

## Tesis Doctoral

# Monitoreo y análisis de la contaminación atmosférica en la Ciudad de Buenos Aires

Bogo, Horacio Alejandro

2004

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor de la  
Universidad de Buenos Aires en Ciencias Químicas de la  
Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Bogo, Horacio Alejandro. (2004). Monitoreo y análisis de la contaminación atmosférica en la Ciudad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n3759\\_Bogo](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3759_Bogo)

**Cita tipo Chicago:**

Bogo, Horacio Alejandro. "Monitoreo y análisis de la contaminación atmosférica en la Ciudad de Buenos Aires". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n3759\\_Bogo](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3759_Bogo)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
**Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física**

***Monitoreo y análisis de la contaminación atmosférica  
en la Ciudad de Buenos Aires***

*por Horacio Alejandro Bogo*

Director de Tesis: *Enrique San Román*  
Lugar de Trabajo: *Instituto de Química Física de los Materiales, Medio  
Ambiente y Energía, INQUIMAE, Departamento de  
Química Inorgánica, Analítica y Química Física*

Trabajo de Tesis presentado para optar por el título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

**3 7 5 9**

2004

***a mis padres***

## ***Abstract***

Gaseous pollutants, particularly CO, NO, NO<sub>2</sub>, y O<sub>3</sub>, and atmospheric particulates were monitored through extended periods in different points of the Ciudad Autónoma de Buenos Aires and the Área Metropolitana de Buenos Aires. This is the first systematic study performed in the area using automatic monitoring and including the design and improvement of equipment, techniques and software. Data obtained during six years in sites with complementary characteristics were analyzed and compared. Hourly and monthly averages of selected chemical parameters were correlated with meteorological data in order to establish seasonal tendencies and test their yearly repetitivity. Results were analyzed by means of statistical and dispersion models. Studies on the characterization of particulate matter through optical, atomic force and electronic scanning microscopies, surface spectroscopies and ion chromatography were initiated, obtaining information about particle morphology, size distribution and chemical composition. Results show that the main source of CO, NO<sub>x</sub> and particles are motor vehicles. The O<sub>3</sub> concentration is generally low and is determined by the mixing of primary emissions containing NO with clean air masses. Correlations between gaseous and particulate pollutants were established. Photochemical activity was monitored in green areas free of traffic, obtaining a direct relationship between measured overall solar radiation and NO<sub>2</sub> photolysis rates in summer. The summarized results constitute a diagnostic on the quality of the atmosphere in Buenos Aires and may be used with forecasting purposes.

***Keywords:*** Urban air pollution; primary pollution; atmospheric particles; carbon monoxide; nitrogen monoxide; secondary pollution; nitrogen dioxide; ozone; oxidizing capacity; photoequilibrium; street canyon; photochemical smog.





**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**  
**Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física**

***Monitoring and analysis of atmospheric pollution  
in Buenos Aires City***

por *Horacio Alejandro Bogo*

Director de Tesis: *Enrique San Román*  
Lugar de Trabajo: *Instituto de Química Física de los Materiales, Medio  
Ambiente y Energía, INQUIMAE, Departamento de  
Química Inorgánica, Analítica y Química Física*

Trabajo de Tesis presentado para optar por el título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

2004

## ***Agradecimientos***

*El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAyQF) e Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). El mismo fue posible gracias al aporte económico de la Universidad de Buenos Aires (UBA), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) y Johnson-Matthey Argentina. La colaboración de las siguientes instituciones y personas permitió realizar las mediciones en los diferentes sitios: Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (AIDIS), Arq. Carlos Bolsinger; Facultad de Agronomía (UBA), Ing. Arg. German Roitman; Facultad de Farmacia y Bioquímica (UBA), Dr. Luis E. Díaz; Secretaría de Salud Pública de la Municipalidad de Vicente López, Dr. Lucio de Oto; Secretaría de Transportes de la Nación, Ing. Héctor Collado; Servicio Meteorológico Nacional, Fuerza Aérea Argentina, Prof. Eduardo Piacentini.*

*Quiero agradecer especialmente al Dr. Enrique San Román por darme la oportunidad de hacer la carrera de doctorado bajo su dirección, por su empuje y por brindarme permanentemente nuevas posibilidades e ideas. Al Dr. Roberto Fernández Prini por brindarme un espacio de crecimiento profesional y para el desarrollo de esta Tesis. Al Dr. Martín Negri por los trabajos desarrollados en equipo, por los espacios de discusión, y su compañerismo. Al Dr. Pedro Aramendia, al Dr. Ernesto J. Calvo y al Dr. Gabriel Gordillo por haberme alentado y apoyado en este trabajo.*

*Al Ing. Dario Gómez, y los Dres. Silvia Reich y Andrés J. Kreiner por las discusiones fructíferas y trabajos en conjunto. A la Comisión Nacional de Energía Atómica por brindar sus facilidades para los estudios con técnica PLXE en los laboratorios Tandar. A Marcelo Otero, Pablo Castro, Ernesto Vago, Florencia Garay, E. Satander Irarragorri y Mabel Ozafrán por su colaboración. Al Centro de Investigación Industrial, Fundación para el Desarrollo Tecnológico, Organización Techint por brindar sus facilidades para los estudios con técnicas SEM.*

*A mis amigos por acompañarme con su afecto en estos años.*

*A todos los que no nombro pero que con su aporte hicieron posible la concreción de esta Tesis.*

