

Spanish Translation Senior Project
Spanish 418
Brigham Young University

“Ozone as an Environmental Pollutant”
Juan J. Burastero

Translated by Paul A. Dixon

Table of Contents

Letter from author granting permission to translate.....	1
Original document in Spanish.....	2
Glossary.....	15
Translation.....	19

From: [Academia Nacional de Ingenieria](#)
To: pauldixon@byu.edu
Cc:
Date: 03/01/06 02:18 pm
Subject: RESPUESTA PUBLICACIÓN
Attachments:

Sr. Dixon:

Agradezco su atenta carta.

Mis disculpas por la demora en contestar pues estuve ausente y recién ayer la recibí.

De acuerdo a su solicitud, lo autorizo a la traducción y publicación - con indicación de su procedencia - del artículo "El ozono en la contaminación del aire ambiente".

Le ruego que haga llegar una copia de la traducción.

Cordialmente,

Acad. Ing. Juan J. Burastero.

EL OZONO EN LA CONTAMINACION DEL AIRE AMBIENTE

Acad. Ing. Quím. Juan J. Burastero Centro de Investigaciones Tecnológicas ANCAP

RESUMEN

El ozono es un constituyente importante de la atmósfera, aunque su rol varía fundamentalmente con la altura.

La concentración de ozono cerca de la superficie terrestre es de gran interés debido a los adversos efectos ambientales que produce.

La contaminación del aire ambiente en forma de óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (VOC), emitidos por vehículos automotores y fuentes estacionarias, da lugar a su formación.

Su producción en el aire ambiente a partir de estos precursores es una función compleja de muchos factores que incluyen la intensidad de la luz solar, el mezclado atmosférico, las concentraciones y la relación entre ellas de los precursores, y la reactividad de los precursores orgánicos.

Para desarrollar una estrategia efectiva para su reducción es necesario un conocimiento de la compleja relación entre las concentraciones de ozono y el nivel de las emisiones de sus precursores, VOC y NO_x .

La importancia de estas emisiones y su impacto sobre los problemas urbanos y regionales que provoca el ozono son responsables de los actuales desarrollos sobre gasolinas reformuladas y combustibles alternativos.

ABSTRACT

- Ozone is an important constituent of the atmosphere, although its role varies greatly with altitude.

The ozone concentration near the earth's surface is important because of its potential adverse environmental effects.

Air pollution in the form of oxides of nitrogen (NO_x) and volatile organic compounds (VOC), emitted from motor vehicle exhaust emissions and stationary sources, gives rise to the formation of ozone.

Its production from these precursors is a complex function of many factors, including the intensity of sunlight, atmospheric mixing, the concentration of the precursors in ambient air, the rate between the precursors (VOC/ NO_x), and the reactivity of the organic precursors.

To develop effective strategies for reducing ozono, an understanding of the complex relationship between ozone concentrations and VOC and NO_x emission levels is needed.

The concern about motor vehicle emissions and their impact on urban and regional ozone problems are responsible for recent developmental work on reformulated gasolines and alternative fuels.

INTRODUCCIÓN

El ozono es entre los oxidantes fotoquímicos presentes en el aire el de mayor importancia, el mejor estudiado y cuyos efectos son mejor comprendidos (1). Históricamente el término "oxidante fotoquímico" ha definido aquellos contaminantes atmosféricos (ozono, nitrato de peroxoacetilo, dióxido de nitrógeno, etc.) que son productos de reacciones fotoquímicas y capaces de oxidar al ión yoduro en solución neutra (2).

La concentración natural del ozono sobre la superficie terrestre aparece referida entre límites de 0.010 y 0.050 ppm (partos por millón en volumen) que reflejan distintas situaciones (3, 4, 5). Su concentración en áreas urbanas y en áreas rurales de continentes industrializados es mayor que la encontrada en regiones apartadas de la actividad antropogénica (6). En los últimos años se ha observado un aumento en su concentración debido a la intensificación de esas actividades (industriales, agrícolas, generación de energía, quemado de bosques). La literatura refiere que en regiones europeas el nivel actual duplica al conocido hace un siglo (7). Y en algunos lugares de Estados Unidos se han registrado episodios con concentraciones del orden de 0.200 ppm (8, 9).

EFFECTOS DEL OZONO

La concentración de ozono cerca de la superficie es muy importante por sus efectos adversos en el género humano, en la vegetación y en materiales no biológicos:

a) *Efectos sobre la salud humana.* La exposición al ozono causa irritación de las mucosas, enfermedades respiratorias y reducción de la resistencia a las infecciones. Se indica que los primeros efectos sobre el hombre aparecen cuando su concentración alcanza a alrededor de 0.100 ppm.

Para proteger la salud pública de la contaminación del ozono se han establecido estándares que especifican distintos límites, desde 0.060 ppm para 1 hora de exposición (World Health Organization) a 0.120 ppm a no ser excedido más de un día por año (United States Environmental Protection Agency, EPA) (2, 4, 10).

b) *Efectos sobre la vegetación.* Las plantas son más sensibles aún y pueden observarse daños en algunas especies a concentraciones de 0.040 ppm.

El daño en la vegetación se manifiesta por un deterioro visible en las hojas y reducción en el crecimiento, floración y cosechas. Se admite que el elevado nivel de ozono en algunas áreas rurales es el responsable de pérdidas cuantiosas en cosechas y del daño observado en florestas de Europa y Estados Unidos (6). La acción sobre la salud humana y la vegetación continúa siendo objeto de una intensa investigación. Así, un suplemento publicado por la EPA abarcando el periodo 1986-89 revisa casi un millar de trabajos sobre el tema (11).

c) *Daños sobre materiales no biológicos.* Es de gran importancia práctica y económica la acción del ozono sobre materiales susceptibles a deterioro por oxidación. Ellos incluyen elastómeros (caucho natural y ciertos polímeros sintéticos), fibras textiles, colorantes y en menor extensión pinturas.

Estos efectos han sido muy estudiados y se ha usado diversos antioxidantes u otros medios de protección para reducir la velocidad del ataque. Medidas protectivas que significan un costo adicional de estos productos (1).

Además de estos efectos ambientales que dependen de su concentración en la superficie terrestre, el ozono también actúa como un gas invernadero, o sea que absorbe radiación infrarroja emitida por la Tierra. Duplicando la concentración de ozono troposférico la temperatura podría incrementar alrededor de 1°C. Este efecto radiante depende de la masa total de ozono en toda la troposfera (4, 12).

En Estados Unidos el mecanismo establecido en la Ley del Aire Limpio (Clean Air Act) del año 1970, para asegurar la calidad del aire, falló notablemente en controlar el ozono en gran parte del país. Después de dos décadas de aplicación, y a pesar de los severos controles impuestos a las emisiones de fuentes estacionarias y móviles, un centenar de áreas urbanas que incluyen alrededor de la mitad de la población habían excedido el límite de 0.120 ppm (10).

FORMACIÓN DE OZONO

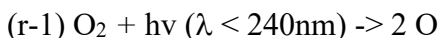
El ozono suele ser referido como un contaminante secundario ya que por lo común no es vertido directamente a la atmósfera sino que se forma a partir de contaminantes primarios (precursores) a través de reacciones provocadas por la luz solar.

