacional, respectivamente.

No hay por tanto cuotas obligatorias de reducción de emisiones para el transporte marítimo, pero la OMI deberá desarrollar normas al respecto a medio plazo.⁹

3.5.- Materia Particulada. (PM)

Los procesos de combustión siempre emiten partículas sólidas o líquidas de materia incombusta, a estas partículas se les denomina materia particulada, PM.

La emisión de esas partículas ha sido objeto de definiciones y mediciones diversas. En general, el término materia particulada en suspensión (SPM) se refiere a partículas de todos los tamaños presentes en la atmósfera. Constituyen una compleja mezcla de sus-



tancias orgánicas presentes en la atmósfera tanto en estado sólido en forma de partículas como en estado líquido en forma de pequeñas gotas. Comprenden gases, humo, polvo y aerosoles. Los efectos de esas partículas en la salud dependen de su tamaño y concentración. Con fines reglamentarios y para calcular sus efectos sanitarios, las partículas se miden y clasifican mediante lo que se conoce como fracción respirable de partículas, por ejemplo, PM_{10} y $PM_{2.5}$.

El indicador PM_{10} se refiere a las partículas con menos de 10 micrones de diámetro. Éstas se conocen comúnmente como partículas gruesas y contienen polvo proveniente de los caminos y las industrias, así como partículas generadas por la combustión. Dependiendo de su tamaño, las partículas gruesas pueden alojarse en la tráquea (parte superior de la garganta) o en los bronquios.

El indicador $PM_{2.5}$ se refiere a las partículas con menos de 2.5 micrones de diámetro. Éstas se conocen comúnmente como partículas finas y contienen aerosoles secundarios, partículas de combustión y vapores metálicos y orgánicos recondensados, así como componentes ácidos. Las partículas finas pueden llegar hasta los alvéolos pulmonares.

El indicador $PM_{0.1}$ se refiere a las partículas con menos de 0.1 micrones de diámetro, conocidas como partículas ultrafinas. Estas partículas, cuyo estudio se encuentra aún en fase preliminar, suelen exhalarse, pero pueden llegar al torrente sanguíneo.

El humo visible está compuesto por partículas de tamaño PM_{10} o más grandes. Las partículas que más afectan la salud son las que se encuentran en el “rango respirable”, es decir, las que están entre PM_{10} y $PM_{0.1}$. El rango respirable comprende partículas que pueden llegar hasta los pulmones y depositarse allí; las partículas más pequeñas que las $PM_{0.1}$ suelen exhalarse. Las partículas finas y ultrafinas ($PM_{2.5}$ y $PM_{0.1}$) no se pueden ver a simple vista (2.5 micrones equivalen aproximadamente a 1/30ª parte del grosor de un cabello humano).¹⁴

3.5.1.-Fuentes de materia particulada:

Las partículas se forman durante el proceso de combustión de los vehículos automotores. Los vehículos diésel y las motocicletas con motor de dos tiempos sin tecnologías de control de emisiones tienden a liberar más partículas. Los vehículos diésel también emiten un gran número de partículas finas y ultrafinas. Además, las partículas se forman a



partir de la transformación de emisiones gaseosas, como los óxidos de azufre y nitrógeno y los VOC, en contaminantes secundarios.

Entre otras fuentes de partículas figuran la quema de madera, carbón, petróleo y combustibles gaseosos; la quema de residuos de carbón, residuos agrícolas y desechos sólidos municipales; las emisiones de cenizas volátiles de las centrales eléctricas; las actividades de fundición y mineras; las fábricas de asbestos; la industria metalúrgica; la industria cerámica; la industria del vidrio y la industria del cemento.

Entre las fuentes no inducidas por el ser humano figuran los incendios forestales, las erupciones volcánicas, las tormentas de viento y de polvo, y el rocío salino.¹⁴

3.5.2.-Efectos de las partículas en la salud humana:

Las partículas finas de menos de 3 micrones de diámetro penetran por la nariz y la garganta, llegan a los pulmones y provocan problemas de respiración e irritación de los capilares pulmonares.

Las partículas ocasionan morbilidad respiratoria, deficiencia de las funciones pulmonares, incluida la disminución de la función pulmonar (especialmente en los niños), y el cáncer de pulmón, con el consiguiente aumento de la mortalidad. La reducción crónica de la capacidad pulmonar (enfisema) es otro importante riesgo en la población urbana.¹⁴

3.5.3.-Efectos de la materia particulada en el medio ambiente:

Entre los efectos de la materia particulada en el medio ambiente figuran la corrosión acelerada de los metales, así como daños a las pinturas, esculturas y superficies expuestas al suelo de las estructuras construidas por el hombre. La magnitud de los daños depende de las propiedades físicas y químicas de las partículas. Éstas también pueden modificar el clima mediante la formación de nubes y nieve. Las partículas contribuyen además a la deposición ácida y pueden absorber radiación solar e impedir o reducir la visibilidad.¹⁴

3.5.4.-Normativa aplicable.

Es en los años 70, y como consecuencia de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Urbano, celebrada en Estocolmo en 1972, se empieza a generalizar



la promulgación de normas medioambientales, y, entre ellas, las relativas a la calidad del aire. Hay que destacar que España ha sido pionera en su tiempo, junto con Nueva Zelanda y Holanda, en legislar sobre la contaminación atmosférica con la Ley 38/1972 de 22 de Diciembre a la Protección del Medio Ambiente Atmosférico.

Se trata de una norma básica, de tipo general, en la que se contienen las normas estatales sobre la calidad del aire basadas en la inmisión, (concentración de contaminantes en la atmósfera a nivel del suelo de modo temporal o permanente), y sobre normas sectoriales referidas a la emisiones de contaminantes a la atmósfera, tanto de las lanzadas desde focos determinados, como las resultantes de reacciones fotoquímicas o de cadenas de reacciones iniciadas por procesos fotoquímicos.

Esta Ley fue desarrollada mediante el Real Decreto 833/1975 de 6 de Febrero, completado a su vez por la Orden de 18 de Octubre de 1978 sobre Prevención y Corrección de la Contaminación Atmosférica Industrial. En el R.D. 833/1975 se regulan los niveles de inmisión o normas de calidad de aire de forma muy detallada en su Anexo I, mientras que los niveles de emisión de contaminantes a la atmósfera de las principales actividades industriales potencialmente contaminantes se contemplan en sus Títulos V y VI. Sólo se fijaban valores límite de referencia y de emergencia de inmisión para los que se denominan como contaminantes principales, es decir para el SO₂, CO, NO_x, partículas y humos.

Sin embargo, el Real Decreto 833/1975 ha tenido que ser repetidamente modificado para adaptarlo tanto a las exigencias de armonización de la normativa de la Unión Europea, como a la de los algunos convenios internacionales, en concreto al Convenio de Ginebra sobre Contaminación Transfronteriza a larga distancia, ratificado por España en 1983.

Además de las circunstancias anteriormente citadas, el R.D. 833/1975 y la O.M. de 18 de Octubre de 1978 se han visto afectados por la nueva distribución territorial de competencias a causa del desarrollo del Estado de las Autonomías de la Constitución de 1978, que hace recaer la responsabilidad medioambiental en las Comunidades Autónomas, por lo que muchas de ellas ya disponen de su propia legislación sobre la calidad del aire para su territorio, bien por medio de una legislación específica, bien englobada dentro de un ley general de protección del Medio Ambiente.



Refiriéndonos exclusivamente a la legislación española de ámbito estatal, las normas de calidad del aire, o inmisión, en lo referente a la contaminación por partículas, están actualmente reguladas por el Real Decreto 1073/2002 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono, que armoniza la legislación española con las Directivas 1999/30/CE del Consejo de 22 de Abril de 1999, y 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de Noviembre de 2000.

De acuerdo con este Real Decreto 1073/2002, los valores límites para las partículas en suspensión vienen dadas en la Tabla 13:

	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Fase I				
1. Valor límite diario	24 horas	50 µg/m ³ de PM ₁₀ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	15 µg/m ³ , a la entrada en vigor del presente real decreto, reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 5 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005	01/01/2005
2. Valor límite anual	1 año civil	40 µg/m ³ de PM ₁₀	4,8 µg/m ³ , a la entrada en vigor del presente real decreto, reduciendo el 1 de enero de 2003 y posteriormente cada 12 meses 1,6 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2005	01/01/2005
Fase II				
1. Valor límite diario	24 horas	50 µg/m ³ de PM ₁₀ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	20 µg/m ³ Se derivará de los datos y será equivalente al valor límite de la fase 1.	01/01/2010
2. Valor límite anual	1 año civil	40 µg/m ³ de PM ₁₀	20 µg/m ³ el 1 de enero de 2005, reduciendo el 1 de enero de 2006 y posteriormente cada 12 meses 4 µg/m ³ , hasta alcanzar el valor límite el 1 de enero de 2010,	01/01/2010

Tabla 13, Valores límite para las partículas (PM₁₀) en condiciones ambientales para la protección de la salud humana.