*H. A. B.*

## **Resumen**

En este trabajo se monitorearon gases contaminantes, particularmente CO, NO, NO<sub>2</sub>, y O<sub>3</sub>, y material particulado por periodos prolongados en distintos puntos de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y algunos puntos del AMBA. Éste es el primer estudio sistemático realizado en la zona usando monitores automáticos e incluyendo diseño y modificación de equipamiento, técnicas y software. Los datos recogidos durante seis años en extensos periodos de monitoreo en sitios de características complementarias, representativos de situaciones típicas de la región, fueron analizados en forma comparativa. Se consideraron los promedios horarios y mensuales de los parámetros químicos de interés y se correlacionaron con variables meteorológicas, tratando de establecer tendencias estacionales y de verificar su repetitividad anual. Se analizaron las mediciones realizadas mediante modelos estadísticos y de dispersión. Se comenzó un estudio de caracterización de material particulado mediante microscopias óptica, de fuerza atómica y de barrido electrónico, espectroscopías de superficie y cromatografía iónica, obteniéndose información sobre la morfología de las partículas su distribución de tamaños y su composición. Los resultados indican que la principal fuente de CO, NO<sub>x</sub> y partículas es el tránsito vehicular. La concentración de O<sub>3</sub> es generalmente baja, como resultado de la mezcla de emisiones primarias conteniendo NO con masas de aire limpio. Se establecieron correlaciones entre contaminantes gaseosos y material particulado. Se evaluó la actividad fotoquímica en espacios sin tránsito (área verde), hallándose una relación directa entre la radiación solar total medida y la velocidad de fotólisis de NO<sub>2</sub> en verano. Los resultados obtenidos poseen validez como diagnóstico de la situación de la atmósfera de Buenos Aires y pueden usarse con fines predictivos.

**Palabras clave:** contaminación atmosférica urbana; contaminación primaria; material particulado; monóxido de carbono; monóxido de nitrógeno; contaminación secundaria; dióxido de nitrógeno; ozono; capacidad oxidante; fotoequilibrio; *street canyon*; *smog* fotoquímico.

***Este trabajo ha dado origen a las siguientes publicaciones:***

***- Revistas de circulación internacional con referato***

Bogo H., Negri R.M. and San Román E., 1999. Continuous measurement of gaseous pollutants in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment* 33, 2587-2598.

Bogo H., Gómez D.R., Reich S.L., Negri R.M., San Román E., 2001. Traffic pollution in a downtown site of Buenos Aires City. *Atmospheric Environment* 35, 1717-1727.

Bogo H., Otero M., Castro P., Ozafrán M.J., Kreiner A., Calvo E.J., Negri R.M., 2003. Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires City. *Atmospheric Environment* 37, 1135-1147.

***- Informes técnicos, artículos de divulgación***

Bogo H., Gordillo G., Aramendía P., San Román E., Fernández Prini R.F. Campaña de monitoreo atmosférico urbano. INQUIMAE/AIDIS. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* Núm. 27, Pág. 24-26, Agosto 1996.

Bogo H., Negri M., San Román E., Fernández Prini R. F. Medición de contaminantes gaseosos en la Ciudad de Buenos Aires realizada mediante una estación automática. Campaña INQUIMAE –AIDIS. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* Núm. 31, Pág. 28-31, Abril 1997.

Fernández Prini R. F., San Román E., Aramendía P., Gordillo G., Negri M., Bogó H. Medición de contaminantes atmosféricos en la Ciudad de Buenos Aires. *Apuntes Serie Transportes, Foro Permanente de Transporte, Centro para la Gestión Urbana, Defensoría del Pueblo de la Ciudad de Buenos Aires*, Núm. 3, Pág. 53-58, 12 de Nov. 1997.

Gidhagen L., San Román E., Gómez D., Von Baer D., Ferm M. “The air quality situation in the Gran Buenos Aires area. A diagnostic study including recommendations on future air quality monitoring” y “The air quality situation in Campana and Zárate, Argentina. A diagnostic study including recommendations on future air quality monitoring”. World Bank project ARG 96/019/B/01/99 Pollution Management Project. Final report Nov. 1997.

Camilloni I., Barros V., San Román E. y Bogo H. Análisis ambiental de la componente atmosférica del área metropolitana de Buenos Aires. Informe elaborado para el Instituto Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo. Feb. 1998.

Bogo H., San Román E. Trabajos de monitoreo atmosférico en el partido de Vicente López. Informes elaborado para la Secretaria de Salud Pública de la Municipalidad de Vicente López, Diciembre 2000, Primavera - Verano - Otoño 2000-2001 (Puente Saavedra y Av. Panamericana) e Invierno 2001 (Puente Saavedra).

Bogo H. et al., Capítulo: "La contaminación del Aire". En Borthagaray J. M., Fernández Prini R., Igarzábal de Nistral M. A., San Román E., Tudino M. Diagnóstico Ambiental del Area Metropolitana de Buenos Aires. Libro editado por Ediciones de la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo. UBA. 2001.

Bogo H. Campaña de monitoreo de material particulado y monóxido de carbono en un sitio de la ciudad de Buenos Aires, publicado en el libro SETAC LA 2002, perteneciente a la IV Reunión Anual de SETAC Latinoamericana 22-25 Octubre de 2001.