La concentración de ozono en el aire ambiente es el resultado neto de una gran diversidad de procesos atmosféricos que incluyen su producción fotoquímica a partir de otros contaminantes primarios, su transporte a otras regiones, la intrusión en la troposfera de aire estratosférico rico en ozono y su destrucción en la atmósfera (por fotólisis o reacción

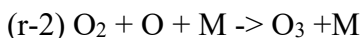
química) o sobre la superficie terrestre (por deposición sobre superficies reactivas biológicas o no, tales como vegetación, suelo o ciertos polímeros) (2, 13).

El ozono estratosférico

El ozono es un importante constituyente natural de la atmósfera concentrándose en la región superior de la misma (estratosfera). La única reacción química significativa produciendo ozono en la atmósfera es la que transcurre entre el oxígeno atómico y el molecular (14, 15, 16,17). A esas altitudes (por encima de 20 km) los átomos de oxígeno provienen de la fotodisociación del oxígeno molecular por acción de radiaciones en el ultravioleta lejano. Cada cuanto luminoso absorbido disocia una molécula.

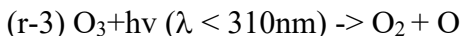


El oxígeno atómico se combina luego con el molecular produciendo ozono.



Reacción térmica que no requiere la absorción de un fotón, donde M es un tercer cuerpo, como N₂ uO₂ que remueve la energía de reacción y estabiliza la molécula de O₃.

Pero el O₃ formado puede destruirse fotoquímicamente, ya que absorbe primariamente en la región media del ultravioleta produciéndose una inversión de la reacción anterior.



De este modo se establece un estado de concentración constante; las reacciones de producción y destrucción fotoquímicas conducen a un equilibrio fotoquímico que conserva una pequeña concentración de O₃ a partir del oxígeno irradiado.

El oxígeno atmosférico actúa así como un absorbedor selectivo de las radiaciones ultravioletas más perjudiciales, las que corresponden a las regiones espectrales de longitudes de onda corta UV-C (200- 280 nm) y media UV-B (280 - 320nm) (18, 19).

Ya que la radiación ultravioleta responsable de los procesos de fotodisociación referidos es absorbida por el oxígeno y por el O en la estratosfera, la mayor concentración de O₃ es encontrada entre 15 y 40 km por encima de la superficie de la Tierra con un pico alrededor de los 25 km (16, 20).

El resultado neto de todos estos procesos es la absorción y la conversión en calor de una cantidad considerable de radiación solar UV que de otra manera incidiría sobre la superficie terrestre. Justamente de este hecho deriva la importancia geofísica y biológica de la llamada capa de ozono.

En la troposfera, capa inferior de la atmósfera que suele situarse entre 12 y 15 km de altura sobre el suelo, el O₃ no tiene el papel de escudo protector que tiene en la

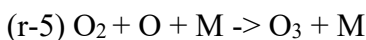
estratosfera porque su concentración es alrededor de diez veces menor y porque ya la radiación UV ha sido atenuada. Prácticamente hasta los años 70 las investigaciones estaban basadas en el O₃ estratosférico. Posteriormente el O₃ troposférico despertó gran interés por su participación en el balance térmico de la atmósfera, por su rol en la química troposférica cercana a la superficie terrestre y por su impacto sobre el hombre y los ecosistemas cuando su concentración excede ciertos niveles (21, 22).

El ozono troposférico

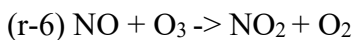
A menores alturas, en la troposfera donde solo están presentes radiaciones de λ mayor a 280 nm, la única producción significativa de oxígeno atómico proviene de la fotólisis del NO₂. Su fotodisociación por la radiación solar en el ultravioleta cerca no es así un proceso clave (14, 23).



El oxígeno atómico resultante reacciona con el molecular formando ozono:



En ausencia de otras reacciones competitivas la rápida reacción del NO con O₃ completa el ciclo regenerando una molécula de NO₂:



Las tres reacciones ocurren rápidamente, estableciéndose una concentración de O₃ dada por la relación de un estado fotoestacionario:

$$[\text{NO}_2]$$

$$[\text{O}_3] = K \text{ -----}$$

$$[\text{NO}]$$

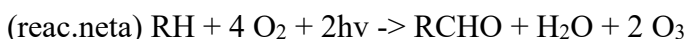
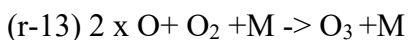
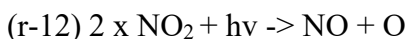
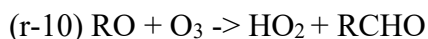
De modo que la concentración de O₃ dependerá de la relación [NO₂] / [NO] y del valor de $K = k_r - 4/k_r - 6$, la cual a su vez depende de la intensidad de la luz solar (4, 23).

En ausencia de otros agentes oxidantes el O₃ oxidará al NO para regenerar al NO₂ sin resultar una ganancia neta de O₃. Sólo puede existir una acumulación de O₃ si existe un paso alternativo que evite su consumo. Esa alternativa es ofrecida por la presencia de contaminantes atmosféricos que participan en reacciones químicas, inducidas por la luz solar, dando lugar a la formación de O₃ y otros oxidantes fotoquímicos como contaminantes secundarios (4).

Los contaminantes primarios involucrados en esta formación de O₃ fotoquímico son denominados precursores y están representados por compuestos orgánicos reactivos,

especialmente hidrocarburos (RH) y óxidos de nitrógeno (NO_x) provenientes principalmente de emisiones del escape de automotores y fuentes estacionarias.

Las reacciones básicas que conducen a la formación fotoquímica del O₃ han sido identificadas y suelen expresarse integrando el siguiente mecanismo (6,25,26, 27).



Se supone que el compuesto orgánico sea un hidrocarburo RH (R puede ser CH₃, C₂H₅, etc.). El mecanismo se inicia por acción del radical OH (28,29). Este radical libre, especie conteniendo un electrón desapareado, es muy reactivo. La captura de un átomo de hidrógeno rompe el enlace covalente en RH, creando otro radical libre R, que en presencia de oxígeno forma radicales oxigenados. El peroxo radical oxida al NO formándose el radical RO que en presencia de oxígeno produce un aldehído RCHO y un nuevo radical, hidroperoxilo HO₂, que oxida otra molécula de NO.

El resultado neto es la formación de dos moléculas de O₃ y un aldehído RCHO, cuya degradación posterior puede producir nuevas moléculas de O₃. El número de moléculas de O₃ producidas por oxidación de un hidrocarburo dependerá de su estructura y de la composición atmosférica: para las especies encontradas en el aire ambiente conteniendo 2 - 6 átomos de carbono cada molécula puede generar de 4 a 14 moléculas de O₃.

Es importante notar que NO_x desempeña el papel de un catalizador en la secuencia de reacciones indicada, mientras que los compuestos orgánicos son consumidos, siendo eventualmente oxidados a CO₂.

CONTROL DEL OZONO

Naturaleza de los precursores

El término NO_x se refiere a la mezcla de los óxidos $\text{NO} + \text{NO}_2$, producidos en todo proceso de combustión por conversión del nitrógeno libre del aire o del combinado en el propio combustible. En los efluentes de combustión el NO representa alrededor de 90 – 95 % de la mezcla (30,31, 32).

Junto a los NO_x las emisiones incluyen productos de combustión completa (CO_2 y H_2O), productos de combustión incompleta (CO y cientos de compuestos orgánicos) y combustible no quemado (33).