Los valores límites indicados para la Fase.II, podrán ser revisados de acuerdo con la resultados obtenidos sobre los impactos en el medio ambiente y la mayor información que se tenga sobre los efectos en la salud humana, teniendo presente para esta revisión la viabilidad técnica y la experiencia en la aplicación de los valores límite de la Fase I dentro de la Unión Europea

Aunque, y hasta el momento, no afecta al sector naval, es conveniente mencionar por su enorme transcendencia en el conjunto del sector industrial, la Ley 16/2002 de 1 de Julio de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, que es el resultado de la armonización con el ordenamiento Jurídico español de la Directiva 96/61/CE, comúnmente conocida como Directiva IPPC.

Con esta ambiciosa normativa la UE pretende poner en marcha el principio de prevención en las instalaciones industriales que se consideren más contaminantes, estableciendo medidas que afectan a sus emisiones a la atmósfera, vertidos, protección del suelo y gestión de los residuos generados, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto. Uno de los puntos más novedosos de la norma es que tanto la puesta en marcha, como el funcionamiento, de las instalaciones contempladas en la ley estarán supeditadas a la obtención de una autorización administrativa por escrito que debe sustituir al conjunto disperso de autorizaciones de carácter ambiental que eran exigibles antes de la promulgación de esta ley, en la que se fijarán las condiciones ambientales que se exigirán para la operación de las instalaciones y, entre ellas, la aceptación de los valores límites de emisión de sustancias contaminantes, basadas en las mejores técnicas disponibles, tomando, además, en consideración aspectos tales como las características técnicas de la instalación, su situación geográfica y las características medioambientales de su zona de influencia.⁹

4.- Métodos para la reducción de las emisiones en motores marinos.

Los modernos motores marinos cumplen ya con las normas mínimas de emisiones de NOx del Anexo VI de Marpol sin necesidad de equipos o precauciones operativas adicionales. En cambio, para alcanzar los niveles exigidos por determinados países o territorios ribereños se necesitan disposiciones especiales.



A la hora de buscar métodos para la reducción de las emisiones provenientes del motor podemos reducirlas mediante medidas primarias, evitando la formación de sustancias contaminantes, o mediante medidas secundarias, eliminando las sustancias producidas o su dispersión.

Soluciones primarias. Actúan directamente en la combustión del motor para evitar la formación de sustancias contaminantes.

- Optimizar los procesos del ciclo de funcionamiento.
- Emplear combustibles de buena calidad.

Soluciones secundarias. Actúan sobre los gases de escape para eliminar sustancias contaminantes producidas o evitar su dispersión.

- Sistemas de retención de vapores en cárter y depósito de combustible.
- Catalizadores.
 - De oxidación: actúa sobre HC y CO
 - De reducción: actúa sobre NOx
 - De tres vías: actúan sobre HC, CO y NOx
- Reactores térmicos: actúan sobre HC y CO

4.1.-Sistemas de reducción de emisiones NOx.

4.1.1.-Medidas primarias para la reducción de los NOx.

Se basan en la modificación de parámetros de operación, combustión con bajo exceso de aire y reducción del precalentamiento del aire, o de diseño de los sistemas de combustión de las instalaciones, de tal manera que se reduzca la formación de los óxidos de nitrógeno, o que reaccionen para transformarlos en el motor antes de ser emitidos. Se recogen en la Tabla 14.

Medida primaria	Eliminación	Aplicabilidad	Limitaciones
Combustión con bajo exceso de aire.	10-44%	Todos los combustibles	Combustión incompleta



Inyección escalonada.	Fuel-oil, 45%	Restringido a gas todos los combustibles para mejoras. Todos los combustibles	Combustión incompleta.
Recirculación de humos	20-50%	Todos los combustibles	Perdidas de eficiencia excepto con recirculaciones
Reducción del precalentamiento del aire.	20-30%		La reducción depende de la temperatura inicial del aire y de la alcanzada después.
Combustión escalonada	50-60%	Todos los combustibles	Es compatible con otras medidas primarias.
Quemadores de bajo NOx (con inyección escalonada del aire)	25-35%	Todos los combustibles	Se puede utilizar junto con otras medidas primarias.
Quemadores de bajo NOx (con recirculación de humos)	>20%	Todos los combustibles.	Se puede utilizar junto con otras medidas primarias.
Quemadores de bajo contenido NOx (con combustión escalonada)	50-60%	Todos los combustibles.	Se puede utilizar junto con otras medidas primarias.

Tabla 14, Medidas primarias para la reducción de NOx.

A continuación desarrollamos las 8 medidas de la Tabla 14.

4.1.1.1.-Combustión con bajo exceso de aire.

La combustión con bajo exceso de aire es efectiva en la disminución de NOx durante la quema del combustible fósil. Como se sabe el exceso de aire es la cantidad de oxígeno por encima del nivel estequiométrico requerido para llevar a cabo el 100% de la combustión. En la combustión con bajo exceso de aire se utiliza la mínima cantidad de aire



en exceso que se requiere para la oxidación del combustible de manera que esté disponible menos oxígeno para la reacción en la región de altas temperaturas de la llama. Sin embargo la quema incompleta del combustible resulta con emisiones de hidrocarburos, hollín y CO, lo cual puede resolverse mediante un proceso de combustión en dos etapas:

1. El combustible se quema a una temperatura relativamente alta, con una cantidad subestequiométrica de aire, por ejemplo del 90 al 95 % del requerido estequiométricamente. La formación de NO se limita por la ausencia de exceso de oxígeno.
2. En esta segunda etapa la quema del combustible se completa a una temperatura relativamente baja en exceso de aire. La baja temperatura evita la formación de NOx.

El principio de funcionamiento se basa:

En el bajo exceso de aire se ajusta en el quemador llevando los registros de aire y/o las posiciones de la inyección del combustible o a través del control de los apagadores de calentamiento de aire. La concentración más baja de O₂ en la zona de combustión reduce la conversión del nitrógeno del combustible a NOx.

La técnica de bajo exceso de aire reduce las emisiones de NOx en un 20%. En plantas térmicas alimentadas con gas se ha llegado a reducir en un 90% por medio de un proceso de combustión de dos etapas.

La mayor desventaja de esta técnica es el exceso de aire puede incrementar las emisiones de CO y pueden reducir la estabilidad de la llama.¹⁵

4.1.1.2.-Inyección escalonada.

La reducción de las emisiones de NO mediante la inyección escalonada de aire (air staging), se basa en la creación de dos zonas de combustión separadas, una zona primaria en la que se induce una falta de oxígeno, y otra zona secundaria con exceso de oxígeno para asegurar que la combustión sea completa. La inyección de aire escalonada reduce la cantidad de oxígeno disponible (un 70-90 % del aire primario) en la zona primaria de combustión. Estas condiciones por debajo de las estequiométricas en la zona primaria, impiden la formación NO del combustible. La producción de NO térmico también disminuye en cierta cantidad, debido a la menor temperatura pico conseguida. En la zona secundaria, se inyecta el aire restante por el exterior de la zona primaria. Con esta in-



yección se consigue completar la combustión, habiendo desarrollado menores temperaturas en el proceso, que limitan la formación de NO_x térmico.¹⁶

4.1.1.3.-Recirculación de humos.

La recirculación de gases de combustión tiene como finalidad reducir el nivel de oxígeno disponible en la zona de combustión, el cual implica a su vez un enfriamiento, que produce un descenso en la temperatura de la llama. De esta forma, se reduce la formación tanto de NO combustible como térmico. La recirculación de los gases para mezclarlos con el aire de combustión, ha resultado ser una medida muy efectiva para la reducción de NO en procesos de alta temperatura de combustión, como calderas de cenicero húmedo o cenizas fundidas e instalaciones de combustión para combustibles líquidos o gaseosos.¹⁶

4.1.1.4.-Reducción del precalentamiento del aire.

La temperatura que se alcance en el precalentamiento del aire de combustión tiene un gran impacto sobre la formación de NON, ya que un aumento de esta, implica mayores temperaturas adiabáticas de llama y mayores temperaturas de pico en la zona primaria de combustión, lo que deriva en un incremento de la formación de NO térmico. Por este motivo se realizan reducciones en la temperatura a la que se calienta el aire de combustión, especialmente en procesos de combustión a alta temperatura.

A la hora de aplicar este proceso se plantean dos casos. El primero, en algunas calderas, como las de carbón de cenizas fundidas, las cuales requieren altas temperaturas de combustión, por lo que necesitan temperaturas de precalentamiento del aire elevadas para el adecuado funcionamiento de la instalación, por lo que no es adecuada la implantación de esta medida. El segundo caso, en el resto de hogares, trata de disminuir la temperatura de precalentamiento de aire, lo cual implica un mayor consumo de combustible al desaprovechar una mayor porción del calor contenido en los humos de combustión que se elimina por la chimenea. Esto puede contrarrestarse utilizando medidas para la conservación de la energía, aprovechando el calor de alguna otra manera, como el aumento del tamaño del economizador.¹⁶

4.1.1.5.-Combustión escalonada.