Bogo H., San Román E. Aportes hacia el diagnóstico de la calidad de aire en la Ciudad de Buenos Aires. Trabajo editado en forma de CD en el III Congreso Interamericano de Qualidade do Ar, Porto Alegre, Brasil, AIDIS 2003.

#### ***- Congresos y seminarios***

Se presentaron 21 trabajos en forma de póster o exposiciones orales en la temática de esta Tesis en diferentes congresos y seminarios nacionales e internacionales.

## ***Índice***

|                                                                          |      |
|--------------------------------------------------------------------------|------|
| Índice de figuras -----                                                  | x    |
| Índice de tablas -----                                                   | xv   |
| Glosario -----                                                           | xvi  |
| Estándares de calidad de aire -----                                      | xvii |
| <br>1 Introducción                                                       |      |
| 1.1 Descripción del problema -----                                       | 2    |
| 1.2 Meteorología, estratificación térmica -----                          | 9    |
| 1.3 Química troposférica -----                                           | 13   |
| <br>2 Ciudad universitaria                                               |      |
| 2.1 Introducción -----                                                   | 21   |
| 2.2 Primeras mediciones -----                                            | 22   |
| 2.3 Ozono y actividad fotoquímica -----                                  | 24   |
| 2.4 Conclusiones -----                                                   | 26   |
| <br>3 Avenida Belgrano                                                   |      |
| 3.1 Introducción -----                                                   | 28   |
| 3.2 Monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno -----                      | 29   |
| 3.2.1 Descripción de los perfiles horarios -----                         | 29   |
| 3.2.2 Correlación CO vs. NO <sub>x</sub> -----                           | 33   |
| 3.2.3 Variabilidad estacional -----                                      | 35   |
| 3.2.4 Comparación con los valores registrados en la Ciudad Universitaria | 37   |
| 3.2 Modelo estadístico -----                                             | 38   |
| 3.3 ¿Correlación instantánea? -----                                      | 41   |
| 3.4 Ozono y óxidos de nitrógeno -----                                    | 44   |

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5 Conclusiones -----                                                       | 45  |
| 4 Modelo para tendencias promedio ( <i>street canyon</i> )                   |     |
| 4.1 Introducción -----                                                       | 48  |
| 4.2 Datos experimentales y datos de entrada -----                            | 50  |
| 4.3 Análisis preliminar -----                                                | 52  |
| 4.4 Aplicación del modelo de cañón urbano, obtención de tendencias promedio  | 55  |
| 4.5 Caracterización de las fuentes de emisión -----                          | 58  |
| 4.6 Resultados -----                                                         | 60  |
| 4.7 Conclusiones -----                                                       | 67  |
| 5 Parque de Facultad de Agronomía                                            |     |
| 5.1 Introducción -----                                                       | 70  |
| 5.2 Contaminación primaria y comparación con Av. Belgrano -----              | 71  |
| 5.3 Contaminación secundaria y producción fotoquímica de ozono -----         | 74  |
| 5.3.1 Fotoequilibrio de formación de O <sub>3</sub> -----                    | 77  |
| 5.3.2. Cálculo de J <sub>NO2</sub> -----                                     | 79  |
| 5.3.3 Regímenes de producción y consumo de ozono -----                       | 83  |
| 5.3.4 Estudio durante el mes de máxima irradiación -----                     | 85  |
| 5.3.5 Dinámica de la generación de ozono y alejamiento del fotoequilibrio    | 88  |
| 5.4 Conclusiones -----                                                       | 92  |
| 6 Calle Junín                                                                |     |
| 6.1 Introducción -----                                                       | 96  |
| 6.2 Monóxido de carbono y densidad horaria vehicular -----                   | 98  |
| 6.3 Material particulado y monóxido de carbono -----                         | 99  |
| 6.4 Distribución de frecuencias de material particulado -----                | 103 |
| 6.5 Relación entre los niveles de PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub> ----- | 108 |
| 6.6 Iones y metales pesados -----                                            | 110 |
| 6.7 Análisis microscópico del material particulado -----                     | 112 |
| 6.7.1 Microscopía óptica -----                                               | 112 |

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.7.2 Morfología y composición de partículas -----                        | 113 |
| 6.8 Conclusiones -----                                                    | 117 |
| <br>7 Puente Saavedra                                                     |     |
| 7.1 Introducción -----                                                    | 122 |
| 7.2 Descripción simplificada -----                                        | 123 |
| 7.3 Conclusiones -----                                                    | 128 |
| <br>8 Discusión y conclusiones finales -----                              | 130 |
| <br>Apéndices: Equipos, metodología y técnicas                            |     |
| I Analizador de ozono-----                                                | 137 |
| II Analizador de monóxido de carbono -----                                | 140 |
| III Analizador de óxidos de nitrógeno -----                               | 142 |
| IV Calibraciones de los medidores de gases -----                          | 145 |
| IV.1 Calibración del analizador de monóxido de carbono -----              | 145 |
| IV.2 Calibración del analizador de ozono -----                            | 147 |
| IV.3 Calibración del analizador de óxidos de nitrógeno -----              | 150 |
| V Software de adquisición, control y validación de datos -----            | 154 |
| VI Análisis de material particulado-----                                  | 157 |
| VI.1 Muestreo -----                                                       | 157 |
| VI.2 Acondicionamiento de filtros y protocolo de pesada -----             | 157 |
| VI.3 Cromatografía iónica-----                                            | 159 |
| VI.4 Microscopías -----                                                   | 159 |
| VI.5 Espectroscopia de emisión de rayos-X inducidos por partículas (PIXE) | 161 |
| <br>Bibliografía -----                                                    | 163 |