El ciclo de reacciones (r-7 a r-13) se inicia con el ataque de un compuesto orgánico, por ejemplo un hidrocarburo representado por RH . En la terminología de este tema el término hidrocarburo suele usarse para referirse a aquellas sustancias orgánicas que en la presencia de NO_x y luz solar producen polución fotoquímica del aire (34).

Cabe señalar que entre los hidrocarburos, el metano por su reactividad despreciable en condiciones ambientes contribuye en forma mínima en episodios de corta duración y es clasificado como no reactivo (2). También que además de los hidrocarburos hay otros compuestos orgánicos fotoquímicamente reactivos tales como alcoholes, aldehídos, éteres y cetonas que actúan como precursores del ozono en procesos atmosféricos. Por estas razones los compuestos importantes como precursores suelen ser referidos como hidrocarburos no metano (NMHC abreviadamente en la literatura en inglés), o más precisamente compuestos orgánicos no metano (NMOC) o mejor gases orgánicos no metano (NMOG). Así este último término incluye las especies oxigenadas, no comprendidas en el término NMHC, que están presentes en el combustible o en las emisiones, y además destaca que el componente debe estar en estado gaseoso para tener una contribución significativa (33, 35). También con frecuencia son referidos simplemente como compuestos orgánicos volátiles (VOC).

Estos términos distinguen una amplia clase de precursores orgánicos provenientes de fuentes originadas por la actividad humana Incluyendo la emisión de automotores y fuentes estacionarias, evaporación de combustibles y diversos solventes, industria química y refinación de petróleo. En la mayor parte de las áreas urbanas estas fuentes antropogénicas dan cuenta de la mayoría de los precursores, pero en atmósferas rurales las emisiones naturales pueden tener un gran impacto (5). Es el caso de los hidrocarburos biogénicos emitidos por la vegetación, especialmente isopreno y terpenos, que actualmente reciben una considerable atención por su contribución a la formación de ozono (27, 36, 37, 38).

También es muy importante la contribución del CO emitido por la quema de biomasa, en una cantidad que ha sido estimada como comparable al CO producido globalmente por fuentes antropogénicas provenientes de combustibles fósiles (39).

La formación de O_3 a partir de sus precursores es una función compleja que depende de muchos factores, que incluyen la intensidad de la luz solar, el mezclado atmosférico, la concentración de los precursores en el aire ambiente, la relación entre sus concentraciones y la reactividad de los precursores orgánicos (VOC).

Las propiedades más relevantes de un compuesto orgánico como precursor del ozono son su volatilidad que gobierna su emisión a la atmósfera y su reactividad que determina su vida media en dicha atmósfera (2).

La química de la contaminación del aire es estudiada experimentalmente a dos niveles: estudios de laboratorio sobre el mecanismo y cinética de reacciones individuales y experimentos en cámaras de niebla, en las cuales compuestos orgánicos son fotooxidados en presencia de NO_x, intentando una simulación de la química atmosférica.

Las diferencias de reactividad han sido objeto de una considerable investigación y se han usado distintas definiciones y variados criterios para su evaluación. En la actualidad la reactividad de los compuestos orgánicos volátiles se ha centrado casi exclusivamente en la capacidad para formar ozono (40, 41, 42).

Estrategia para su reducción

A pesar de que los compuestos orgánicos volátiles (VOC) y NO_x han sido extensamente identificados como los precursores claves del O₃ fotoquímico, el desarrollo de una estrategia efectiva para su reducción por control de las emisiones antropogénicas de estos precursores ha presentado diversos problemas. La relación VOC / NO_x varía con el área considerada y su influencia en los niveles ambientales de O₃ es compleja.

Históricamente los esfuerzos se concentraron en reducir la emisión de VOC, porque se consideraba que los métodos serían más baratos y fáciles y porque algunas veces la reducción de NO_x puede ser contraproducente (10).

Cuando la relación es alta, hay poca disponibilidad de NO que pueda ser oxidado (reacción r-9). Como consecuencia, la formación de O₃ es controlada primariamente por la cantidad de NO_x disponible y es insensible a la variación en la cantidad de los gases orgánicos. Aumentando NO_x aumentará O₃.

Cuando la relación es baja, la fácil disponibilidad de NO_x hace que la formación de O₃ sea altamente dependiente de la disponibilidad de VOC. El NO puede destruir el O₃ más rápidamente que su propia oxidación por peroxo radicales (r-9). Más aún, el NO₂ removerá más fácilmente radicales OH, inhibiendo la oxidación de los hidrocarburos (r-7), a través de la reacción



Esta reacción conduce a la remoción de NO_x y constituye así una reacción de terminación para el ciclo que cataliza. La remoción, por formación de moléculas estables, de especies catalizadoras o radicales libres limita la producción de O₃. Como resultado, el crecimiento en NO_x conducirá a una disminución de O₃ (14, 30).

Así, la reducción de NO_x opera mejor a concentración relativamente alta de VOC cuando la producción de O₃ está limitada por NO_x.

Hay que señalar que en estas estrategias de abatimiento del O₃ los hidrocarburos biogénicos, los emitidos por la vegetación, han sido ignorados por casi todos los modelos. Si las emisiones antropogénicas fueran totalmente eliminadas, la contribución biogénica aún permanecería y podría, sin un control de las emisiones de NO_x, en ciertas situaciones generar concentraciones de O₃ en exceso a niveles permitidos (27).

La gasolina a través de su evaporación y sus productos de combustión es la mayor contribuyente a la polución del aire urbano. En los motores diesel el combustible no es volátil y sus emisiones son pobres en CO y VOC (33).

Para compensar la pérdida de octanos en las gasolinas, debido a la eliminación del plomo, se incrementó la cantidad de butanos y esto produjo altos niveles de ozono atmosférico. Por este y otros problemas, regulaciones adicionales en Estados Unidos a partir de 1990 significaron cambios en la industria del petróleo. Dos de las más importantes fueron la reformulación de gasolina y el empleo de otros combustibles alternativos (43, 44).

- *reformulación de gasolinas*. La gasolina reformulada no es un producto definido, es más bien un concepto que se refiere a una nueva gasolina capaz de mejorar la emisión de los motores. Estrictamente, tampoco es un combustible alternativo, ya que este término suele usarse cuando el vehículo ha sido rediseñado para su uso (33).

Las enmiendas a la Ley del Aire Limpio Introducidas en 1990 impusieron cambios fundamentales en la composición de las gasolinas, muchos de los cuales atendían al abatimiento del O₃: reducción de la volatilidad, reducción de VOC, no incremento en las emisiones de NO_x, reducción de los aromáticos (que presentan un pronunciado aumento de la reactividad con el peso molecular) y la reducción de olefinas (altamente reactivas, que entran a la atmósfera primariamente por evaporación) (45, 46, 47, 48).

Hasta entonces, los requerimientos a la gasolina solo atendían el desempeño del motor y fueron otras tecnologías de control (canastillas de carbón y convertidor catalítico en el escape) las responsables de reducir las emisiones. La única contribución indirecta del combustible fue la eliminación del plomo para permitir el funcionamiento del catalizador (49).

En la producción de gasolinas reformuladas la adición de oxigenados (alcoholes y éteres) para reducir las emisiones de CO y los niveles de O₃ atmosférico ha sido de importancia fundamental; y se ha señalado que sin la incorporación de éteres posiblemente no hubieran aparecido (49). La experiencia con el de mayor uso, el metil terbútil éter (MTBE), ha sido extendida a éteres superiores por transformación de olefinas entre C₅ y C₇ (49, 50).

