

Análisis de la emisión y dispersión del dióxido de nitrógeno en un sector de alto flujo vehicular

Alberto Córdova¹, Neyma García¹, Analí Machado¹, Gilberto Colina² y Cezar García³.

¹Centro de Combustibles Gaseosos para Vehículos (CEDEGAS) Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

²Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. Tel. 0261-4128743

³Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela.

acordovaf@gmail.com

Recibido: 24-02-2015 Aceptado: 25-09-2015

Resumen

El propósito de esta investigación es evaluar la dispersión de las concentraciones de dióxido de nitrógeno en ambiente, en un sector de alta densidad vehicular y poblacional. El NO₂ proviene de la oxidación del óxido nítrico (NO) formado en la reacción del combustible con el nitrógeno y oxígeno del aire y de la reacción del NO con el O₃. Se seleccionaron dos puntos de muestreo: una zona de emisión conocida como La curva de Molina y la zona de dispersión ubicada sobre la dirección preferencial de los vientos, en un área cercana a la zona de emisión. Las concentraciones fueron determinadas tanto en época de lluvia, como de sequía, para ambas zonas. La captación de la muestra de NO₂ se realizó en el equipo RAC-5 y el método del arsenito de sodio (COVENIN 1717-82) fue empleado para el análisis del NO₂. Adicionalmente se determinaron las tasas de formación del poluyente y los parámetros cinéticos por época. Las mayores concentraciones de NO₂ se detectaron para la época de lluvia explicable tanto por su baja solubilidad como la ocurrencia de numerosos días de calma. Se encontró mayor tasa de formación de NO₂ en el período de lluvia que en período de sequía; asimismo se obtuvo mayor valor de la constante cinética en el mismo período, indicativo de que el origen del NO₂ proviene tanto por procesos de combustión como por vía fotoquímica.

Palabras claves: Dióxido de nitrógeno, modelamiento, fuentes móviles, tasa de formación.

Analysis of the emission and dispersion of nitrogen dioxide in areas of high vehicular traffic

Abstract

The objective of this study was to evaluate the dispersion of the concentrations of nitrogen dioxide (NO₂) in the environment in an area of high vehicular traffic and high population density. NO₂ forms when nitric oxide (NO), generated by the reaction of fuel, nitrogen and oxygen from the air, reacts with and is oxidized further by O₃. Two concentration sampling sites were selected within the testing area: an emission zone known as Curva de Molina, and a nearby dispersion zone characterized by prevailing winds. The concentrations were determined during the rainy and dry seasons for both zones. The NO₂ samples were captured using RAC-5 equipment, and were analyzed using the Sodium Arsenite Absorption Method (COVENIN 1717-82 Standard). In addition, the rate of formation and kinetic parameters for the pollutant were also determined for each season. The highest concentrations of NO₂ were detected during the rainy season due to both its low solubility in water as well as the occurrence of many days with little or no wind. It was found that the rate of formation of NO₂ was higher during the rainy

season than in the dry season; similarly the kinetic constant was also found to have a higher value during the same season, all of which indicates that NO₂ originates via combustion processes as well as photochemical processes. **Palabras claves:** Nitrogen dioxide, modeling, mobil source, formation rate.

Introducción

La contaminación del aire es causada por diferentes procesos antrópicos y naturales. Entre los contaminantes de mayor interés puede citarse el dióxido de nitrógeno, constituyendo un problema ambiental resultante de las actividades del hombre o contaminación antrópica [1].

El tráfico automotor cumple un rol importante en la contaminación del aire, debido a que sus emisiones han experimentado gran aumento por efecto del crecimiento poblacional en función de las necesidades de transporte y traslado. Aproximadamente un 60 % de la contaminación atmosférica es producida por los vehículos automotores, los cuales representan la mayor fuente individual de emisiones poluentes y, por consiguiente, su grado de contribución a la polución atmosférica es de gran relevancia [2], siendo el NO_x uno de los componentes típicos del gas de escape.

En el proceso de formación del dióxido de nitrógeno en la combustión del nitrógeno del combustible con las moléculas de oxígenos y nitrógeno del aire, se genera principalmente el óxido nítrico (NO), en condiciones de altas temperaturas. El resultado neto es el establecimiento cercano del equilibrio Nitrógeno-oxígeno-óxido nítrico y óxido nítrico-oxígeno-dióxido de nitrógeno [3].