## ***Índice de Figuras***

|                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1.1: Esquema de las reacciones de propagación y remoción de radicales -----                                                                                                                                                              | 18 |
| Fig. 2.1a: Mapa de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, indicando la ubicación de la Ciudad Universitaria -----                                                                                                                                | 22 |
| Fig. 2.1b: Mapa en el cual se puede observar la ubicación de la Ciudad Universitaria y del lugar de medida -----                                                                                                                              | 23 |
| Fig. 2.2: Concentración de O <sub>3</sub> , CO, NO y NO <sub>2</sub> representada como promedios horarios, dirección y velocidad del viento, medidos en la Ciudad Universitaria el viernes 20 de Octubre de 1995 -----                        | 25 |
| Fig. 3.1a: Mapa de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, indicando la ubicación del lugar de medida en Av. Belgrano y la Estación Meteorológica de Villa Ortúzar                                                                                | 28 |
| Fig. 3.1b: Zona de medida en la Av. Belgrano, indicado el sitio de monitoreo -----                                                                                                                                                            | 29 |
| Fig. 3.2a: Concentraciones de O <sub>3</sub> , CO, NO y NO <sub>2</sub> medidas en la Av. Belgrano como promedios horarios para un fin de semana con brisa moderada, velocidad promedio de viento 7 Km/h (Domingo 21 de Julio de 1996) -----  | 30 |
| Fig. 3.2b: Concentraciones de O <sub>3</sub> , CO, NO y NO <sub>2</sub> medidas en la Av. Belgrano como promedios horarios para un día laborable con brisa moderada, velocidad promedio de viento 9 Km/h (Viernes 5 de Julio de 1996) -----   | 31 |
| Fig. 3.2c: Concentraciones de O <sub>3</sub> , CO, NO y NO <sub>2</sub> medidas en la Av. Belgrano como promedios horarios para un día laborable, con viento en calma, velocidad promedio de viento 2 Km/h (Jueves 18 de Julio de 1996) ----- | 32 |
| Fig. 3.3: Densidad de tránsito, concentración de CO y velocidad del viento durante el 23 de Septiembre de 1996 -----                                                                                                                          | 33 |
| Fig. 3.4: Concentraciones de NO <sub>x</sub> vs. concentraciones de CO para Julio de 1996 ---                                                                                                                                                 | 34 |
| Fig. 3.5: Valores promedio mensuales de concentración de CO medidos en la Av. Belgrano entre Julio 1996 y Junio 1997 y promedios mensuales de velocidad de viento válidos para el período 1981 – 1990 (medidos en Villa Ortúzar) -----        | 37 |
| Fig. 3.6a: Curvas de ajuste de la concentración de CO para días laborables de categoría II, usando funciones gaussianas -----                                                                                                                 | 40 |
| Fig. 3.6b: Curvas de ajuste de la concentración de CO para días laborables de categoría III, usando funciones gaussianas -----                                                                                                                | 40 |

|                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 3.7: Registro de CO normalizado, para el 18 de Julio de 1996 -----                                                                                                                              | 42 |
| Fig. 3.8: Transformada de Fourier de la señal mostrada en la Fig. 3.7 -----                                                                                                                          | 43 |
| Fig. 3.9: Mapa de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires mostrando la localización de tubos pasivos. Las medidas fueron efectuadas como promedios mensuales desde Mayo a Junio de 1994 -----             | 44 |
| Fig. 4.1: Detalle del Sitio de medida en la Av. Belgrano-----                                                                                                                                        | 50 |
| Fig. 4.2: Concentración de CO vs. concentración de NO <sub>x</sub> representando el conjunto completo de datos usados para el modelo -----                                                           | 53 |
| Fig. 4.3: Distribución de frecuencias de CO clasificadas según dirección del viento-----                                                                                                             | 54 |
| Fig. 4.4: Esquema de <i>street canyon</i> -----                                                                                                                                                      | 57 |
| Fig. 4.5: Recta de ajuste para el parámetro <i>k</i> a través de medidas de la concentración de CO y densidad de tránsito correspondientes al 23 de Septiembre de 1996 -----                         | 62 |
| Fig. 4.6: Error relativo según la ecuación [4.10] -----                                                                                                                                              | 63 |
| Fig. 4.7: Distribución de frecuencias del módulo del error relativo, entre concentraciones de CO como promedio de 8 horas, calculadas y experimentales ----                                          | 64 |
| Fig. 4.8: Promedios de concentraciones de CO medidas y modeladas para días laborables -----                                                                                                          | 65 |
| Fig. 4.9: Concentraciones horarias de CO, medidas vs. calculadas bajo condiciones de viento perpendicular a la Av. Belgrano -----                                                                    | 66 |
| Fig. 5.1: Mapa de la zona de la Facultad de Agronomía indicando la ubicación de la estación de monitoreo -----                                                                                       | 70 |
| Fig. 5.2a: Promedios mensuales de NO <sub>x</sub> vs. CO para la Facultad de Agronomía entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998 y para la Av. Belgrano entre Julio de 1996 y Junio de 1997 ----- | 71 |
| Fig. 5.2b: Promedios horarios de NO <sub>x</sub> vs. CO indicando al mismo tiempo la dirección y la velocidad del viento en la Facultad de Agronomía entre el 29 y el 31 de Enero 1998 -----         | 72 |
| Fig. 5.3a: Promedios mensuales de CO y NO <sub>x</sub> medidos en la Facultad de Agronomía entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998 -----                                                        | 73 |
| Fig. 5.3b: Promedios mensuales de CO y NO <sub>x</sub> medidos en la Av. Belgrano entre Julio de 1996 y Junio de 1997 -----                                                                          | 73 |