El proceso conocido como combustión escalonada o reburning, se basa en la creación de diferentes zonas en la caldera mediante la inyección estratificada de combustible y aire.



La finalidad de esta medida es descomponer los óxidos de nitrógeno formados durante la combustión.

En principio, la combustión escalonada puede aplicarse a cualquier tipo de instalación de combustión, y combinarse con otras técnicas de reducción de óxidos de nitrógeno, como quemadores de bajo NO_x. Esta es una técnica muy atractiva para las nuevas instalaciones, necesita de un gran volumen en el buque para impedir la formación de inquemados. En instalaciones existentes es menos interesante, debido al escaso espacio que hay en estas calderas.¹⁶

4.1.1.6.-Quemadores de bajo NO_x.

Los quemadores de bajo NO_x (LNB) han alcanzado la madurez en su grado de desarrollo, pero todavía quedan muchas mejoras por realizar en los diseños que actualmente están en funcionamiento por todo el mundo. Los diseños de los LNB varían significativamente de unos fabricantes a otros, pero los principios básicos son los mismos.

En las instalaciones clásicas de combustión, la mezcla de combustible y aire/oxígeno se inyecta en el mismo lugar. La llama resultante está compuesta por una zona primaria de oxidación que se encuentra a elevadas temperaturas y está situada en la raíz de la llama, y de otra zona secundaria más fría localizada en la parte final de la llama. La mayor parte del NO_x se genera en la zona primaria, aumentando exponencialmente con la temperatura, mientras que la contribución de la zona secundaria a esta formación es bastante más modesta.

En los quemadores de bajo NO_x se modifica la entrada de combustible y aire para retrasar la mezcla, se reduce la cantidad de oxígeno disponible en las zonas más críticas para la formación de NO_x, y se reduce la temperatura pico de la llama. Los LNB reducen, por tanto, la formación de NO_x del combustible y NO_x térmico, manteniendo una elevada eficiencia de combustión. Se pueden aumentar las caídas de presión en los conductos de aire, encareciendo la operación. La pulverización del combustible debe de mejorarse, lo cual implica mayores costes de operación y mantenimiento. También pueden darse problemas de corrosión, especialmente si el proceso no se controla adecuadamente.¹⁶



4.1.2.-Medidas secundarias para la reducción de los NOx.

Las medidas secundarias consisten en plantas de tratamiento de los gases de combustión para la reducción de los óxidos de nitrógeno con contienen. Pueden aplicarse independientemente o junto con medidas primarias de reducción de NOx.

Estas medidas post-combustión se pueden dividir en:

- Reducción selectiva no catalítica (SNCR).
- Reducción catalítica selectiva (SCR).

4.1.2.1-Reducción selectiva no catalítica (SNCR).

Reducción mediante la inyección de urea o un producto amoniacal (NH_2 , NH_3), en la cadena de tratamiento de humos. Las reducciones alcanzadas son de 30-50%. El proceso de reducción selectiva no catalítica (SNCR) es otra medida secundaria para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno. Opera sin catalizador, a temperaturas entre 850-1100°C.

El rango de temperaturas tiene gran importancia, por encima, este el agente reductor puede oxidarse, lo que conlleva la producción de NOx adicional, mientras que por debajo de este rango de temperaturas, las reacciones del proceso se pueden ver frenadas, dando lugar a una excesiva emisión de agente reductor no reaccionado.

El tiempo de residencia requerido para estos rangos de temperatura varía entre 0.2-0.5 segundos. Este tiempo de contacto es bastante inestable, por lo que la relación reductor/NOx debe ser superior a la estequiometría. Se requiere de una optimización de esta relación. La eficiencia de reducción de NOx es mayor con altas relaciones, pero al mismo tiempo se producen mayores pérdidas de agente reductor, produciendo problemas con corrosión y ensuciamiento. La relación reductor/NOx óptima para neutralizar ambos efectos es de 1.5-2.5.

El equipo de SNCR es fácil de instalar y no requiere mucho espacio, aunque se requiera más de un nivel de inyección. La eficiencia de reducción del proceso SNCR es baja, por lo que solo debe usarse en instalaciones que tengan pequeños niveles de emisión. Tam-



bién puede ser útil en instalaciones que cuenten con medidas primarias de reducción de NO_x.

4.1.2.2.- Reducción catalítica selectiva (SCR).

El proceso de reducción catalítica selectiva (SCR), es una técnica ampliamente aplicada para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno de los gases de combustión procedentes de grandes instalaciones a lo largo de Europa y en países de todo el mundo, como Japón y USA.

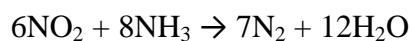
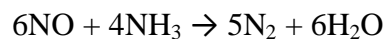
En la actualidad, los sistemas SCR están operando satisfactoriamente en muchos países europeos como Dinamarca, Francia, Austria, Alemania, Italia, Luxemburgo, Holanda, Suecia y Suiza. Este proceso tecnológico representa alrededor de un 90-95 % del total del control de los NO_x en Europa y Japón.

El principio es similar al anterior pero aquí se utiliza un catalizador, normalmente carbono activado, óxidos de titanio y zeolitas. Las reducciones alcanzadas son del 80-95%.

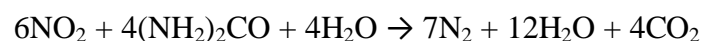
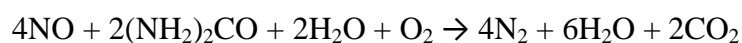
El proceso SCR es un proceso catalítico basado en la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno con amoníaco o urea en presencia de un catalizador. El agente reductor se inyecta en la corriente de humos aguas arriba del catalizador. La conversión de NO_x se realiza sobre la superficie del catalizador a temperaturas normalmente comprendidas entre 320-420°C, siguiendo una de las siguientes reacciones (algunos fabricantes sin embargo proporcionan catalizadores diseñados para operar a temperaturas comprendidas en un intervalo más amplio de 300-450°C).

Las reacciones que tienen lugar en la corriente de humos son:

1. Con amoníaco como agente reductor:



2. Con urea como agente reductor:





4.2.-Sistemas de reducción de emisiones de SO_x.

Se han desarrollado algunos procedimientos para eliminar el azufre de los gases de exhaustación de los motores, de forma que las emisiones a la atmósfera alcancen los niveles de azufre aceptados por la normativa, sin necesidad de cambiar el combustible.

El procedimiento más prometedor es la depuración mediante agua de mar o Seawater Scrubbing.⁹

4.2.1.-Seawater Scrubbing para la desulfuración de los gases de exhaustación.

Si se ponen en contacto los gases de exhaustación con agua de mar, se produce una rápida y eficaz reacción entre el SO_x y el carbonato cálcico (CaCO₃) contenido en el agua, para formar Sulfato cálcico (yeso) y CO₂. Esta reacción neutraliza la acidez del SO_x y consume algo de la capacidad neutralizadora del agua de mar. La reacción acaba en un tiempo muy corto, por lo que los equipos para tratar los gases de escape mediante este procedimiento, que se conoce como Seawater Scrubbing (SWS) pueden lograr una alta eficacia en la reducción (sobre el 95%).

Esta depuración cortocircuita todo el ciclo del SO_x y retorna el azufre a la mar. Sin embargo este sistema genera algunos inconvenientes que es preciso analizar más a fondo, como la repercusión sobre el agua de mar o sus criaturas de un aumento de su acidez y el posterior tratamiento del agua utilizada para la depuración.

Las pruebas disponibles sugieren que, en una utilización práctica inmediata, el cambio en la acidez del agua de mar sería apenas perceptible a más de 1 ó 2 metros de cualquier descarga, de unas partes por millón o ppm comparado con el azufre que ya hay allí.

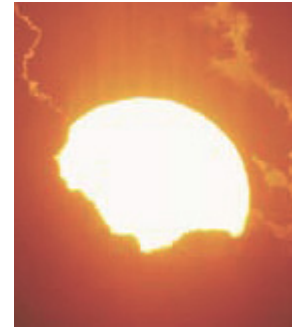
Sin embargo, todavía no sabemos cuánto se puede utilizar el agua de mar antes de que pierda su efectividad para depurar, o cuándo los cambios en el contenido de azufre serán lo suficientemente grandes para ser dañinos. Se está investigando activamente en este campo.⁹



4.3.-Sistemas de reducción de emisiones de CO₂.

La principal forma de reducir las emisiones de CO₂ en el transporte marítimo es reducir el consumo de combustibles, es decir mejorar el rendimiento energético de los buques.

Como este objetivo es también favorable económicamente, hay una dinámica positiva desde las crisis del petróleo de los años setenta, aunque el impulso se había ido debilitando con el paso de los años. Las recientes subidas del petróleo hacen previsible un relanzamiento de las investigaciones y la adopción de medidas de ahorro energético a bordo de buques en el próximo futuro.