La formación de NO se ve favorecida a altas temperaturas. Las concentraciones de NO y NO₂ son limitadas debido a las propiedades termodinámicas y cinéticas de las moléculas de N₂, O₂, NO y NO₂; los átomos de N y O; la temperatura de la flama; las otras moléculas NO_x; concentraciones moleculares de N₂ y O₂ y la tasa de los gases que se transportan en las diferentes zonas de temperaturas de la cámara de combustión.

El objetivo de este trabajo de investigación es analizar la emisión y dispersión del dióxido de nitrógeno captado en una zona de alta densidad vehicular. Igualmente, fue estimado el coeficiente cinético de formación del NO₂.

Meteorología y climatología de la ciudad de Maracaibo

La cuenca del Lago de Maracaibo está conformada por las tierras cuyas aguas drenan o alimentan la gran reserva lacustre. Abarca aproximadamente 78180 km² y comprende todo el estado Zulia y parte de los estados Táchira, Mérida, Trujillo, Falcón y Lara de Venezuela. En la regulación de la temperatura intervienen los vientos, que en el área son de dos tipos: los alisios que penetran desde el noroeste y están presentes de noviembre a abril; y los llamados vientos locales o brisa del Lago, que se presentan en ausencia de los alisios (aunque muchas veces confluyen) y son creados por un calentamiento y un enfriamiento desigual en el cuerpo lacustre y en el territorio que lo rodea.

En la ciudad de Maracaibo, predominan dos estaciones de clima: una de sequía y otra de lluvia. La primera generalmente comienza entre el mes de Enero a Abril, mientras que la segunda ocurre típicamente de Mayo a Diciembre.

Obtención de la tasa de formación de NO₂

Partiendo del Modelo Gaussiano basado en la Teoría de Dispersión Atmosférica de Turner y una vez determinadas experimentalmente para la zona de emisión las concentraciones de NO₂ en ambas épocas, las tasas de emisiones del NO₂ y los parámetros cinéticos asociados fueron estimados.

A este respecto, partiendo de la ecuación Gaussiana sigue:

$$N(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{y}{\sigma_y}\right]^2} \left\{ e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{(H-z)^2}{2\sigma_z^2}\right]} + e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{(H+z)^2}{2\sigma_z^2}\right]} \right\} \quad (3)$$

donde:

x es la concentración del poluente del aire en masa por unidad de volumen (g/m³)

Q es la tasa de emisión del poluente en masa por unidad de tiempo (g/s)

u es la velocidad del viento en el punto de liberación (m/s)

σ_y y σ_z son los coeficientes de desviaciones estándar de la distribución de concentración en la dirección transversal a una distancia x viento abajo y en la dirección vertical a una distancia (m).

H es la altura efectiva de la línea central de la pluma.

y despejando la tasa de emisión Q , se obtuvo la tasa de transformación del NO₂ y sus correspondientes parámetros cinéticos. La generación del mencionado poluente está dada por la cinética dependiente del proceso generado en la fuente dada por:

$$R_i = k_i \cdot C_i^m \quad (4)$$

Donde R_i es la tasa de formación; k_i es una constante de la velocidad de generación; C_i es la concentración del poluente; m : es el orden de la tasa de generación del poluente.

Metodología Experimental

Criterios desarrollados y selección de las zonas de muestreo

La selección de las zonas de muestreo y de los sitios de muestreo para la captación de las muestras, se realizaron tomando en cuenta diversos factores tales como: dirección del viento, desarrollo de zonificación predominante, actividad comercial e industrial, tráfico automotor y densidad demográfica.

Algunos de los criterios utilizados para establecer las zonas de muestreo se presentan a continuación:

Zona de emisión: área con alta densidad vehicular, y problemas de congestionamiento en horas picos; posibilidad de que la zona pueda estar incluida dentro de un plan de desarrollo de la ciudad, el cual contemple una solución a futuro del problema de masificación vehicular; la zona debe estar alejada de fuentes fijas, minimizando así interferencias sobre las emisiones de naturaleza móvil objeto de la investigación. [4, 5, 6].

Zona de dispersión: localizada en área cercana a la que transitan las fuentes móviles (cercana al punto de emisión) y siguiendo la dirección preferencial de los vientos; el modelaje deberá simular el proceso de dispersión a escala media (entre 100 y 500 m).

En la Figura 1 se muestra un plano parcial del Municipio Maracaibo del Estado Zulia en el cual se señala la ubicación general de las zonas de muestreo.