|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 5.4: Evolución de la concentración promedio horaria de $\text{NO}_x$ -----                                                                                           | 74  |
| Fig. 5.5: Concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno y radiación solar para el 31 de Diciembre de 1998 -----                                                          | 75  |
| Fig. 5.6: Concentraciones promedio horarias de $\text{NO}$ vs. $\text{O}_3$ del 29 al 30 de Noviembre de 1997 en la Facultad de Agronomía -----                           | 76  |
| Fig. 5.7: Concentraciones promedio mensuales de $\text{O}_3$ , $\text{NO}$ y $\text{NO}_2$ entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998 en la Facultad de Agronomía ----- | 76  |
| Fig. 5.8: Sección eficaz de absorción de $\text{NO}_2$ a 298K -----                                                                                                       | 79  |
| Fig. 5.9: Rendimiento cuántico de disociación de $\text{NO}_2$ 298K -----                                                                                                 | 80  |
| Fig. 5.10: Espectro calculado para el día 31 de Enero en el predio de Agronomía ---                                                                                       | 81  |
| Fig. 5.11: Diagrama para la oxidación de metano -----                                                                                                                     | 85  |
| Fig. 5.12: Capacidad oxidante ( $[\text{OX}]=[\text{NO}_2]+[\text{O}_3]$ ) vs. $\text{O}_3$ , con la correspondiente recta de ajuste -----                                | 86  |
| Fig. 5.13: $\text{NO}_x$ vs. $\text{NO}_2$ , con la correspondiente recta de ajuste -----                                                                                 | 86  |
| Fig. 5.14: Cálculo de $\zeta$ para el mes de Enero -----                                                                                                                  | 87  |
| Fig. 5.15: Irradiación solar global durante todo el año como promedios horarios a través de los diferentes trimestres del año, medida en la Facultad de Agronomía ----    | 89  |
| Fig. 5.16: $\text{O}_3$ , como promedios horarios a través de los diferentes trimestres del año, medido en la Facultad de Agronomía -----                                 | 89  |
| Fig. 5.17: Producto de la irradiancia por la relación $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ vs. $[\text{O}_3]$ registrada para el mes de Enero -----                                | 92  |
| Fig. 6.1: Mapa de la zona de la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                                                                                   | 97  |
| Fig. 6.2: Concentración promedio horaria de $\text{CO}$ y densidad del tránsito para el 7 de Julio de 1999 -----                                                          | 98  |
| Fig. 6.3a: $\text{PM}_{2.5}$ vs. $\text{CO}$ para el período otoño – invierno de 1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                | 100 |
| Fig. 6.3b: $\text{PM}_{10}$ vs. $\text{CO}$ para el período otoño – invierno de 1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                 | 101 |
| Fig. 6.3c: $\text{PM}_{2.5}$ vs. $\text{CO}$ para el período verano de 1998-1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                     | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 6.3d: PM10 vs. CO para el período verano de 1998-1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                                                                                                         | 102 |
| Fig. 6.4: Promedios mensuales de PM2.5 y CO medidos en la Facultad de Farmacia y Bioquímica en 1999 -----                                                                                                                               | 103 |
| Fig. 6.5a: Gráfico de frecuencias y de frecuencias acumuladas en escala de probabilidades de material particulado para PM10, otoño – invierno de 1999, medidas en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                            | 106 |
| Fig. 6.5b: Gráfico de frecuencias y de frecuencia acumuladas en escala de probabilidades de material particulado para PM10, verano de 1998-1999, medidas en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                  | 106 |
| Fig. 6.5c: Gráfico de frecuencias y de frecuencias acumuladas en escala de probabilidades de material particulado para PM2.5, otoño – invierno de 1999, medidas en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                           | 106 |
| Fig. 6.5d: Gráfico de frecuencias y de frecuencias acumuladas en escala de probabilidades de material particulado para PM2.5, verano de 1998-1999, medidas en la Facultad de Farmacia y Bioquímica -----                                | 106 |
| Fig. 6.6a: Distribución de áreas entre 3 y 1200 $\mu\text{m}^2$ (diámetros entre 2 y 40 $\mu\text{m}$ ) ---                                                                                                                             | 113 |
| Fig. 6.6b: Detalle para partículas con área menor que 50 $\mu\text{m}^2$ (diámetros menores que 8 $\mu\text{m}$ ) -----                                                                                                                 | 113 |
| Fig. 6.7: Imagen obtenida por SEM, detector de electrones secundarios, de material particulado recolectado sobre filtro <i>nucleopore</i> de 0.2 $\mu\text{m}$ -----                                                                    | 114 |
| Fig. 6.8: Imagen obtenida por SEM -----                                                                                                                                                                                                 | 114 |
| Fig. 6.9: Histograma de tamaño de partículas ultra finas en el intervalo 100 – 300 nm, obtenidos por observación a través de técnicas AFM de material particulado recolectado sobre filtro <i>nucleopore</i> de 0.2 $\mu\text{m}$ ----- | 115 |
| Fig. 6.10: Imagen obtenida por AFM, mostrando la morfología esférica de partículas ultrafinas, de material particulado recolectado sobre filtro <i>nucleopore</i> de 0.2 $\mu\text{m}$ -----                                            | 116 |
| Fig. 6.11: Imagen obtenida por SEM, detector de electrones retrodispersados, de material particulado recolectado sobre filtro de fibra de vidrio -----                                                                                  | 117 |