Las mejoras tecnológicas han permitido pasar de una situación en 1975 en que un petrolero tipo VLCC con 240.000 toneladas de carga consumía 180 toneladas de combustible por día a 14 nudos de velocidad. Hoy, un buque similar, con 300.000 toneladas de carga y a la misma velocidad consume apenas 90 toneladas por día de combustible.⁹

Esto se ha conseguido con medidas de dos tipos:

- Mejoras en el diseño de buques.
- Mejoras en el diseño de motores.
- Utilización de energías alternativas.



Los diferentes agentes del sector naviero: armadores, constructores navales y sociedades de clasificación (los depositarios de la experiencia técnica en el sector), están estudiando activamente varias vías para reducir las emisiones de CO₂, tanto de los buques nuevos como de los existentes, que están principalmente orientadas a la reducción del consumo de combustible. No obstante, a más largo plazo, se están también explorando varios combustibles y fuentes de energía alternativas para ayudar a reducir las emisiones de CO₂.



Las energías renovables, tales como la eólica y la solar, pueden jugar cierto papel ayudando a satisfacer algunas necesidades auxiliares de energía a bordo, como la ilumina-



ción o agua caliente sanitaria. Sin embargo, no son prácticas para proporcionar potencia suficiente para los motores propulsores de los buques (no se debe subestimar el enorme tamaño físico de los buques).

Las células de energía pueden ser una posibilidad para los buques nuevos a muy largo plazo, pero actualmente están aún demasiado limitadas para poder ofrecer una solución viable. Incluso la propulsión nuclear es hoy día técnicamente posible, aunque implicaciones de seguridad, protección y los costes de la infraestructura de apoyo exigirían un estudio muy profundo.

Por tanto, actualmente se acepta que los buques continuarán quemando combustibles fósiles en el futuro previsible y que la forma más viable para reducir sus emisiones de CO₂ es conseguir una mejor eficiencia energética a lo largo de toda la cadena del transporte.

Los biocombustibles de segunda generación podrían ofrecer una alternativa viable aunque existe, por supuesto, un considerable debate público sobre los costes medioambientales netos y los efectos sociales derivados de un mayor uso de tales combustibles.¹⁷

4.3.1.-Sistema de licuefacción y almacenado de CO₂.

Det Norske Veritas y Process Systems Enterprise, un proveedor global de tecnologías avanzadas de modelización de procesos, ha dado a conocer los resultados del informe sobre un nuevo proceso de captura y almacenaje de CO₂ para buques.

El proyecto ha desarrollado con éxito un nuevo concepto de sistema de captura de CO₂ en tanques para productos químicos a bordo. El sistema consta de una planta de absorción química que separa el CO₂ de los gases de combustión, una unidad de licuefacción donde el CO₂ capturado se comprime y se condensa utilizando un refrigerante y dos tanques de almacenamiento donde se almacena temporalmente el CO₂ líquido hasta llegar a puerto. Los resultados muestran que el sistema es técnicamente viable y capaz de reducir las emisiones de buques de CO₂ hasta un 65%. Para un petrolero VLCC, esto podría corresponder a la captura de más de 70.000 toneladas de CO₂ anuales, transformándolos de las emisiones a un producto comercializable.

Según los datos ofrecidos por DNV, las emisiones de CO₂ se estiman en más de 1000 millones de toneladas por año, lo que supone el 3% de las emisiones totales, y se espera



que llegue a 2000 y 3000 millones de toneladas en 2050. El gobierno del Reino Unido ha incluido la reducción de las emisiones marítimas entre los objetivos fijados por la Ley de Cambio Climático y la Organización Marítima Internacional, por lo que se espera que esto redunde en la reducción de las emisiones procedentes del transporte marítimo internacional. Debido a que las emisiones de buques se concentran, a diferencia de otras formas de transporte, el potencial para capturar el CO₂ en la fuente ha sido el foco principal de este proyecto. (*Fuente de la noticia*¹⁹)

4.4.-Sistemas de reducción de emisiones de COVs.

4.4.1.-Sistemas KVOOC (Knutsen Volatile Organic Compounds).

El sistema de KVOOC reduce la formación de gases de COV en los barcos, en particular durante el proceso de carga. Se trata de una tecnología de prevención pasiva que no requiere energía. No hay partes móviles o instrumentos necesarios para el funcionamiento del sistema.

En un petrolero convencional, la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles se crean debido a la agitación que se produce en el interior del sistema de tuberías como consecuencia del peso de la columna de líquido en la línea de caída desde la cubierta hasta el nivel de líquido en los tanques de carga. Cuanto mayor sea la altura de las líneas de derivación, mayor será el volumen de COV en libertad.

La agitación del crudo es espontánea y la re-absorción y condensación de gas cuando el petróleo es re-comprimido es un proceso mucho más lento. Por esta razón, una parte del gas generado por la agitación en el sistema de tuberías se realiza con el petróleo en los tanques de carga y liberados más a fondo en la atmósfera del tanque dentro de los tanques.

El sistema KVOOC sustituye a la línea de bajada convencional con una unidad diseñada para eliminar la reducción de la presión repentina y la producción asociada de los gases de COV. Se trata básicamente de una línea de derivación de mayor diámetro, cuyo volumen principal está lleno de gases de hidrocarburos durante la carga, mientras que el petróleo está torciendo en espiral a lo largo del volumen exterior del cilindro.



El sistema KVOC no impide la formación de VOC debida a la agitación en otros lugares o evaporación dentro de los tanques de carga. Sin embargo, tiene cierto efecto en estos mecanismos.²⁰

4.4.2.-Sistema CVOC, absorción directa de los COVs en el petróleo crudo.

El sistema CVOC está proyectado para utilizar la presión hidrostática en los tanques de carga para reabsorber los COV emitidos en el petróleo crudo. Este proceso permite reducir la presión de los tanques sin ventear a la atmósfera y, por consiguiente, elimina todas las emisiones de la carga durante el viaje, incluido el H₂S. El sistema CVOC también reducirá las emisiones de COV de la carga durante las operaciones de embarque y trasvase de la carga. El sistema CVOC se basa en la absorción directa de los COV en el petróleo crudo. Una unidad combinada de eyección y mezcla, denominada "Swirl Absorber" utiliza petróleo crudo de uno de los tanques de carga para crear una zona de baja presión en la que puede mezclarse el vapor de la tubería principal de gas inerte con el petróleo crudo. La mezcla de COV, gas inerte y petróleo crudo se vuelve a introducir en el mismo tanque de carga del que se había tomado originalmente el petróleo crudo. Los COV se absorben en el petróleo crudo por efecto del aumento de la presión en el fondo del tanque de carga, mientras que el gas inerte sale a la superficie sin absorberse. La circulación de los hidrocarburos se hace mediante una bomba centrífuga normal accionada por un motor eléctrico, y el funcionamiento del sistema se vigila mediante un controlador lógico programable (PLC) sencillo, situado en la cámara de máquinas, y una serie de sensores de presión y temperatura. Para el funcionamiento y el seguimiento se utilizan dos pantallas táctiles LCD de 10 pulgadas situadas en el puesto de control de la carga y en el puente.²¹

4.5.-Sistemas para la reducción de las emisiones de materia particulada.

Existen pruebas evidentes de que las minúsculas partículas en suspensión que existen en la atmósfera, medidas en micrones o, incluso, en nanómetros, ejercen efectos nocivos sobre la salud humana, ya que, a partir de ciertas concentraciones, pueden producir enfermedades como el cáncer la tuberculosis pulmonar, la silicosis y agravar otras como el



asma, que pueden provocar muertes prematuras, y, en general, reducen la calidad de vida de las poblaciones que las sufren.

Estas partículas pueden ser producidas bien por medios naturales, provenientes del polvo de los caminos, o de la tierra de los sembrados, movidos por el viento, o bien por la acción del hombre. Las que nos ocupan en este documento son las llamadas partículas primarias, que son las liberadas a la atmósfera principalmente en los procesos de combustión, tanto en instalaciones fijas como en fuentes móviles, en los procesos extractivos, en los de manipulación de áridos y en los de tratamiento de superficies metálicas (granallado). Pero también existen otra clase de partículas que pueden depositarse en la atmósfera a partir de procesos químicos en los que intervienen otros agentes contaminantes, como los compuestos orgánicos volátiles NO_x , los SO_x y el NH_3 , y que son las llamadas partículas secundarias. Dado que son muchas las fuentes generadoras de partículas, unido a que se pueden producir concentraciones de partículas secundarias a gran distancia de las fuentes que las generan, estas constituyen un grave problema transfronterizo, vinculado a los problemas de acidificación, eutrofización y formación de ozono troposférico.