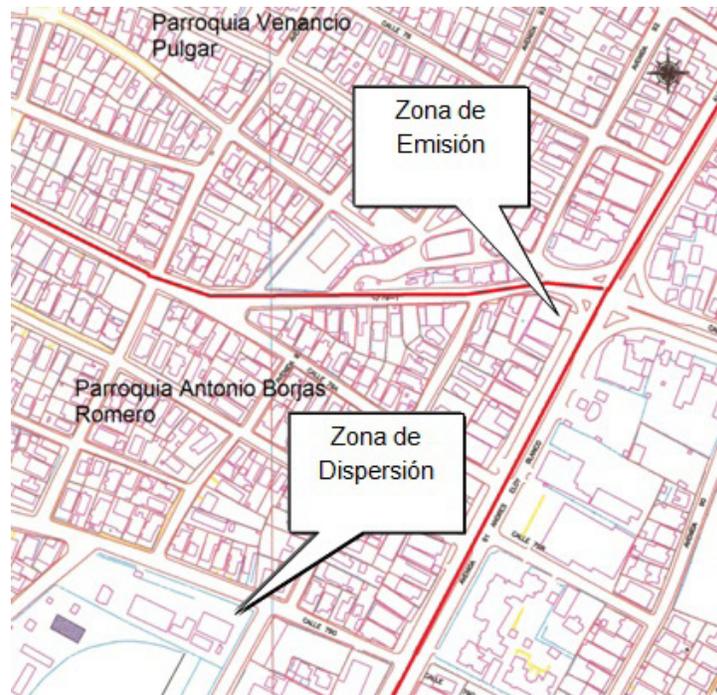


Figura 1. Ubicación geográfica de las zonas de emisión y dispersión.

Captación de las muestras

El lapso de muestreo comprendió dos variaciones climatológicas y estacionales: Septiembre- Diciembre y Enero-Marzo, con una cantidad mínima de veinte (20) muestras efectivas, distribuidas durante todo el lapso de muestreo y una frecuencia mínima de captación de una (1) muestra cada tres (3) días tanto en la zona de emisión como la zona de dispersión.

La captación de la muestra de NO₂ se realizó haciendo fluir aire ambiental a través de un embudo de polipropileno conectado a una sonda de polipropileno que pasa al tubo burbujeador del equipo RAC-5 conteniendo 50 mL de solución absorbente de arsenito de sodio.

El flujo entrante al burbujeador, fué controlado por agujas hipodérmicas calibre GX 27 ½ pulgadas, previamente calibradas proporcionando un flujo aceptable entre 180 -220 mL/min. Es importante destacar que los equipos fueron calibrados antes de ser instalados para cada una de las épocas climatológicas y sitios de muestreo. La altura de muestreo estuvo comprendido entre 2 a 3.5 m según lo establece la norma venezolana COVENIN 1717-82.

Análisis de las muestras

El método empleado para el análisis de dióxido de nitrógeno, fue el método modificado de Jacobs-Hochhieser o método de arsenito de sodio (COVENIN 1717-82).

Para el análisis estadístico se aplicaron varias técnicas tales como media aritmética, desviación estándar, prueba de rechazo Chauvenet; pruebas de medias normales con varianza y medias desconocidas t-Student, coeficientes de correlación lineal [7].

Resultados y discusión

Niveles de concentración y calidad del aire

En la Tabla 1, se resumen los valores máximo, mínimo y promedio de NO₂ por estación durante ambas épocas y el período total de muestreo.

Tabla 1. Valores máximo, mínimo y promedio de NO₂ para ambas zonas de estudio, por época y para el período total de muestreo

Estación	Concentración NO ₂ (µg/m ³)								
	Época lluviosa			Época seca			Período total de muestreo		
	Min	Max	Prom	Min	Max	Prom	Min	Max	Prom
Zona de Emisión	10,469	106,15	47,487	9,394	53,116	33,849	9,394	106,15	42,032
Zona de Dispersión	9,897	23,979	15,782	5,529	13,366	9,793	5,529	15,782	13,386

Como era de esperarse, la estación ubicada en la zona de emisión, exhibió los mayores niveles de concentración para ambas épocas climáticas. De la misma manera, se evidencian valores más bajos durante la época de sequía, experimentándose una reducción de 28,72 % y 59,16% para la zona de emisión y para la de dispersión respectivamente.