|                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 7.1: Mapa de la zona de Puente Saavedra, indicando con una flecha el lugar de medida -----                                                                                                                                  | 122 |
| Fig. 7.2: Densidad de tránsito horaria correspondiente a cada día de la semana en la Av. Maipú -----                                                                                                                             | 124 |
| Fig. 7.3: Velocidades de viento según las direcciones perpendicular y paralela a la Av. Maipú, para el período desde el 9 de Enero de 2001 al 23 de Enero de 2001 ----                                                           | 125 |
| Fig. 7.4a: Concentración promedio horario de CO vs. densidad de tránsito total por unidad de velocidad de viento, según la dirección del viento desde el río, para velocidad del viento mayor o igual a 3 Km/h -----             | 126 |
| Fig. 7.4b: Concentración promedio horario de CO vs. densidad de tránsito total por unidad de velocidad de viento, según la dirección del viento hacia el río, para velocidad del viento mayor o igual a 3 Km/h -----             | 126 |
| Fig. 7.4c: Concentración promedio horario de CO vs. densidad de tránsito total por unidad de velocidad de viento, según la dirección del viento desde la Capital Federal, para velocidad del viento mayor o igual a 3 Km/h ----- | 127 |
| Fig. 7.4d: Concentración promedio horario de CO vs. densidad de tránsito total por unidad de velocidad de viento, según la dirección del viento hacia la Capital Federal, para velocidad del viento mayor o igual a 3 Km/h ----- | 127 |
| Fig. I.1: Esquema del equipo analizador de O <sub>3</sub> -----                                                                                                                                                                  | 138 |
| Fig. II.1: Esquema del equipo analizador de CO -----                                                                                                                                                                             | 140 |
| Fig. III.1: Esquema del equipo analizador de NO <sub>x</sub> -----                                                                                                                                                               | 143 |
| Fig. IV.1: Esquema de calibración del analizador de CO -----                                                                                                                                                                     | 145 |
| Fig. IV.2: Registro de la secuencia de calibración del equipo analizador de CO ----                                                                                                                                              | 146 |
| Fig. IV.3: Esquema de calibración del analizador de O <sub>3</sub> -----                                                                                                                                                         | 147 |
| Fig. IV.4: Detalle de la celda biamperométrica -----                                                                                                                                                                             | 148 |
| Fig. IV.5: Esquema de calibración del analizador de NO <sub>x</sub> -----                                                                                                                                                        | 150 |
| Fig. IV.6: Registro de la secuencia de calibración del equipo analizador de NO <sub>x</sub> ----                                                                                                                                 | 151 |
| Fig. V.1: Esquema de comunicación de los analizadores -----                                                                                                                                                                      | 153 |

## ***Índice de Tablas***

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1.1 Clases de estabilidad atmosféricas según Pasquill -----                                                              | 12  |
| Tabla 2.1 Concentraciones promedio mensuales medidas en la Ciudad Universitaria                                                | 24  |
| Tabla 3.1 Promedios mensuales de concentración de gases en la Avenida Belgrano -                                               | 35  |
| Tabla 3.2 Valores de concentración promedio de CO, promedio de velocidad de viento y número de días, para cada categoría ----- | 39  |
| Tabla 3.3 Valores de los parámetros de ajuste según la ecuación [3.1] y número de días, para cada categoría -----              | 41  |
| Tabla 4.1 Condiciones meteorológicas -----                                                                                     | 51  |
| Tabla 4.2 Dimensiones de la avenida y localización del receptor -----                                                          | 51  |
| Tabla 4.3 Emisiones de área para fuentes domésticas -----                                                                      | 59  |
| Tabla 4.4 Factores de emisión de vehículos -----                                                                               | 60  |
| Tabla 5.1 $\zeta$ y concentraciones típicas medidas en la Facultad de Agronomía -----                                          | 88  |
| Tabla 5.2 Valores de los parámetros de ajuste según la ecuación [5.12] para cada trimestre -----                               | 90  |
| Tabla 6.1 Material particulado en la Ciudad de Buenos Aires -----                                                              | 104 |
| Tabla 6.2 Material particulado en otras ciudades -----                                                                         | 104 |
| Tabla 6.3 Comparación entre Buenos Aires, São Paulo y Santiago de Chile -----                                                  | 109 |
| Tabla 6.4 Aniones y cationes en PM10 -----                                                                                     | 111 |
| Tabla 7.1 Tránsito en Av. Maipú -----                                                                                          | 124 |