Los oxigenados han constituido sustitutos ideales de otros hidrocarburos fotoquímicamente muy reactivos, especialmente los aromáticos, para compensar la pérdida de octanos. Y en la actualidad existe un gran esfuerzo de investigación

de parte de las industrias automovilística y petrolera para desarrollar nuevas formulaciones de gasolinas oxigenadas y de baja reactividad (51, 52).

Aparte del MTBE han sido usados otros éteres altamente ramificados como TAME (teramil metil éter), ETBE (etil terbutil éter), etc., cuya reactividad en atmósferas urbanas, especialmente su potencial de formación de O_3 , interesa conocer. Se estudia el mecanismo y cinética de su oxidación atmosférica iniciada por el radical OH; y los datos se incluyen en el modelo químico que simula la formación de O_3 en áreas urbanas (53).

- *Combustibles alternativos.* Los combustibles alternos de mayor interés son metanol, etanol, propano y metano. Todos ellos contribuyen a una menor formación de O_3 . El etanol es el más reactivo de ellos, pero aún es menor que la gasolina (43, 54, 55, 56).

Los productos comerciales, gas natural y gas licuado de petróleo, no son metano y propano puros y así sus reactividades son mayores que la de estos compuestos. El gas natural puede contener de 85 a 95% de metano siendo el resto etano, propano y nitrógeno. Cuanto mayor sea su contenido en hidrocarburos diferentes al metano sus emisiones se parecen a las de gasolina. En el gas licuado de petróleo el propano es acompañado de etano, butano y propilenos que afectan su desempeño.

Por sus reactividades estos combustibles aseguran un menor nivel de O_3 ambiental. Por otra parte sus emisiones tienen efectos variables. Los alcoholes dan menos compuestos formadores de O_3 , pero entre ellos están los aldehídos que además de ser fotoquímicamente reactivos son tóxicos. Todos los combustibles alternativos emiten aldehídos en los gases de escape pero los alcoholes lo hacen en proporción mayor a la gasolina. El gas natural por su contenido variable en metano puede causar una alta emisión de NO_x , por ser sensible a la relación aire - combustible, que constituye un factor crítico en el control del ozono (54).

La calidad del aire ambiental, que incluye el nivel de O_3 , es un problema común a todas las ciudades de los países industrializados y muchas sufren peores condiciones de polución que las que en Estados Unidos motivaron las modificaciones introducidas en la Ley del Aire Limpio en 1990. Esas regulaciones han tenido impacto en la legislación de otros países, pero es improbable que adopten el mismo paquete de medidas que definen las gasolinas reformuladas. Más bien parece que esos cambios serán introducidos gradualmente (49, 57).

REFERENCIAS

1. Environmental Protection Agency, EPA 600/8-84/020cF, U.S., 1986.
2. Environmental Protection Agency, EPA 600-8-84/020bF, U.S., 1986.

3. Haagen-Smit, A.J., Ind. Eng.Chem. 44,1342-1346, 1952.
4. Colbeck, I., Sci.Prog., Oxf. 72, 201-226, 1988.
5. Kirchhoff, V. W. J.H., J.Almos. Terr. Phys. 54,583-588, 1992.
6. Sillman, S., et al., J. Geophys. Res. 95,5731-5748, 1990.
7. Anfossi, D., el al., J. Geophys. Res. 96, 17349-17352, 1991.
8. Simpson, D., Atmospheric Environment 26A, 1609-1634, 1992.
9. Grosjean, D., Williams, E.L., J. Air Waste Manag. MS. 42, 805-809, 1992.
10. U.S. Congress, Office of Technology Assessment , OTA-0-412, Washington. DC, U.S. Gov. Pnnting Office, 1989.
11. Environmental Protection Agency. EPA/600/88/105 F, US, 1992.
12. Leygonie, R., T.S.M. 88,209-216, 1993.
13. Liu, S.C., J. Geophys. Res. 97, 10483-10471, 1992.
14. Seinfeld,J.H.,Science243,741-752, 1989.
15. Turnipseed, A.A., et al., J. Chem. Phys. 953244-3251, 1991.
16. Folkins, I., Brasseur, G., Chem. & Phys. 294-297,20 April, 1992.
17. Ai Medieu, P. La Recherche 19,271-281, 1988.
18. Smith, R.C., Photochem. Photobiol. 50,459-468, 1989.
19. Smith, R.C., el al, Science 255,952-959, 1992.
20. Fisher, M., "La capa de ozono", McGraw-Hill, España, 1993.
21. Valero, F., Il Nuovo Cimento 15,159-172, 1992.
22. Kirchhoff. VW.J.H., "'Oueimadas na Amazonia e efeito estufa", Brasil, Sao Jose dos campos, SP. Contexto, 1992.
23. Carter, W.P.L., Atkinson, R., Environ, Sci. Technol. 21,610- 679, 1987.

24. Parrish, D.D., et al., J. Geophys. Res. 91,5361-5370, 1986.
25. Simpson, O., The Norwegian Meteorological Institute (Norway), EMEP. MSCW. Nota 1 / 92, 1992.
26. Badr, O., Applied Energy 41.137-147, 1992.
27. Chameidis, W.L., J. Geophys. Res. 97, 6037-6055, 1992.
28. Richardson, J.L., J. Geophys. Res. 96.13013-13087, 1991.
29. Grosjean, O., Atmospheric Environment 26A, 953-963, 1992.
30. Chock, O. P., Heuss, J.M., Environ. Sci. Technol., 21,1146- 1153, 1987.
31. Amor, J.N., Appl. Catal. B 1,221-256, 1992.
32. Kunz. R.G., Hydrocarbon Processing 11.51-62, 1992.
33. Gushee, D.E., Chemtech. 406-411, 1992.
34. Brice, K.A., Derwent, R.G.. Atmospheric Environment 12, 2045-2054, 1978.
35. Heimrich, M.J., et al., ASME Paper, ICE-Vol. 15, Book N° 100318, 1991.
36. Grosjean, O., et al., Environ. Sci. Technol. 26, 1526-1532, 1992.
31. Hewit, C.N., Street, R.A.. Atmospheric Environment 26A, 3069- 3077, 1992.
38. Lindsay, W.R., et al., JAPCA 39,40-43, 1989.
39. Watson, C.E., et al., J. Geophys. Res. 95,16443-16450, 1990.
40. Japar, S.M., et al., Int. J. Chem. Kinet. 22,1257-1269.1990.
41. Japar. S.M., et al., Environ. Sci. Technol. 25,415-420, 1991.
42. Hoekman, S.K.. Environ. Sci. Technol. 26, 1206-1216.1992.
43. Sutton, M.F., Hydrocarbon Processing 71,44-45, 1992.
44. Hoffman, H., Hydrocarbon Processing 69,15, 1990.