Este comportamiento relacionado con niveles de NO₂ superiores durante la época lluviosa se debe principalmente por la conocida baja solubilidad en el agua que tienen los gases ácidos débiles como los NO_x, en especial a las condiciones de temperatura y presión presentes en la tropósfera. El óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), exhiben coeficientes de la Ley de Henry a 298 K (25° C) con magnitudes de 0,002 y 0,01 M.atm⁻¹ en comparación con el valor del dióxido de azufre (SO₂) de 1,23 M.atm⁻¹; por consiguiente, en general tan solo una fracción despreciable de dichas especies podría ser disuelta en las nubes y sus concentraciones en fase acuosa está por el orden de 1 nM o menores [8]. Aunado a ello, la revisión de las condiciones meteorológicas promedio reinantes (presentadas en la Tabla 2) confirma el hecho de que en la época lluviosa la velocidad del viento fue aproximadamente un 80 % inferior a la de sequía; es decir, durante el período húmedo hubo numerosos “días de calma” con baja dispersión de los poluentes atmosféricos contribuyendo así al incremento en las concentraciones de NO₂ mencionado.

En contraposición, la concentración de NO₂ en la zona de dispersión pareciera permanecer uniforme (casi constante) indiferentemente del período del año. De esta última afirmación, pudiera desprenderse el hecho de estar frente al establecimiento de una concentración basal (o de línea base), información de gran interés para la predicción de niveles de calidad del aire a futuro. Baldauf y col [9], han indicado que aunque el comportamiento es dependiente de las concentraciones de la fuente, de la meteorología y del diseño presente en las vías principales (zona de emisión), mayoritariamente se ha encontrado niveles base dentro de una distancia de 200 a 500 m; es decir, dentro de lo que se considera como una escala media según los criterios de la Agencia de Protección Ambiental estadounidense, abarcando una dimensión entre 100 m y 0,5 km, lo cual es justamente la distancia que separa ambos sitios de medición en este trabajo.

Tabla 2. Parámetros meteorológicos promedios para ambos períodos

Época	Lluvia	Sequía
Vel. Viento (m/s) ¹	1,98 ± 0,71	3,61 ± 1,17
Precipitaciones (mm) ¹	155,70	43,40
Dirección (grados) ¹	287,71±97,51	342,55±50,11
Presión (mb) ¹	1008,48 ± 0,90	1011,20 ± 1,09
Temperatura (K) ¹	300,32 ±1.39	300,53 ±1,03
Humedad (%) ¹	82,54±4,34	74,6±5,20
Radiación solar (W/m ²) ²	134,21±5,88	151,57±62,50
Estabilidad ³	A	B

1 Datos suministrados por la Base Aérea Rafael Urdaneta.

2 Datos suministrados por la Estación Meteorológica Jesús Garrillo del Instituto de Investigación de Arquitectura y Diseño (IFAD)

3 Estimado considerando condiciones meteorológicas y técnica de Pasquill-Gifford.

Al realizar comparaciones con otras investigaciones efectuadas en la ciudad de Maracaibo pueden mencionarse: Araujo et al. (1987) [10] con promedio de 18,23 µg NO₂/m³ en época húmeda; Linares et al. [11] con promedio de 24,60 µg NO₂/m³ en época húmeda; Velásquez [12] con promedio anual de 13,3 µg NO₂/m³ y 16,4 µg NO₂/m³ en dos estaciones ubicadas en la zona universitaria de Cabimas. Puede concluirse que en ninguna de las zonas bajo estudio, la concentración anual promedio excedió el límite nacional de calidad del aire de 100 µgNO₂/m³.

Según la Organización Mundial de la Salud y la Comunidad Europea, a partir del 2008 [13], el valor establecido para el NO₂, es de 40 µg NO₂/m³ en período anual. Por lo tanto, el nivel de NO₂ promedio obtenido en La Curva de Molina supera ligeramente en 4,83 % el límite anual internacional mientras que está por debajo del valor fijado para una hora.

Origen de los niveles de NO₂ encontrados

Se realizó un análisis de correlación entre las concentraciones de NO₂ obtenidas para la zona de emisión y la zona de dispersión. La pobre correlación exhibida ($R^2 = 0.0733$) es indicativo de la poca habilidad predictiva lineal de una variable (estación) sobre la otra, es decir sugiere que las concentraciones obtenidas en una estación, vendrían a ser independientes del comportamiento en la otra.