## ***Glosario***

**AFM** Atomic Force Microscopy (microscopía de fuerza atómica)  
**AIDIS** Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente  
**AMBA** Área metropolitana de Buenos Aires  
**BSE** *BackScatter Electron detector* (detector de electrones retro-dispersados)  
**CEPIS** Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente  
**EDS** *Energy-Dispersive Spectrometry* (espectrometría por dispersión de energía)  
**EDX** *Energy Dispersive X-Ray detector* (detector de rayos-X por dispersión de energía)  
**IUPAC** *International Union of Pure and Applied Chemistry*  
**NMHC** *Non-Methane Hydrocarbon Compounds* (hidrocarburos distintos de metano)  
**OPS** Organización Panamericana de la Salud  
**PAN** Nitrato de Peroxiacetilo  
**PIXE** *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry* (espectroscopia de emisión de rayos-X inducidos por partículas)  
**PM** *Particulate Matter* (material particulado)  
**PM10** Material Particulado de diámetro aerodinámico menor que 10 µm  
**PM2.5** Material Particulado de diámetro aerodinámico menor que 2,5 µm  
**ppb (ppbV)** parte por billón, en volumen  
**ppm (ppmV)** parte por millón, en volumen  
**ROG** *Reactive Organic Gases* (gases orgánicos reactivos)  
**SE** *Secondary Electron Detector* (detector de electrones secundarios)  
**SEM** *Scanning Electron Microscopy* (microscopia electrónica de barrido)  
**SMN** Servicio Meteorológico Nacional  
**SMOG** *smoke* (humo) + *fog* (niebla)  
**TEM** *Transmission Electron Microscopy* (microscopia electrónica de transmisión)  
**TSP** *Total Suspended Particles* (material particulado total)  
**US-EPA** *United States - Environmental Protection Agency*  
**UV** Ultravioleta  
**VOC** *Volatile Organic Compounds* (compuestos orgánicos volátiles)  
**WHO (OMS)** *World Health Organization* (Organización Mundial de la Salud)  
**XRF** *X-Ray Fluorescence* (fluorescencia de rayos-X)

### *Estándares de calidad de aire*

| Contami-<br>nante                                    | Promedio<br>sobre | Nación<br>Ley 20284<br>1973 | CBA <sup>(a)</sup><br>Ord. 39025<br>1985 | PBA <sup>(b)</sup><br>Dec. 3395<br>1996 | CBA <sup>(a)</sup><br>Ley 1356<br>2004 | NAAQS <sup>(c)</sup> | OMS <sup>(d)</sup><br>(valores<br>guía) | Unidades           |
|------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| SO <sub>2</sub>                                      | 10 min            | 2620                        | 500                                      | 1310                                    | 1300                                   | 1310                 | 500                                     | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 20 min            |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 1 h               |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 3 hs              |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 8 hs              | 780                         | 80                                       | 370                                     | 365                                    | 370                  | 125                                     |                    |
|                                                      | 24 hs             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 1 mes             | 80                          | 80                                       | 80                                      | 80                                     | 50                   |                                         |                    |
|                                                      | 1 año             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| CO                                                   | 15 min            | 57.3                        | 15                                       | 40.1                                    | 40                                     | 40.1                 | 100                                     | mg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 20 min            |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 30 min            |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 1 h               |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 8 h               |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 24 h              |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 3                 |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| NO <sub>x</sub> <sup>(e)</sup><br>(NO <sub>2</sub> ) | 20 min            | 847                         | 400                                      | 376                                     | (100)                                  | (100)                | (200)                                   | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 1 h               |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 24 hs             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 1 año             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| O <sub>3</sub>                                       | 20 min            | 200                         | 100                                      | 235                                     | 235                                    | 235                  | 120                                     | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 1 h               |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 8 hs              |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 24 hs             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| TSP                                                  | 20 min            | 150                         | 500                                      |                                         |                                        |                      |                                         | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 24 hs             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 1 mes             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| PM10                                                 | 24 hs             |                             |                                          | 150                                     | 150                                    | 150                  |                                         | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 1 año             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| PM2.5                                                | 24 hs             |                             |                                          |                                         | 65                                     | 65                   |                                         | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 1 año             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
| PS <sup>(f)</sup>                                    | 1 mes             | 1,0                         | 1,0                                      | 1,0                                     |                                        |                      |                                         | mg/cm <sup>2</sup> |
| Pb                                                   | 20 min            |                             | 10                                       | 1,5                                     | 1,5                                    | 1,5                  |                                         | µg/m <sup>3</sup>  |
|                                                      | 24 hs             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 3 meses           |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 4 meses           |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      | 1 año             |                             |                                          |                                         |                                        |                      |                                         |                    |
|                                                      |                   |                             |                                          |                                         |                                        |                      | 0,5                                     |                    |

<sup>(a)</sup> Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

<sup>(b)</sup> Provincia de Buenos Aires.

<sup>(c)</sup> *National Ambient Air Quality standards* (Environmental Protection Agency, USA).

<sup>(d)</sup> Organización Mundial de la Salud.

<sup>(e)</sup> La normativa Argentina ha fijado estándares del aire para la mezcla de monóxido y dióxido de nitrógeno. Sin embargo las normas internacionales reconocen que el compuesto perjudicial para la salud humana es el dióxido de nitrógeno. Ello ha sido registrado por la reciente ley de calidad de aire de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

<sup>(f)</sup> Partículas sedimentables depositadas durante el período indicado.

Fuente: Borthagaray et al., 2001; Gómez et al., 2001; Ley 1356, Legislatura de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2004.



# *Capítulo 1*

## *Introducción*

### ***1.1 Descripción del problema***

La contaminación antropogénica es debida a la liberación de materia o energía cuyos efectos son, directa o indirectamente, adversos para el mismo hombre o para el medio ambiente.