45. Guibet, J.C., et al., 13 th. World Petroleum Congress. Bs.As., 1991.
46. Wise, J.J., Coucci, J.M., 13 th. World Petroleum Congress, Bs.As., 1991.
47. Piel, W.J., Thomas, R.X.. Hydrocarbon Processing 69,68-73, 1990.
48. Cala Hedrich, D.F., Bol. Tec. Arpel 21 (2), 111-116, 1992.
49. Garibaldi, P., 13 th. World Petroleum Congress, Bs.As., 1991.
50. Pescarollo, E., et al., Hydrocarbon Processing 72, 53-60, 1993.
51. Wallington, T.J., Japar, S.M., Environ. Sci. Technol. 25, 410-41~, 1991.
52. Wallington, T.J., InI. J. Chem. Kinet. 25, 265-272, 1993.
53. Wallington, T.J., Environ. Sci. Technol. 21,98-104, 1993.
54. Gushee, D.E., Chemtech 470-475, 1992.
55. Selvam, F., Int. J. Hydrogen Energy 17,237-242, 1992.
56. Chang, T.Y., Atmospherlc Environment 23, 1629-1644, 1989.
57. Vervalin, Ch.H., Hydrocarbon Processing 70,21, 1990.

Glossary

académico—academician

ANCAP—Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland

resumen—abstract

fundamentalmente—fundamentally, in principle

altura—height, altitude, elevation

ambiental—environmental, ambient, atmosphere,

producción—formation, production

aire ambiental—surrounding air

fuentes estacionarias—stationary sources

precursores—precursor, forerunner, harbinger

mezclado atmosférico—atmospheric mixture, compound, mix, mixing

gasolinas reformuladas—reformulated gasoline

*photochemical oxidizer—an oxidizer whose chemical reaction is activated by
light*

nitrate de peroxoacetilo—peroxyacetyl nitrate (PAN)

ioduro—iodide

referida—related, expressed, said, cited

antropogénica—anthropogenic

género humano—mankind, humankind, humans

exposición—exposure

mucosa—mucosa, mucous membrane

episodio—episode, digression, incidental narrative

LPG—liquefied petroleum gas

daños—harm, damage, injury, detriment

floración—flowering, florescence, blossoming, anthesis

cosechas—harvest, crop

cuantiosas—considerable, large, substantial; copious, abundant; numerous

floresta—wood, grove, forest; pleasant countryside

abarcar—to embrace, take in, encompass; to comprise, contain, include

millar—thousand

trabajos—paper, studies, theses, reports

elastómero—elastomer

caucho—rubber, rubber latex, India rubber; waterproof cape, oil skin

severo—severe, harsh, strict

controlar—to control, govern; to inspect, check, examine, watch, regulate

*controlar—examinar con atención algo para hacer una determinada
comprobación*

to control—to hold in check, curb; to test or verify

centenar—hundred

verter—to pour, empty, dump; to run, flow

luz solar—sunlight

fotólisis—photolysis

transcurrir—to pass, go by, elapse

fotodisociación—photodissociation

cuanto—quantum

luminoso—luminous, pertaining to light

ambient—surrounding, encircling

reacción térmica—thermal reaction

inversión—inversion, (perhaps reversal)

conservar—to preserve, maintain, conserve

irradiar—to irradiate, to radiate

pico—peak, summit

calor—heat

incidir—to fall (into fault or error); to influence, have a bearing on, determine

capa—layer, cover, covering

atenuar—to attenuate, make thin

attenuate—to weaken or reduce in force, intensity, effect, quantity, or value

estado fotoestacionario—photostationary state

denominar—to call, name

hidrocarburo—hydrocarbon

escape—exhaust, exhaust pipe

automotor—automobile

especie—species

desapareado—unpaired

desaparear—to separate a pair

captura—capture

peroxo radical—peroxyl radical, peroxy radical

hidroperóxido—hydroperoxy, hydroperoxyl

catalizador—catalyst

combinado—mix, mixture

combinar (chem)—to coalesce, to combine, to compound

efluente—effluent, discharge, flow, waste, byproduct

effluent—emanation, effusion, flow; surge

ataque—attack, assault; earthworks, siege trenches; fit, attack

despreciable—negligible, insignificant

cetona—ketone

comprender—to include, comprise, embrace, comprehend

diversos— various, several, many; different, distinct, divers

destacar—to underline, emphasize, stand out, highlight

biogénico—biogenic

biogenic—resulting from the activity of living organisms

dar cuenta—to account for, give account of

isopreno—isoprene

terpeno—terpene

estimar—to estimate

mezclado atmosférico—

cinética—kinetic, kinetics

contraproducente—conter-productive, self-defeating

inhibit—(chem) to decrease the rate of action of or stop a chemical reaction

abatimiento—dejection, depression, lowering

ignorados—ignored, neglected

definido—defined, definite, definition, specific

motor—engine, motor

enmienda—emendation, correction, rectification; amendment, change

incremento—increase, increment

aromático—aromatic

olefina—olefin, alkene

desempeño—redeeming; fulfillment, performance, carrying out

canastilla—

metil terbútil éter (MTBE)—methyl tertiary-butyl ether

ramificado—ramified, branched off, divided into branches, extended into subdivisions

teramil metiléter (TAME)—tertiary-amyl methyl ether

etil terbutil éter (ETBE)—ethyl tertiary butyl ether

alternó—alternating, alternate

gas licuado de petróleo—liquefied petroleum gas

propileno—propylene

Ozone as an Environmental Pollutant

Juan J. Burastero
Chemical Engineer

Technological Research Center of *ANCAP* (National Administration of Fuels, Alcohol, and Cement)

ABSTRACT

Ozone is an important constituent of the atmosphere, although its role varies greatly with altitude. The concentration of ozone near Earth's surface is of great interest because it produces adverse environmental effects. Air pollution in the form of nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOC), released from motor vehicles and stationary sources, leads to the formation of ozone.

The formation of ozone in the surrounding air from these precursors is a complex mechanism of many factors that include the intensity of sunlight, the mixing of atmospheric gasses, the concentration of the precursors and their relationship to one another, and the reactivity of organic precursors. Developing an effective strategy for reducing ozone requires knowledge of the complex relationship between the concentrations of ozone and the emission levels of its precursors, VOC and NO_x .

These emissions, the ozone they form, and the urban and regional problems that they cause are responsible for the current developments in reformulated gasoline and alternative fuels.

INTRODUCTION

Ozone is one of the most important, best studied, and best understood photochemical oxidants present in the air.¹ Historically the term "photochemical oxidant" has been defined as those atmospheric pollutants (ozone, peroxyacetyl nitrate, nitrogen dioxide, etc.) that are products of photochemical reactions and are able to oxidize iodide ions in a neutral solution.²

The natural concentration of ozone over the earth's surface is between 0.010 and 0.050 ppm (parts per million by volume). These concentrations reflect different conditions.^{3,4,5} The concentration of ozone in urban areas and in rural areas of industrialized continents is greater than that found in regions far from human activity.⁶ An increase in ozone concentration has been observed in recent years as a result of an intensification of human activities (industry, agriculture, power generation, the burning of forests). Scientific literature establishes that the current levels of ozone in European areas are double the known levels of a century ago.⁷ Some locations in the United States have recorded instances when ozone concentrations were on the order of 0.200 ppm.^{8,9}

EFFECTS OF OZONE

The concentration of ozone near Earth's surface is significant because of its negative effects on human life, vegetation, and non-biological materials.

a) *Effects on human health.* Exposure to ozone irritates the mucous membranes, causes respiratory diseases, and reduces resistance to infections. The first effects on humans are said to appear when ozone concentrations reach around 0.100 ppm.