Según el Informe 5/2001 de la Agencia para la protección del Medio Ambiente, las partículas primarias contribuyen en un 11% a la contaminación atmosférica, frente a un 52% de los NO_x y un 24% del SO_2 .

Como hemos dicho, en ciertos procesos industriales, especialmente en los que intervienen procesos de combustión, extractivos, metal-mecánicos, etc. se producen una cierta cantidad de partículas de distinto tamaño y peso. Las partículas más grandes y pesadas caen en un espacio corto de tiempo al suelo cerca del foco emisor, pero las partículas más pequeñas, por debajo de los 2,5 micrómetros ($\text{PM}_{2,5}$), permanecen más tiempo en el aire y se desplazan por él hasta largas distancias, entre 150 y 550 Km. Dado que se sabía que las partículas con un diámetro menor de 10 micrones podían penetrar en los pulmones, los objetivos de calidad de aire se habían basado hasta ahora en la concentración de partículas de este tamaño, pero investigaciones recientes parecen apuntar a que son las partículas más finas, de diámetros inferiores a 2,5 micrones, ($\text{PM}_{2,5}$), las que pueden resultar más nocivas para la salud humana, ya que pueden penetrar más profundamente en las vías respiratorias y, al estar compuestas por elementos más tóxicos que las PM_{10} , especialmente metales pesados, pueden producir enfermedades más graves al



ser atrapadas por células especiales en los pulmones, no pueden ser expulsadas con las mucosidades, terminando el proceso en enfisema o cáncer pulmonar. Por todo ello se hace muy complejo, en estos momentos, determinar indicadores apropiados para el control de la emisión de partículas.

En el informe de Junio de 2005 de Alpheis (Sistema Europeo de Información sobre Contaminación y Salud), se estimaba, a partir de un muestreo en 26 ciudades de 12 países de la Unión Europea, que 11.375 muertes prematuras, incluyendo 8.053 por causas cardiovasculares y 1.296 por cáncer de pulmón, podrían evitarse anualmente si la exposición a largo plazo de la media anual de los niveles de $PM_{2,5}$ se redujese en cada ciudad a $20 \mu\text{m}/\text{m}^3$, y si la reducción fuera hasta $15 \mu\text{m}/\text{m}^3$, se evitarían 16.926 muertes prematuras. Alpheis comprobó que mientras en la mayoría de las 26 ciudades estudiadas, se había bajado de los $40 \mu\text{m}/\text{m}^3$ de media anual que fija la legislación actual para el valor límite de los PM_{10} antes de 2005, 21 ciudades todavía superaban el valor límite de $20 \mu\text{m}/\text{m}^3$ fijado para el 2010.

Desgraciadamente, éste no es el caso de varias ciudades españolas. Por ejemplo, en varias ciudades de la zona central de Asturias, de los últimos datos disponibles, referidos al 2010, varias estaciones de Gijón, Oviedo y Sama superaban los $40 \mu\text{m}/\text{m}^3$ de media anual y, en el caso de Sama, se llegaban a los $66,5 \mu\text{m}/\text{m}^3$.

Hay que hacer notar que, aún hoy, uno de los principales motivos de preocupación con respecto a las partículas en suspensión, es que no parece existir un umbral de concentración por debajo del cual no existan efectos sobre la salud humana y sobre el ambiente. A ello se añade el que no se conoce aún el proceso exacto que ocasiona dichos efectos nocivos.

Por lo que respecta al Sector Naval, el problema que presenta la emisión de partículas puede considerarse también de mucho menor envergadura que el derivado de las emisiones de SO_x y NO_x , al ser relativamente fácil su eliminación o reducción en el tráfico marítimo. El problema se presenta más complejo en los astilleros de nuevas construcciones y muy especialmente, en los de reparación de buques.

En el estudio “Cuantificación de las emisiones de los buques ligadas a la circulación entre puertos de la Comunidad Europea”, elaborado por la consultora británica ENTEC para la UE, las emisiones de partículas primarias desde buques en puerto fueron en el



año 2000 de 21 mil toneladas frente a unas emisiones de 3,6 millones de toneladas de NO_x, 2,5 millones de toneladas de SO₂ y 157,2 millones de toneladas de CO₂ en las aguas de la UE. El panorama previsto para 2010 es de unas emisiones, en puerto de 24 mil toneladas para las partículas primarias, de 4,6 millones de toneladas para los NO_x, 3,3 millones de toneladas para el SO₂ y 200,1 millones de toneladas para el CO₂.

Generalmente, los astilleros son industrias relativamente limpias, ambientalmente hablando, en los que la mayor parte de los impactos medioambientales generados por su actividad se resuelven con una buena gestión ambiental integrada en la gestión general de la empresa, y orientada principalmente a sus residuos y vertidos. No ocurre así, sin embargo, con los impactos generados en los procesos de tratamientos de superficies, chorreado con áridos y pintado, y que afectan especialmente a la calidad del aire por las emisiones de partículas y compuestos volátiles. Las soluciones para eliminar estos impactos atmosféricos son, a día de hoy, generalmente muy caras, y, en el caso del chorreado, y debido de la gran cantidad de residuos generados, demandan además vertederos de gran capacidad que no son siempre posibles de habilitar. Por todo ello, se está realizando una gran labor de investigación para encontrar otros procedimientos alternativos de preparación de superficies (pero que, hasta ahora, son muy lentas) de alcanzar menores rugosidades en las superficies tratadas y, por tanto, menores anclajes de las pinturas, de mayores costes de adquisición y operación, de requerir operaciones complementarias, etc. De todas maneras la búsqueda de mejores técnicas alternativas continúa con el acicate de que en muchos países de nuestro entorno el chorreado con áridos ha sido prohibido por ley.

En el caso de los VOCs, la investigación se centra en la búsqueda de nuevas pinturas de menores emisiones, pero que sigan siendo de fácil y rápida aplicación, que no exijan un excesivo anclaje (anchor pattern) y que no ofrezcan mucho menor tiempo de protección que las actuales.⁹

4.5.1.-Chorreado con agua a alta presión.

Se ha venido usando desde hace tiempo en astilleros de reparaciones de Alemania y el Reino Unido. Se emplean generalmente equipos autónomos. El más común dispone de un motor diésel, de aprox. 75 kW, y dos mangueras, que lanzan contra el casco agua dulce a presiones que van desde 700 hasta 1.450 bares a través de toberas rotatorias, con



un caudal de 15 l/min. Existen equipos especiales, con un coste altísimo, que pueden alcanzar los 2.800 bares en los que el proceso está automatizado

Este sistema parece generar problemas, tanto ambientales como técnicos:

1. Tiene un rendimiento medio de 10 a 20 m²/hora, lo que puede ser bajo o suficiente para este tipo de trabajos, dependiendo de la fuente consultada.
2. Tiene un coste de inversión alto, y, aunque elimina los residuos sólidos, genera un problema grave de gestión de vertidos, exigiendo plantas de filtrado y tratamiento del agua empleada antes de su vertido al mar, o, especialmente, en ríos y dársenas.
3. No produce el grado de rugosidad, (anchor pattern), que exigen la mayoría de las pinturas de alto rendimiento especificadas normalmente para casco, cubiertas, tanques y bodegas.
4. Las superficies tratadas quedan húmedas, lo que dificulta y atrasa el proceso de pintado, a menos que se instalen equipos de secado.
5. Por lo que respecta a España, el gran caudal de agua dulce exigido no estaría siempre disponible, o estuviese prohibido en ciertas zonas su uso para estos menesteres.
6. Existen riesgos de accidentes laborales a causa de la alta presión del chorro de agua.

Este sistema tiene una serie de variantes, como el chorreado con mezcla de agua y arena, que elimina el polvo pero crea problemas de residuos y vertidos; el chorreado con hielo carbónico, etc.⁹

4.5.2.-Equipos de chorreado con granalla sin producción de polvo.

Se empezó a emplear en algunos astilleros holandeses y del sudeste asiático hace varios años. Se emplea también en tratamientos de grandes depósitos, especialmente en refineras.

Son equipos en las que, por medio de ventiladores, se crea un flujo de aire procedente de la zona de trabajo que se hace pasar por un filtro, y un separador de polvos, que pasan a un colector, mientras el aire limpio vuelve a salir al exterior.



Estos equipos usan granalla metálica, que puede ser reciclada hasta 6 veces. Existen unas series amplias de modelos de equipos, desde pequeñas máquinas para “repasos”, con un rendimiento de 10 m²/hora, hasta modelos con un rendimiento de 60 m²/hora.

Frente a sus ventajas de no lanzar partículas a la atmósfera y reducir notablemente el consumo de granalla, (puede llegar a ser de 250 g/m², frente a los 40 kg/m² del chorro libre), presenta los siguientes inconvenientes:

1. Son de difícil operación y tienen un menor rendimiento en las partes finas del buque. En algunos astilleros se usa un procedimiento mixto de equipos sin polvo en las partes planas y chorro de agua en las partes finas.
2. Necesitan muchos medios de elevación auxiliares, (uno por máquina).