Por tal motivo, se procedió a realizar la prueba t-student, con límite de confidencialidad del 95 % ($\alpha = 0,05$) para verificar la existencia de diferencias significativas en las medias poblacionales entre las zonas de emisión y de dispersión; en la Tabla 3 se revela un resultado positivo por época con respecto a la prueba de hipótesis cuando las medias poblacionales entre una zona y la otra, son diferentes.

Tabla 3. Análisis de media de NO₂ para épocas de Lluvia y Sequía

Período de medición	t ($\sigma_1 = \sigma_2$)	t _{$\alpha/2, n_1 + n_2 - 2$} ($\sigma_1 = \sigma_2$)	t _o ($\sigma_1 \neq \sigma_2$)	t _{α, v} ($\sigma_1 \neq \sigma_2$)
Lluvia	-	-	3,4249	1,812
Sequía	-	-	4,8730	1,943

Se puede interpretar, que las concentraciones emitidas en la Curva de Molina, no son completamente transportadas hacia la zona de dispersión en forma horizontal, hecho asociado principalmente a la variación de la dirección del viento en cada período climatológico.

Tasa de formación de NO₂ y parámetros cinéticos

En la tabla 4, se relacionan las tasas de formación en función de las concentraciones de NO₂ medidas en la zona de emisión.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de la tasa de emisión estimada del dióxido de nitrógeno en épocas de lluvia y de sequía.

Época	d[NO ₂]/dt (ppb/min)		[NO ₂] (ppb)		Parámetros cinéticos		
	Min	Max	Min	Max	m	k	R ²
Lluvia	6,285	21,487	6	56	- 0,353	29,0402	0,318
Sequía	4,185	10,534	5	28	0,177	3,3113	0,079

Shi y Harrison [14] obtuvieron la tasa de formación rápida obtenida a partir de NO a NO₂ medido en un gas de escape diluido de un generador particular de encendido por chispa, entre 1 a 1,5 ppb/min, rango inferior con respecto a este trabajo. Mientras que en el trabajo realizado por Hov y Larssen [15], se encontraron concentraciones de NO₂ entre 50 y 250 ppb entre Diciembre 1980 y Febrero 1981 (Período de invierno) en una calle tipo cañón con un rango entre 0 a 9 ppm/s (0 a 150 ppb/min).

El mayor valor de k en la época de lluvia se puede asociar a la mayor concentración de NO₂ ya mencionada, la cual pudiera ser generada tanto en forma primaria (combustión) como secundaria (fotoquímicamente). Sena [16], encontró altos valores de NO₂/NO y O₃ en el mes de Octubre, mes de lluvia, durante una campaña de monitoreo realizado en Maracaibo por PDVSA-INTEVEP desde 1997 hasta el 2005, específicamente en el sector Saladillo, indicando que la cantidad de ozono dependía de la concentración de NO₂. Por lo tanto, la constante de tasa de formación del poluyente, en parte podría estar asociada a la tasa de absorción específica por la fotólisis del NO₂.

Con respecto a los valores de m, el valor estimado en la época de lluvia es negativo de -0,353, con respecto al obtenido en la época de sequía de 0,117, valores muy bajos con correlaciones de 0,318 y 0,079 respectivamente. Esto indica que la tasa de formación del NO₂ vehicular, no está completamente relacionada con la concentración total medida en la zona de emisión, en cada época; es decir, nuevamente apunta hacia la posible contribución del proceso fotoquímico.

Cabe mencionar adicionalmente que las correlaciones encontradas, constituyen indicios de que el tiempo de viaje entre la fuente y el punto de toma de muestra, es afectado por la dirección y la velocidad del viento [15], conjuntamente con la formación de remolinos por la presencia de estructuras y edificaciones de hasta 4 metros de altura.

Conclusiones

La metodología aplicada para la adecuada ubicación de la zona de emisión, permitió seleccionar a la Curva de Molina perteneciente a la Parroquia Raúl Leoni como sitio de muestreo representativo para estudiar el potencial contaminante asociado con fuentes móviles.

La zona de emisión exhibió los mayores niveles de concentración de NO₂ para ambas zonas de períodos de muestreo, pero evidenciándose en la época de sequía los valores más bajos con reducción de 29 % y 59 % para la zona de emisión y para la de dispersión respectivamente.

Los niveles de NO₂ superiores durante la época lluviosa pueden ser explicables al considerar tanto la baja solubilidad de los gases ácidos débiles a las condiciones ambientales presentes, como la presencia de numerosos “días de calma”, con un promedio en la velocidad del viento inferior en un 80 % a la de sequía (baja dispersión con incremento en las concentraciones de NO₂).