Standards that specify different limits have been established to protect the public's health from ozone pollution. These limits range from 0.060 ppm for 1 hour of exposure (World Health Organization) to 0.120 ppm for no more than one day of exposure per year (United States Environmental Protection Agency).^{2, 4, 10}

b) *Effects on Vegetation.* Plants are even more sensitive to ozone. Damage in some plant species can be observed at concentrations of 0.040 ppm.

Damage to vegetation is manifest by a visible deterioration in leaves and by reduction in growth, flowering, and harvest yield. Experts acknowledge that increased ozone levels in some rural areas are responsible for harvest losses and forest damage observed in Europe and the United States.⁶ The effects of ozone on vegetation and human health continue to be the subject of intense research. A supplement published by the EPA from the period of 1986–89 reviews nearly one-thousand documents on the subject.¹¹

c) *Damage to Non-Biological Materials.* Ozone's oxidizing effect on certain materials is of practical and economic importance. These oxidation-susceptible materials include elastomers (natural rubber and certain synthetic polymers), textile fibers, dyes, and, to a lesser degree, paint.

This oxidative damage has been studied extensively. Many different antioxidants and other protective measures have been employed to reduce the deterioration rate. These protective measures add cost to the materials concerned.¹

In addition to the environmental effects that depend on the concentration of ozone on the earth's surface, ozone also acts as a greenhouse gas. That is, ozone absorbs infrared radiation emitted from the earth. Doubling the concentration of tropospheric ozone could increase the atmospheric temperature by about 1°C. This radiation effect depends on the total mass of ozone in all the troposphere.^{4, 12}

The United States' Clean Air Act of 1970 was designed to ensure air quality, but the Act's mechanism failed remarkably to reduce ozone in much of the country. After two decades of application and despite the strict controls imposed on stationary and mobile emissions sources, one-hundred urban areas, which include about half of the United States population, had exceeded the limit of 0.120 ppm.¹⁰

FORMATION OF OZONE

Ozone is often called a secondary pollutant since generally it is not released directly into the atmosphere. Instead, it forms from primary pollutants (precursors) in reactions driven by sunlight.

The concentration of ozone in outside air results from many different atmospheric processes. These processes include the photochemical production of ozone from other primary pollutants, ozone's migration to other regions, the intrusion of stratospheric air

rich in ozone into the troposphere, and ozone's destruction either in the atmosphere (by photolysis or chemical reaction) or on the earth's surface (by deposition on reactive biological or non-biological surfaces, such as vegetation, the ground, or certain polymers).^{2, 13}

Stratospheric Ozone

Ozone is an important natural constituent of the atmosphere. It is concentrated in the upper region of the atmosphere called the stratosphere. The only significant chemical reaction that produces ozone in the atmosphere is that which occurs between atomic and molecular oxygen.^{14, 15, 16, 17} At altitudes above 20 km atomic oxygen is produced from the photodissociation of molecular oxygen driven by far ultraviolet radiation. Each absorbed light quantum dissociates one molecule.

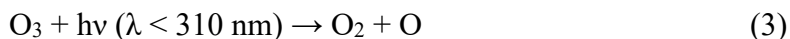


Atomic oxygen then combines with molecular oxygen to form ozone.



This is a thermal reaction that does not require the absorption of a photon. M is a third body, such as N₂ or O₂, that decreases the reaction energy and stabilizes the O₃ molecule.

But the O₃ formed in this reaction can be destroyed photochemically because it absorbs primarily medium-wave ultraviolet radiation, which causes an inversion of the previous reaction.



By means of this process, a constant concentration of ozone is established. The reactions that photochemically produce and destroy come to a photochemical equilibrium that maintains a small concentration of O₃ from the irradiated oxygen.

Thus, atmospheric oxygen selectively absorbs the most harmful ultraviolet radiation—short wavelength (UVC, 200–280 nm) and medium wavelength (UVB, 280–320 nm).^{18, 19}

Since the ultraviolet radiation responsible for the photodissociation process is absorbed by the oxygen and O₃ in the stratosphere, the greatest concentration of O₃ is found between 15 and 40 km above Earth's surface, with the greatest concentration of O₃ measured near 25 km.^{16, 20}

The net result of all these processes is the absorption of a considerable amount of solar UV radiation and the conversion of this radiation into heat. Without these processes, this radiation would reach Earth's surface. Therefore, the so-called ozone layer is important both geophysically and biologically.

The troposphere is the lowest layer in the atmosphere and it usually extends 12–15 km above the ground. In this layer, O₃ does not play the role of a protective shield as it does in the stratosphere. O₃ concentration in the troposphere is about ten times less than that in the stratosphere. UV radiation is also less intense in the troposphere. Until

about the 1970's, research was primarily focused on stratospheric ozone. Later, tropospheric ozone roused great interest because of its function in the thermal balance of the atmosphere, its role in tropospheric chemistry near Earth's surface, and its impact on man and ecosystems when its concentration exceeds certain levels.^{21, 22}

Tropospheric Ozone

At lower altitudes, in the troposphere, where only radiation with a wavelength (λ) greater than 280 nm is present, the only significant production of atomic oxygen comes from the photolysis of NO_2 . Therefore, the photodissociation of NO_2 from near ultraviolet solar radiation is not a key process.^{14, 23}



The resulting atomic oxygen reacts with molecular oxygen, forming ozone:



In the absence of other competitive reactions, the rapid reaction of NO with O_3 completes the cycle by regenerating an NO_2 molecule:



The three reactions occur rapidly, establishing a concentration of O_3 given by the relationship of a photostationary state:

$$[\text{O}_3] = K \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

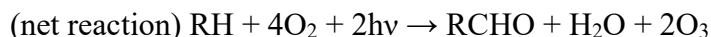
The concentration of O_3 depends on the ratio $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ and on the value of $K = \frac{k_4}{k_6}$, which depends on the intensity of sunlight.^{4, 23}

In the absence of other oxidizing agents, O_3 will oxidize NO to form NO_2 without creating a net gain of O_3 . O_3 can only accumulate if there is an alternative step that will prevent its consumption. That alternative step exists when atmospheric pollutants involved in sunlight-induced chemical reactions are present, which allow for the formation of O_3 and other photochemical oxidants as secondary pollutants.⁴

The primary pollutants involved in this formation of photochemical O_3 are called chemical precursors. They consist of reactive organic compounds, especially hydrocarbons (RH) and nitrogen oxides (NO_x). These precursors come principally from automobile exhaust and stationary sources.

The basic reactions that lead to the photochemical formation of O_3 have been identified and are commonly expressed by the following reactions.^{6, 25, 26, 27}





It is assumed that the organic compound is a hydrocarbon RH (where R can be CH₃, C₂H₅, etc.) The mechanism is initiated by the action of the OH free radical.^{28, 29} This free radical, a species that contains an unpaired electron, is highly reactive. The capture of a hydrogen atom breaks the covalent bond in the RH, creating another free radical, R. In the presence of oxygen, this other free radical forms oxygenated radicals. The peroxy radical oxidizes NO, forming the radical RO which, in the presence of oxygen, produces an aldehyde (RCHO) and a new radical, hydroperoxy (HO₂), which in turn oxidizes another NO molecule.

The net result of this mechanism is the formation of two O₃ molecules and an aldehyde RCHO, the subsequent degradation of which can produce new O₃ molecules. The number of O₃ molecules produced from oxidizing a hydrocarbon will depend upon the hydrocarbon's structure and the composition of the atmosphere. Species found in ambient air containing 2–6 carbon atoms can generate from 4 to 14 O₃ molecules per hydrocarbon molecule.