Se han intentado otros procedimientos, más o menos ingeniosos que, por lo que respecta al sector naval, no han sido empleados, bien por su complejidad, su coste, o por no resolver todos los tipos de impactos ambientales que se producen en este tipo de trabajos. Podemos citar el chorreo con granalla de acero revestida de espuma de uretano granular, para eliminar el polvo que sería absorbido por la espuma, y el uso de abrasivos plásticos o de origen vegetal (huesos de frutas).⁹



5.-Aplicación de la normativa a un cementero.

5.1.-Datos del buque.

Tipo de buque: Cementero 2011

Dimensiones principales

Eslora total.....	133,50 m
Eslora entre perpendiculares.....	125,00 m
Manga de trazado.....	20,50 m
Puntal a la cubierta superior.....	9,50 m
Calado de diseño.....	7,00 m
Peso muerto.....	10.600 t
Tonelaje grueso.....	8.291 gt
Motores principales.....	2 x Wärtsilä 6L32 de 3.000 kW a 750 rpm
Propulsión.....	2 hélices transversales (popa y proa) de paso controlable de 440 kW
Grupos generadores.....	2 x 495 kW
Generadores de cola.....	2 x 2.300 kW

Clasificación: Lloyd's Register of Shipping

Carga y descarga

Espacio de carga.....	10.000 m ³
Descarga.....	600 t/h de cemento, en dos líneas de 300 mm

Capacidades

Combustible.....	HFO 650 m ³
Combustible.....	MDO 100 m ³
Agua dulce.....	90 m ³
Agua de lastre.....	5.400 m ³
Aceite lubricante.....	20 m ³



5.2.- Características del motor seleccionado:

Los motores seleccionados son dos motores Wärtsilä 32 de la casa Wärtsilä. El Wärtsilä 32 es un motor diesel marino de 4 tiempos, más ligero y compacto de los existentes actualmente en el mercado.

Fue diseñado para dar una gran fiabilidad y facilidad de mantenimiento. El Wärtsilä 32 fue desarrollado en respuesta a una necesidad en el mercado de un nuevo motor con cilindro de 320 mm de diámetro y desde 1998 más de 1.200 de estos motores se han vendido en todo el mundo.

En base a los últimos avances en la tecnología de combustión, está diseñado para un mantenimiento fácil y eficiente en largos periodos de funcionamiento sin necesidad de mantenimiento. El motor está totalmente equipado con todos los elementos auxiliares esenciales y una interfaz totalmente planeada de sistemas externos.

El motor Wärtsilä 32 es totalmente compatible con las reglas de la OMI Tier II de escape de emisiones establecidas en el Anexo VI del MARPOL 73/78.

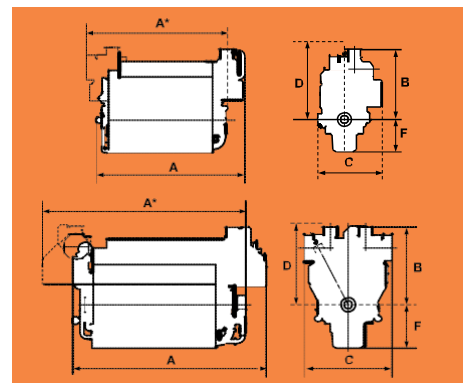


5.2.1-Ficha técnica del motor.

WÄRTSILÄ 32		IMO Tier II
Cylinder bore	320 mm	
Piston stroke	400 mm	
Cylinder output	500 kW/cyl, 580 kW/cyl	
Speed	750 rpm	
Mean effective pressure	24.9 bar, 28.9 bar	
Piston speed	10.0 m/s	
Fuel specification:		
Fuel oil 700 cSt/50 °C, 7200 sR1/100 °F, ISO 8217, category ISO-F-RMK 700		
SFOC 176 g/kWh, at ISO condition		

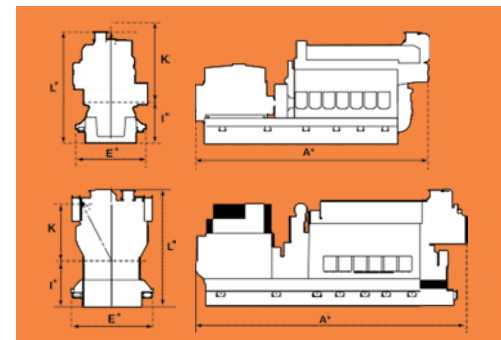
Rated power			
Engine	500 kW/cyl	580 kW/cyl	
6L32	3 000	3480	
7L32	3 500	-	
8L32	4 000	4640	
9L32	4 500	5220	
12V32	6 000	6960	
16V32	8 000	9280	
18V32	9 000	-	

Dimensions (mm) and weights (tonnes)								
Engine type	A*	A	B*	B	C	D	F	Weight
6L32	4 980	5 260	2 560	2 490	2 305	2 345	1 155	33.3
7L32	5 470	5 750	2 560	2 490	2 305	2 345	1 155	39.0
8L32	5 960	6 245	2 360	2 295	2 305	2 345	1 155	43.4
9L32	6 450	6 730	2 360	2 295	2 305	2 345	1 155	46.8
12V32	6 935	6 615	2 715	2 665	3 020	2 120	1 475	58.7
16V32	8 060	7 735	2 480	2 430	3 020	2 120	1 475	74.1
18V32	8 620	8 295	2 480	2 430	3 020	2 120	1 475	81.2



Rated power generating sets								
Engine type	60 Hz/720 rpm				50 Hz/750 rpm			
	480 kW/cyl		550 kW/cyl		500 kW/cyl		580 kW/cyl	
	Engine kW	Gen. kW	Engine kW	Gen. kW	Engine kW	Gen. kW	Engine kW	Gen. kW
6L32	2 880	2 760	3300	3170	3 000	2 880	3480	3340
7L32	3 360	3 230	-	-	3 500	3 360	-	-
8L32	3 840	3 690	4400	4220	4 000	3 840	4640	4450
9L32	4 320	4 150	4950	4750	4 500	4 320	5220	5010
12V32	5 760	5 530	6600	6340	6 000	5 760	6960	6680
16V32	7 680	7 370	8800	8450	8 000	7 680	9280	8910
18V32	8 640	8 290	-	-	9 000	8 640	-	-

Dimensions (mm) and weights (tonnes)						
Engine type	A*	E*	I*	K	L*	Weight*
6L32	8 345	2 290	1 450	2 345	3 940	57
7L32	9 215	2 690	1 650	2 345	4 140	69
8L32	9 755	2 690	1 630	2 345	3 925	77
9L32	10 475	2 890	1 630	2 345	3 925	84
12V32	10 075	3 060	1 700	2 120	4 365	96
16V32	11 175	3 060	1 850	2 120	4 280	121
18V32	11 825	3 360	1 850	2 120	4 280	133





- A*: longitud total del motor cuando el turbocompresor está situado en el extremo del volante.
- A: longitud total del motor cuando el turbocompresor está localizado en el extremo libre.
- B: altura de la línea central del cigüeñal al punto más alto.
- B*: altura de la línea central del cigüeñal al punto más alto cuando el turbocompresor está situado en el extremo del volante.
- C: ancho total del motor.
- C*: anchura total del motor cuando el turbocompresor está situado en el extremo del volante.
- D: altura mínima de la línea central del cigüeñal cuando se elimina el pistón.
- F: distancia de la línea central del cigüeñal a la parte inferior del cárter de aceite.



5.3.-Elección para reducción de emisiones de NOx.

5.3.1.-Límites de NOx permitidos por Marpol.

En función de la fecha de construcción y el régimen nominal del motor, los límites permitidos son los siguientes:

Límites permitidos NOx		
Fecha en vigor.	Régimen nominal del motor.	Límite permitido (g/kW·h)
Entre 1/1/2000 y 1/1/2011	n<130	17
	130≤n<2000	11,97292497
	2000≤n	9,8
Entre 1/1/2011 y 1/1/2016	n<130	14,4
	130≤n<2000	9,598173274
	2000≤n	7,7
Después del 2016	n<130	3,4
	130≤n<2000	2,394584995
	2000≤n	2

El Marpol limita las emisiones para motores marinos con revoluciones entre 130 y 2.000 rpm en buques construidos posteriormente al 1 de enero de 2011 a:

$$44 \cdot n^{-0,23} \frac{g}{kW \cdot h}$$

La tabla de Excel muestra el valor para estos datos, mostrado en la tabla superior, el cual sería:

$$\text{Límite de emisión NOx} = 9,598 \text{ (g/kW·h)}$$

Para el cumplimiento de estos límites hay disponibles diversos métodos ya descritos anteriormente, para este buque se va a elegir un sistema secundario de reducción de NOx, SCR.

Todos los motores Wärtsilä estándar cumplen con el nivel de emisiones de NOx establecidos por la OMI y la mayoría de los niveles de emisión locales sin ningún tipo de modificaciones. Wärtsilä también ha desarrollado soluciones para reducir significativamente las emisiones de NOx cuando es necesario.