La uniformidad de las concentraciones de NO₂ en la zona de dispersión, indiferentemente del período del año pudiera asociarse con concentraciones de línea base; información de interés para la predicción de calidad de aire a futuro.

Ninguna de las zonas estudiadas excedió el límite venezolano de calidad del aire para NO₂, aunque superó ligeramente en 5%, el límite anual internacional establecido por la Organización Mundial de la Salud y la Comunidad Europea.

Las tasas de formación de NO₂ estimadas presentaron valores entre 6,285 a 21,487 ppb/min para época de lluvia y entre 4,185 a 10,534 ppb/min para la de sequía, indicando mayor tasa de generación en período húmedo.

En relación a la estimación de los parámetros cinéticos k y m , puede concluirse que la obtención en el período lluvioso de un valor de k superior y de un valor negativo de m , es indicativo de que el NO₂ es generado no sólo por el proceso de combustión sino también por vía fotoquímica.

Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo el apoyo financiero otorgado por el Fondo Nacional del Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) de Venezuela a través del Proyecto S12001001064, al personal que labora en el Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia.

Referencias Bibliográficas

1. ICLAM “Evaluación de la calidad del aire en los municipios Maracaibo, San Francisco y Páez”, Estado Zulia, Venezuela. Instituto de Conservación del Lago de Maracaibo. Maracaibo, Estado Zulia (2004).
2. Meyer, H. “Air Pollution in Cities”, *Atmospheric Environment* 33 (24-25) (1999) 4029-4037.
3. National Academy of Science. “Nitrogen Oxides. Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants”. Washington D.C. United States of America (1977).
4. Pandiam, S., Gokhale, S., Kumar, A. “Evaluating effects of traffic and vehicle characteristics on vehicular emissions near traffic intersections”. *Transportation Research Part D* 14. Elsevier Journal, (2009) 180-196.
5. Wark, K., Warner, C. “Contaminación del Aire, Origen y Control”. Editorial Limusa. D.F., México (2005).
6. Machado, A., García, N., Przybylski, J., y Montiel V. “Emisiones de metano en los gases de escape de un motor trabajando con gasolina o GNC como combustible”. *Revista Información Tecnológica*. Vol. 12, No. 1, (2001) p. 51-56.

7. García, N. “Criterios a considerar en la Planificación de una Red de Monitoreo Atmosférico”. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela (1999).
8. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. “Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change”. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, United of States of America (2006).
9. Baldauf, R., Watkins, N., Heist, D., Bailey, C., Rowley, P., Shores, R. “Near-road air quality monitoring: Factors affecting network design and interpretation of data”. *Air Quality, Atmosphere & Health* 2, (1), (2009) 1-9.
10. Araujo, J. Determinación cuantitativa de los contaminantes gaseosos emitidos por la planta Termoelectrica “Ramón Laguna”. Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela (1987)
11. Linares, M. y García, N. “Determinación de los Niveles de Concentración de Dióxido de Nitrógeno. Partículas Suspendidas Totales y Nitratos, en el Aire de Zonas Adyacentes a una Planta Termoelectrica”. Trabajo de Grado. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela (1990)
12. Velásquez, H., Díaz, J., González de Nava, M., Sosa de Borrego, B., Cano Y., Morales J. “Concentraciones atmosféricas de dióxido de nitrógeno en dos sitios de Cabimas, Venezuela”. *CIENCIA*, 3 Número Especial 13, (1995) 231-240.
13. Anttila, P., Tuovinen, J., Niemi, J. “Primary NO₂ emissions and their role in the development of NO₂ concentrations in a traffic environment”. *Atmospheric Environment* 45, (2011) 986-992.
14. Shi, J. P., Harrison R.M. “Rapid NO₂ formation in diluted petrol-fuelled engine exhaust – A source of NO₂ in winter smog episodes”. *Atmospheric Environment* 31 (23), (1997) 3857-3866.
15. Hov, Ø., Larssen, S. “Street Canyon Concentrations of Nitrogen Dioxide in Oslo. Measurements and Model Calculations”. *Environmental Science Technology* 18, (1984) 82-87.
16. Sena, A. y Díaz, L. “Tendencia de la Concentración de ozono en la ciudad de Maracaibo”. I Congreso Internacional de la Cuenca del Lago de Maracaibo, (2006). Maracaibo, Venezuela