It is important to note that NO_x acts as a catalyst in the indicated sequence of reactions, whereas the organic compounds are consumed, eventually being oxidized to become CO₂.

CONTROLLING OZONE

The Nature of Its Precursors

The term NO_x refers to the oxides NO and NO₂ produced in all combustion processes from free nitrogen in air or nitrogen within the fuel itself. NO represents about 90–95% of combustion byproducts.^{30, 31, 32}

Together with NO_x, emissions from combustion include products of complete combustion (CO₂ and H₂O), products of incomplete combustion (CO and hundreds of organic compounds), and unburned fuel.³³

The cycle of reactions (7–13) begins with the breaking apart of an organic compound, such as the hydrocarbon represented by RH. When speaking of the formation of ozone, the term “hydrocarbon” usually refers to those organic substances that produce photochemical pollution in the air when NO_x is present.³⁴

Worth noting is that among hydrocarbons, methane, due to its negligible reactivity in outside conditions, contributes minimally to short-lived ozone cycles and is classified as non-reactive.² In addition to hydrocarbons, there are other photochemically reactive organic compounds such as alcohols, aldehydes, ethers, and ketones that act as ozone precursors in atmospheric processes. Because of the non-reactive nature of methane and the reactivity of other organic compounds, the compounds that act as ozone precursors are often labeled as non-methane hydrocarbons (NMHC), or more precisely as non-methane organic compounds (NMOC), or even better as non-methane organic gasses (NMOG). This last term includes the oxygenated species that are present in fuel or emissions, which the term NMHC excludes, and underscores that the compound must be in a gaseous state to contribute significantly to ozone formation.^{33, 35} Frequently, these ozone precursors are also called volatile organic compounds (VOC).

These terms differentiate among various organic compounds that form a broad class of organic precursors that originate from human activity, including emissions from automobiles and stationary sources, evaporation of fuels and various solvents, the chemical industry, and petroleum refinement. In most urban areas these man-made sources account for the origin of the majority of ozone precursors, but in rural areas natural emissions can have a great impact.⁵ The latter case is true for biogenic hydrocarbons emitted by vegetation, especially isoprenes and terpenes, which currently receive considerable attention for their contribution to ozone formation.^{27, 36, 37, 38}

The CO released from burning biomass is also significant. It is estimated that the amount of CO released from burning biomass is comparable to the amount of CO produced globally from burning fossil fuels.³⁹

The formation of O₃ from its precursors is a complex function that depends on many factors, including sunlight intensity, the mixture of atmospheric gasses, the concentration of precursors in ambient air and their relationship to one another, and the reactivity of organic precursors (VOC).

The most relevant properties of an organic compound that acts as an ozone precursor are its volatility, which governs its emission into the atmosphere, and its reactivity, which determines its half-life in the atmosphere.²

The chemistry of air pollution is studied experimentally on two levels: laboratory studies on the mechanism and kinetics of individual reactions, and experiments in cloud chambers, in which organic compounds are photo-oxidized in the presence of NO_x, attempting to simulate atmospheric chemistry.

Differences in reactivity have been the object of considerable research, and different definitions and varied criteria have been used to evaluate organic compounds' reactivity. Currently, studies concerning the reactivity of volatile organic compounds focus almost exclusively on these compounds' ability to form ozone.^{40, 41, 42}

Strategy for Ozone Reduction

Although VOC and NO_x have been extensively identified as key precursors of photochemical ozone, developing an effective strategy to limit anthropogenic emissions of ozone precursors has presented several problems. The ratio of VOC to NO_x varies with the area studied, and their influence on ambient levels of O₃ is complex.

Historically, efforts have focused on reducing VOC emissions because experts believed that reduction methods would be cheap and easy and because sometimes reducing NO_x can be counter-productive.¹⁰

When the ratio of VOC to NO_x is high, there is little NO available to be oxidized (9). As a result, the formation of O₃ is primarily limited by the amount of NO_x available and is not sensitive to changes in organic gas levels. Increasing NO_x levels will increase O₃ levels.

When the ratio of VOC to NO_x is low, the greater availability of NO_x makes the formation of O₃ largely dependent on the availability of VOC. The NO can destroy the O₃ faster than the NO can be oxidized by peroxy radicals (6 and 9). In addition, NO₂ will remove OH free radicals more easily than VOC, inhibiting the oxidation of the hydrocarbons (7) through the following reaction:



This reaction leads to the removal of NO_x and constitutes a termination reaction for the cycle that the NO_x catalyzes. The removal of NO_x, through the formation of stable molecules from catalytic species or free radicals, limits the production of O₃. As a result, more NO_x leads to less O₃.^{14, 30}

Consequently, reducing NO_x reduces O₃ better when VOC concentrations are relatively high and O₃ production is limited by NO_x.

We should note that in almost all models, biogenic hydrocarbons—those emitted by vegetation—have been neglected in O₃ reduction strategies. If anthropogenic emissions were completely eliminated, the biogenic contribution to ozone would remain and, with unchecked NO_x emissions, biogenic precursors could produce O₃ concentrations exceeding permitted levels.²⁷

Gasoline, by its evaporation and products of combustion, is the greatest source of urban air pollution. Diesel fuel is not volatile and diesel engine emissions are poor in both CO and VOC.³³

To compensate for the octane loss in gasoline—due to the elimination of lead—the number of butanes was increased, which produced high levels of atmospheric ozone. Because of this and other problems, additional regulations in the United States, beginning in 1990, caused changes in the petroleum industry. Two of the most important changes were reformulating gasoline and using alternative fuels.^{43, 44}

Reformulated Gasoline. Reformulated gasoline is not a specific product, but rather a term that refers to a new gasoline capable of improving engine emissions. Strictly speaking, reformulated gasoline is not an alternative fuel, since this term tends to be used when a vehicle has been redesigned for its use.

The 1990 amendments to the Clean Air Act imposed fundamental changes on the composition of gasoline, much of which concerned decreasing O₃. The changes to gasoline included decreasing volatility, reducing VOC, maintaining NO_x emissions, reducing aromatic components (which present a pronounced increase in reactivity with increase in molecular weight), and reducing alkenes (which are highly reactive and enter the atmosphere primarily by evaporation).^{45, 46, 47, 48}

Until 1990, requirements for gasoline only dealt with engine performance while other technological controls were responsible for reducing emissions, such as catalytic

converters and carbon filters. Eliminating lead from gasoline was the only change in fuel that contributed to reduced emissions (indirectly) by allowing for the use of catalytic converters, which only work with unleaded fuel.⁴⁹

Adding oxygenated hydrocarbons (alcohols and ethers) to reduce CO emissions and atmospheric O₃ levels has been fundamentally important in the production of reformulated gasoline, which might never have been produced if ethers had not been added.⁴⁹ Experience with the most-used ether, methyl tertiary-butyl ether (MTBE), has led to superior ethers by changing alkenes from C₅ to C₇.^{49, 50}

Oxygenated hydrocarbons have been ideal substitutes for photochemically reactive hydrocarbons—especially the aromatic hydrocarbons—to compensate for the octane loss. Currently, the automobile and petroleum industries are working hard to research new formulations of oxygenated fuel that are not very reactive.^{51, 52}

Aside from MTBE, different branches of ethers have been used, such as TAME (tertiary-amyl methyl ether) and ETBE (ethyl tertiary butyl ether). Their reactivity in urban air, especially their potential for forming O₃, is worth noting. Chemists are studying the mechanism and kinetics of their oxidation—produced by the OH radical—in the air. The data are included in the chemical model that simulates the formation of O₃ in urban areas.⁵³

Alternative Fuels. The alternative fuels of greatest interest are methanol, ethanol, propane, and methane. All of them contribute to the formation of O₃, though less than gasoline. Ethanol is the most reactive of the four, but is still less reactive than gasoline.^{43, 54, 55, 56}

The commercial products known as natural gas and liquefied petroleum gas are not pure methane and propane and are accordingly more reactive than the pure form of these compounds. Natural gas can contain 85% to 95% methane while the remainder is ethane, propane, and nitrogen. The more its constituent hydrocarbons vary from methane, the more its emissions resemble those of gasoline. In liquefied petroleum gas, propane is found with ethane, butane, and propylenes, which affect its performance.