Las emisiones de escape de motores diésel se pueden reducir o bien con métodos primarios o secundarios. Los métodos principales limitan la formación de las emisiones específicas durante el proceso de combustión. Los métodos secundarios reducen componentes de emisión después de la formación a medida que pasan a través del sistema de gases de escape.

Hay que consultar la sección "Wärtsilä Environmental Product Guide" para obtener información sobre los sistemas de control de emisión de gases de escape.

5.3.2.-The Wärtsilä NOx Reducer (NOR)

El sistema reductor de NOx de Wärtsilä (NOR) es un sistema de postratamiento compatible con el sistema, con diversas necesidades de reducción de emisiones de NOx, como la OMI Tier 3. También puede ser optimizado para el funcionamiento acorde con la norma noruega de NOx u otros límites de emisión de NOx según los requisitos del cliente.

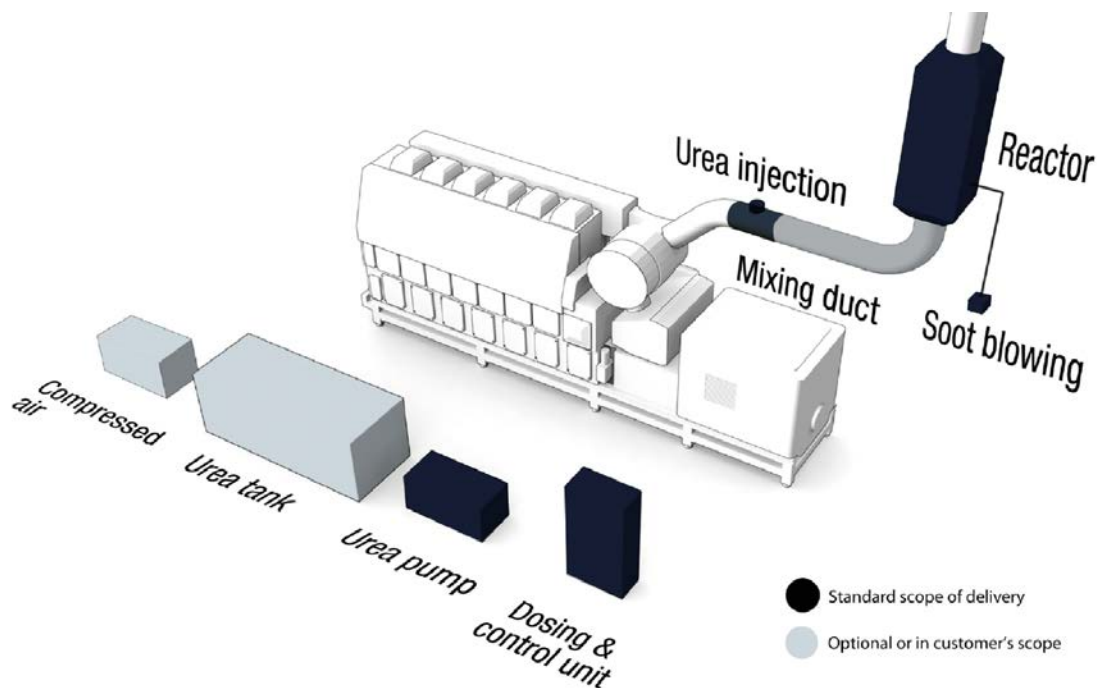


Ilustración 4, Esquema del sistema de reducción de NOx.

El Wärtsilä NOx Reductor está de serie disponible en 40 tamaños diferentes para cubrir la cartera de motores de 4 tiempos.



Una bomba transfiere urea desde el depósito de almacenamiento de urea a la unidad de dosificación, que regula el flujo de urea al sistema de inyección basado en el funcionamiento del motor. La unidad de dosificación también controla el flujo de aire comprimido al inyector.

El inyector suministra urea como agente reductor en el conducto de gas de escape. Después de la inyección del agente reductor, el gas de escape fluye a través del tubo de mezcla al reactor, donde la reducción catalítica se lleva a cabo.

El reactor está equipado con un sistema de soplado de hollín para mantener los elementos catalizadores limpios. La Ilustración 4 presenta una visión general del sistema.

Los principales componentes que se incluyen en el volumen de suministro estándar son:

- Carcasa de Reactor.
- Elementos catalizadores.
- Unidad de soplado de hollín
- Inyección de urea y unidad de mezclado
- La unidad de dosificación de urea
- Unidad de control y automatización
- La unidad de bombeo de Urea

El volumen de suministro estándar también se puede extender a lo siguiente:

- El sistema de seguimiento de los comentarios NOx
- Bomba de reserva Urea

Otros componentes esenciales que son opcionales en el volumen de suministro son:

- Conducto de mezcla
- Compresor estación (aire comprimido para la inyección de urea y hollín sistema de soplado)
- Depósito de Urea
- Aislamiento
- Fuelle de expansión incl. bridas counter (juego)
- Apoyo a la canalización y el reactor
- Las tuberías y las válvulas para el sistema de reducción catalítica selectiva (set)



5.3.3.-Reactor SCR:

Se denomina así a la cubierta que lleva el elemento catalizador y donde se producirá la reacción catalítica.

El gas de escape es conducido a través de un reactor, que contiene un número suficientemente grande de bloques de catalizador para proporcionar el área de superficie del catalizador requerido. La temperatura del gas de escape (y por lo tanto también el catalizador) está sujeta a limitaciones tanto en el lado superior (con el fin de evitar la oxidación del reductor) como en el lado inferior (para prevenir la formación de productos secundarios no deseados tales como sulfatos de amonio, que puede posteriormente tapan y desactivar el catalizador). Por último hay un problema particular con los combustibles que contienen fracciones superiores de azufre, como los presentes en el aceite combustible pesado (HFO típico) de calidades disponibles hoy en día, que requiere temperaturas mínimas aún mayores en el catalizador.

En los motores de 2 tiempos, debido a su alta eficiencia, las temperaturas después de que el motor trabaje para que la unidad SCR funcione correctamente son demasiado bajas, por lo que el reactor tiene que ser puesto en posición de alta presión, antes de la turbina. La integración del reactor SCR antes de la turbina involucra tanto retos como oportunidades. La presencia de un elemento con capacidad de calor no despreciable en esta región tiene un impacto en la dinámica de características del sistema de sobrealimentación, que debe ser controlada a través de medidas apropiadas. Por otra parte, el reactor puede ser diseñado de una manera más compacta en comparación con una ubicación aguas abajo de la turbina, debido a la mayor densidad de los gases de escape.

Las primeras instalaciones de motores de 2 tiempos con SCR se han realizado entre 1999 y 2000. Tres buques RoRo de Wagenborg han estado en operación durante más de 10 años, con sus SCR equipadas en los motores principales 7RTA52U certificados para las emisiones de NO_x por debajo de 2 g/kWh, de esta manera lograr la reducción de emisiones de NO_x, incluso más allá de los requisitos del Tier III.



5.3.4.-Elección del SCR de acuerdo al motor seleccionado:

De acuerdo a las condiciones técnicas descritas anteriormente del motor Wartsila 32 de la casa Warstila, debemos fijarnos para este proyecto en la potencia de salida, dado que es este dato el que sirve de clasificación para los distintos NOR. A continuación se adjunta la tabla con las medidas características del sistema NOR, señalando cual es el sistema que hemos seleccionado:

- A: Potencia de salida del motor.
- B: Reactor.
- C: Reactor W.
- D: Reactor H.
- E: Reactor L.
- F: Peso del Reactor (Incluidos los elementos catalíticos).
- G: Mezcla de la longitud de los tramos rectos.
- H: Longitud total de los tramos.



Según las características técnicas ofrecidas por la casa Wartsila, la potencia de salida de la suma de los dos motores es de 6000 kW, por lo que según la tabla adjunta debemos elegir el tipo 19, que abarca un rango de potencia de 5851-6300 kW.

Reactor Size	Engine power output (kW)	Reactor inlet DI Flange DN	Reactor outlet DO Flange DN	Weight (kg) (incl. catalyst elements)	L (mm) (incl. cones)	H (mm) (incl. 150 mm insulation)	W (mm) (incl. 150 mm insulation)	F (mm)	Mixing pipe, straight length (m) (bends are allowed after straight length)	Mixing pipe, total length (m) (includes straight length)
1	0...400	350	300	1100	3000	840	840	125	2.3	3.0
2	401...550	400	350	1200	3000	1000	840	125	2.4	3.2
3	551...700	450	400	1500	3116	1000	1000	125	2.5	3.4
4	701...900	500	400	1600	3116	1160	1000	125	2.6	3.6
5	901...1100	550	450	2000	3230	1160	1160	125	2.7	3.8
6	1101...1350	600	500	2100	3230	1320	1160	125	2.7	3.9
7	1351...1600	700	550	2500	3346	1320	1320	125	2.5	3.9
8	1601...1850	700	600	2600	3346	1480	1320	125	2.8	4.2
9	1851...2150	800	600	3000	3460	1480	1480	125	2.6	4.1
10	2151...2450	800	700	3100	3460	1640	1480	125	2.9	4.5
11	2451...2800	900	700	3500	3578	1640	1640	125	2.7	4.3
12	2801...3150	1000	800	3600	3578	1800	1640	125	2.6	4.0
13	3151...3600	1000	800	4100	3692	1800	1800	125	2.9	4.4
14	3601...4000	1100	900	4200	3692	1960	1800	125	2.7	4.2
15	4001...4400	1200	900	4700	3808	1960	1960	125	2.6	4.0
16	4401...4800	1200	1000	4800	3808	2120	1960	125	2.8	4.3
17	4801...5300	1300	1000	5300	3924	2120	2120	125	2.7	4.1
18	5301...5850	1300	1100	5400	3924	2280	2120	125	2.9	4.4
19	5851...6300	1400	1100	5900	4040	2280	2280	125	2.8	4.3
20	6301...6800	1400	1200	6000	4040	2440	2280	125	3.0	4.6
21	6801...7400	1500	1200	6600	4156	2440	2440	225	2.9	4.4
22	7401...8000	1500	1200	6800	4156	2600	2440	225	3.1	4.7
23	8001...8600	1600	1200	7300	4270	2600	2600	225	3.0	4.5
24	8601...9200	1600	1300	7500	4270	2760	2600	225	3.2	4.8
25	9201...9900	1700	1300	8300	4420	2760	2760	225	3.1	4.6
26	9901...10600	1700	1400	8500	4420	2920	2760	225	3.3	4.9
27	10601...11200	1800	1400	9400	4688	2920	2920	225	3.2	4.7
28	11201...11900	1900	1500	9600	4688	3080	2920	225	3.1	4.6
29	11901...12700	1900	1500	10500	4716	3080	3080	225	3.3	4.8
30	12701...13400	1900	1600	10700	4716	3240	3080	225	3.4	5.1
31	13401...14200	2000	1600	11700	4866	3240	3240	325	3.4	4.9
32	14201...15000	2000	1700	11900	4866	3400	3240	325	3.5	5.1
33	15001...15800	2000	1700	12800	5014	3400	3400	325	3.6	5.4
34	15801...16600	2200	1800	13000	5014	3560	3400	325	3.4	4.9
35	16601...17500	2200	1800	14000	5162	3560	3560	325	3.5	5.1
36	17501...18400	2200	1900	14300	5162	3720	3560	325	3.6	5.3
37	18401...19300	2200	1900	17300	5412	3720	3720	325	3.7	5.5
38	19301...20200	2200	2000	17500	5412	3880	3720	325	3.9	5.7
39	20201...21200	2200	2000	20600	5560	3880	3880	325	4.0	5.9
40	21201...22200	2200	2000	20900	5560	4040	3880	325	4.1	6.2

Tabla 15, tamaños de los reactores SCR.



Reactor SCR seleccionado:

- Tipo-19
- Fondo del dispositivo: 2280 mm
- Ancho del dispositivo: 2280 mm
- Altura del dispositivo: 4040 mm
- Peso del dispositivo: 5900 mm
- Longitud incluyendo conductos: 2,9 m
- Altura total del dispositivo: 4,4m

5.4.-Sistema de reducción de emisiones SOx.

5.4.1.-Límites SOx permitidos por Marpol.

El contenido de todo fueloil utilizado a bordo de nuestro buque no excederá los límites presentados en la siguiente tabla en función del año.

Límites permitidos SOx		% masa/masa
Límites de todo fuel-oil contenido a bordo.	Antes del 1/1/2012	4,5
	El 1/1/2012 o antes de 1/1/2020	3,5
	Despues de 1/1/2020	0,5
En zonas de control de emisiones	Antes del 1/1/2012	1,5
	El 1/1/2012 o antes de 1/1/2020	1
	Despues de 1/1/2020	0,1

La norma vigente en el año 2013 limita el contenido de azufre a:

- Límite azufre en el fueloil= 3,5%
- Límite azufre en el fueloil en zonas de control de emisiones= 1%



Para la reducción de SOx el sistema más utilizado es el scrubber, la casa Watsila comercia con scrubbers de agua dulce.

5.4.2.-El Scrubber Wärtsilä de bucle cerrado.

El Scrubber Wärtsilä de bucle cerrado es un catalizador de agua dulce e hidróxido de sodio (NaOH) en bucle basado en un lavador de gases de escape cerrado, diseñado para eliminar SOx de la corriente de gases de escape en los buques.

Como una forma predeterminada, el sistema de lavado está diseñado para un contenido máximo de azufre en el combustible de 3,5%. La eficiencia de reducción de SOx es 97,15%, que corresponde a una reducción del contenido de azufre en el combustible de 3,5% a 0,1%. Este es el rendimiento garantizado típico del sistema.

Combustible con alto contenido de azufre se puede utilizar bajo ciertas condiciones (por ejemplo, la operación de carga baja o menor demanda de eficacia de la limpieza). En tales casos, la eficacia de la limpieza a un nivel de nivel de azufre 0,1% no está garantizada en condiciones de diseño.

Con la implementación de este sistema se garantiza un muy bajo nivel de emisiones de SOx.



5.-Bibliografía.

¹ARANA BILBAO, Miguel. Experto P.R.P. *Subgerencia de Higiene Industrial Mutual de Seguridad*.

²WARNER, Wark. *Contaminación del aire*. 2ªEd.

³BAIRD, Colin. *Química ambiental*. 2ªEd. Editorial Reverté S.A., 2001.

⁴Síntesis de la legislación de la Unión Europea.

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/index_es.htm
(03/08/2013)

⁵Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático.

http://unfccc.int/portal_espanol/informacion_basica/protocolo_de_kyoto/items/6215.php
(12/03/2013)

⁶<http://www.imo.org/>

⁷Publicaciones de la Organización Marítima Internacional (OMI), “*MARPOL edición refundida 2011*”.

⁸Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.

⁹Grupo de Trabajo de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible del colegio de ingeniería naval e industria marina. “*IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL SECTOR MARÍTIMO: Emisiones atmosféricas*”

¹¹<http://elrecado.net/regionales/3390-muere-un-auxiliar-de-maquina-por-una-perdida-de-gas-en-un-barco-pesquero> (16/08/2013)

¹⁰Red de Control de la Contaminación Atmosférica del Ayuntamiento de Valladolid (RCCAVAL). *Ficha técnica del SO2*.

<http://www10.ava.es/rccava/03contaminantes1.html> (03/09/2013)

¹²Base de datos de prensa de la Unión Europea. European Commission IP/10/1747 Bruselas, 20 de diciembre de 2010

¹⁴United Nations. Environment Programme. *Particle Matter (PM)*.

¹⁵Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. *Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA) de la industria Manufacturera de Jurisdicción Local*. http://www.sma.df.gob.mx/tramite_exencion/index.php?opcion=13 (13/9/2013)



¹⁶PRIETO, Ismael. Profesor en la universidad de Oviedo. *Reducción de emisiones contaminantes en grandes instalaciones de combustión.*

[http://ocw.uniovi.es/file.php/13/1C_C12757_0910/04_GT17_Reduccion de NOX en humos.pdf](http://ocw.uniovi.es/file.php/13/1C_C12757_0910/04_GT17_Reduccion_de_NOX_en_humos.pdf) (20/9/2013)

¹⁷ Cámara naviera internacional. *Fuentes de energía alternativas.*

<http://www.shippingandco2.org/Energiasalternativas.htm> (16/09/2013)

¹⁸ <http://www.boe.es/boe/dias/2006/06/02/pdfs/A20794-20837.pdf> (4/09/2013)

¹⁹ <http://rotacionhoy.es/es/content/dnv-y-pse-desarrollan-un-sistema-de-captura-de-co2-para-reducir-las-emisiones> (04/09/2013)

²⁰ Publicaciones Det Norske Veritas. *New VOC reduction Technology has been developed.* 2010.

http://www.dnv.com/industry/maritime/publicationsanddownloads/publications/updates/tanker/2010/1_2010/newvocreductiontechnologyhasbeendeveloped.asp (13/09/2013)

²¹ Publicaciones de la Organización Marítima Internacional. *MEPC.1/Circ.719.*

²³ Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente. *Guía de la normativa estatal sobre emisiones a la atmósfera.* Ley 34/2007 y Real Decreto 100/2011.

[http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Guia de la normativa estatal sobre emisiones tcm7-181312.pdf](http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Guia_de_la_normativa_estatal_sobre_emisiones_tcm7-181312.pdf) (02/08/2013)

²⁴ Base de datos de prensa de la Unión Europea. European Commission - IP/10/1747 (20/12/2010)