These fuels ensure lower levels of outdoor ozone because of their reactivity. But their emissions can have varied effects. Alcohols yield fewer O₃-forming compounds, but among their products is aldehyde, which not only is photochemically reactive, but is also toxic. All alternative fuels emit aldehydes in exhaust gasses, but alcohols emit more relative to gasoline. Natural gas, because of its variable amount of methane and because of its sensitivity to the air-to-fuel ratio, can produce high NO_x emissions, a critical factor in controlling ozone.⁵⁴

Outdoor air quality, including O₃ levels, is a problem common to all cities and industrialized countries. Many cities and countries suffer worse pollution than the pollution in the United States that prompted the 1990 amendments to the Clean Air Act. These regulations have had an impact on the legislation of other countries, but it is improbable that other countries will adopt the same package of measures that define reformulated gasoline. Instead, those changes will likely be introduced gradually.^{49, 57}

REFERENCES

1. Environmental Protection Agency, EPA 600/18-84/1020cF, U.S., 1986.

2. Environmental Protection Agency, EPA 600/8-84102ObF, U.S., 1986.
3. Haagen-Smit, A.J., Ind. Eng.Chem. 44,1342-1346, 1952.
4. Colbeck, I., Sci.Prog., Oxf. 72, 201-226, 1988.
5. Kirchhoff, V. W. J.H., J.Almos. Terr. Phys. 54,583-588, 1992.
6. Sillman, S., et al., J. Geophys. Res. 95,5731-5748, 1990.
7. Anfossi, D., el al., J. Geophys. Res. 96, 17349-17352, 1991.
8. Simpson, D., Atmospheric Environment 26A, 1609-1634, 1992.
9. Grosjean, D., Williams, E.L., J. Air Waste Manag. MS. 42, 805-809, 1992.
10. U.S. Congress, Office of Technology Assessment , OTA-0-412, Washington. DC, U.S. Gov. Printing Office, 1989.
11. Environmental Protection Agency. EPA/600/88/105 F, US, 1992.
12. Leygonie, R., T.S.M. 88, 209-216, 1993.
13. Liu, S.C., J. Geophys. Res. 97, 10483-10471, 1992.
14. Seinfeld, J.H., Science 243,741-752, 1989.
15. Turnipseed, A.A., et al., J. Chem. Phys. 953244-3251, 1991.
16. Folkins, I., Brasseur, G., Chem. & Phys. 294-297, 20 April, 1992.
17. Ai Medieu, P. La Recherche 19, 271-281, 1988.
18. Smith, R.C., Photochem. Photobiol. 50, 459-468, 1989.
19. Smith, R.C., el al, Science 255,952-959, 1992.
20. Fisher, M., "La capa de ozono", McGraw-Hill, España, 1993.
21. Valero, F., Il Nuovo Cimento 15,159-172, 1992.
22. Kirchhoff. VW.J.H., "'Queimadas na Amazonia e efeito estufa", Brasil, Sao Jose dos campos, SP. Contexto, 1992.
23. Carter, W.P.L., Atkinson, R., Environ, Sci. Technol. 21,610- 679, 1987.

24. Parrish, D.D., et al., J. Geophys. Res. 91,5361-5370, 1986.
25. Simpson, O., The Norwegian Meteorological Institute (Norway), EMEP. MSCW. Nota 1 / 92, 1992.
26. Badr, O., Applied Energy 41.137-147, 1992.
27. Chameidis, W.L., J. Geophys. Res. 97, 6037-6055, 1992.
28. Richardson, J.L., J. Geophys. Res. 96.13013-13087, 1991.
29. Grosjean, O., Atmospheric Environment 26A, 953-963, 1992.
30. Chock, O. P., Heuss, J.M., Environ. Sci. Technol., 21, 1146- 1153, 1987.
31. Amor, J.N., Appl. Catal. B 1,221-256, 1992.
32. Kunz. R.G., Hydrocarbon Processing 11.51-62, 1992.
33. Gushee, D.E., Chemtech. 406-411, 1992.
34. Brice, K.A., Derwent, R.G.. Atmospheric Environment 12, 2045-2054, 1978.
35. Heimrich, M.J., et al., ASME Paper, ICE-Vol. 15, Book N° 100318, 1991.
36. Grosjean, O., et al., Environ. Sci. Technol. 26, 152671532, 1992.
31. Hewit, C.N., Street, R.A.. Atmospheric Environment 26A, 3069- 3077, 1992.
38. Lindsay, W.R., et al., JAPCA 39,40-43, 1989.
39. Watson, C.E., et al., J. Geophys. Res. 95,16443-16450, 1990.
40. Japar, S.M., et al., Int. J. Chem. Kinet. 22, 1257-1269.1990.
41. Japar. S.M., et al., Environ. Sci. Technol. 25, 415-420, 1991.
42. Hoekman, S.K.. Environ. Sci. Technol. 26, 1206-12161992.
43. Sutton, M.F., Hydrocarbon Processing 71, 44-45, 1992.
44. Hoffman, H., Hydrocarbon Processing 69, 15, 1990.
45. Guibet, J.C., et al., 13 th. World Petroleum Congress. Bs.As., 1991.
46. Wise, J.J., Coucci, J.M., 13 th. World Petroleum Congress, Bs.As., 1991.

47. Piel, W.J., Thomas, R.X.. Hydrocarbon Processing 69,68-73, 1990.
48. Cala Hedorich, D.F., Bol. Tec. Arpel 21 (2), 111-116, 1992.
49. Garibaldi, P., 13 th. World Petroleum Congress, Bs.As., 1991.
50. Pescarollo, E., et al., Hydrocarbon Processing 72, 53-60, 1993.
51. Wallington, T.J., Japar, S.M., Environ. Sci. Technol. 25, 410-41~, 1991.
52. Wallington, T.J., InI. J. Chem. Kinet. 25, 265-272, 1993.
53. Wallington, T.J., Environ. Sci. Technol. 21, 98-104, 1993.
54. Gushee, D.E., Chemtech 470-475, 1992.
55. Selvam, F., Int. J. Hydrogen Energy 17, 237-242, 1992.
56. Chang, T.Y., Atmospheric Environment 23, 1629-1644, 1989.
57. Vervalin, Ch.H., Hydrocarbon Processing 70, 21, 1990.