El número de agentes potencialmente contaminantes es grande y está en continuo aumento debido al desarrollo tecnológico que conlleva a la producción de nuevos compuestos y materiales. Estos contaminantes incluyen sólidos, líquidos y gases, además de formas de energía tales como radiaciones, calor y ruido.

Los residuos producidos por el hombre se descargan al medio ambiente hacia los tres medios: aire, agua y suelo. Se producen perjuicios al entorno cuando los vertidos se hacen sin ningún tratamiento o con un tratamiento limitado e insuficiente, superándose la capacidad de asimilación de los sistemas naturales. Por lo tanto, debe distinguirse entre residuos y contaminantes. Los primeros no pueden denominarse contaminantes hasta que su liberación origine efectos nocivos sobre el medio. Si bien es posible separar el medio ambiente en sus tres segmentos, estos no son compartimentos estancos y existe una interrelación tanto espacial como temporal entre los mismos. Esto se da, por ejemplo, en casos como la lluvia ácida, la formación de aerosoles de origen marino, la suspensión de material particulado por el viento, el intercambio gaseoso con la fase líquida, etc. Estas relaciones entre los distintos segmentos y de éstos con la biosfera plantean aspectos de sumo interés, en especial para las Ciencias Exactas y Naturales.

En lo referente al tema de esta Tesis, éste se circunscribe esencialmente a uno de estos segmentos, el aire, en el cual nos encontramos inmersos como seres vivos. Siendo éste nuestro medio natural no somos conscientes permanentemente de su presencia y por lo tanto de su importancia. Nos percatamos de ella cuando se producen alteraciones que nos impactan directamente, por ejemplo a través de la piel, los ojos, los pulmones, etc., o tomamos conciencia de estas manifestaciones por su accionar en personas especialmente sensibles, como son, por ejemplo, los niños, los ancianos, los asmáticos, los que sufren insuficiencia cardiorrespiratoria, etc. Pueden también observarse alteraciones en el medio a través de su efecto en los materiales, en la degradación de espacios verdes, en la restricción de visibilidad, etc.

Según la Organización Mundial de la Salud, "La contaminación atmosférica es el mayor problema de salud medioambiental, afectando tanto a países desarrollados

como en desarrollo, en todo el mundo. El aumento en las cantidades de gases y partículas que son emitidas a la atmósfera a escala global resulta en un deterioro de la salud humana y el medio ambiente. Éste es el deterioro de los recursos, necesarios para el desarrollo sustentable del planeta, a largo plazo " (WHO, 2000).

El daño o perjuicio que la contaminación produce sobre los organismos es de distintos tipos: existe un daño agudo producido por exposiciones cortas a elevadas concentraciones del contaminante; la respuesta del receptor es generalmente instantánea y el daño suele ser evidente y permanente; la contaminación aguda se circunscribe a áreas limitadas alrededor de zonas industriales o urbanas con un tratamiento deficiente, por ejemplo de sus aguas residuales; puede producirse también por causas accidentales (por ejemplo, por la ruptura o existencia de fisuras en depósitos industriales que contienen productos químicos, por incidentes producidos en el transporte de sustancias, por incendios, etc.). Existe también un daño crónico, que resulta de exposiciones prolongadas a dosis más bajas del contaminante. Las respuestas al daño son difíciles de identificar, sobre todo en las etapas tempranas, siendo complejo establecer relaciones de causa-efecto y pueden consistir por ejemplo en pérdidas de productividad vegetal o cambios en las pautas de comportamiento, capacidad de reproducción u otros aspectos fisiológicos de los seres vivos. En el ser humano, la contaminación atmosférica es responsable potencial de daño pulmonar o cardíaco, cáncer, etc.

Para evaluar el riesgo de contraer cáncer, corrientemente los toxicólogos suponen que no existe una exposición segura por más baja que ésta sea, lo que implica que un incremento de la exposición resulta en un incremento en el riesgo, suponiendo que la relación entre dosis y respuesta es lineal a bajas dosis. Contrariamente, bajas dosis de contaminantes pueden ser beneficiosas, en tanto promuevan mecanismos de compensación o reparación que resultarían efectivos (inhibitorios) a altas dosis. En las últimas guías sugeridas por la US-EPA no se insiste en la linealidad o no a bajas dosis, de tal forma que las relaciones dosis-respuesta y su comportamiento a bajas dosis son un capítulo aún en discusión (Renner, 2004).

La Ciudad Autónoma de Buenos Aires, objeto principal de estudio de este trabajo, presenta, como se demostrará, características distintivas respecto de otras urbes consideradas paradigmáticas respecto de la contaminación atmosférica. Al comenzar este trabajo se contaba con información escasa y fragmentaria sobre la evolución de la concentración de algunos contaminantes típicos durante los últimos años (Borthagaray *et al.*, 2001). Con pocas excepciones, esta serie histórica de datos no se consideró

apropiada para efectuar hipótesis acerca de qué contaminantes deberían cuantificarse, dónde y durante qué período.

A través de nuestros primeros trabajos de carácter exploratorio realizados en la Ciudad Universitaria y durante los primeros tiempos de medición en la Av. Belgrano (ver Capítulos 2 y 3), junto con los trabajos previos de medición de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> con tubos pasivos en dos campañas diferentes en 21 puntos de la ciudad (Aramendia *et al.*, 1995), resultó claro el planteamiento de las primeras hipótesis de trabajo, que fueron esenciales para establecer el enfoque de la presente Tesis.

El objetivo central consistió en responder lo más ajustadamente posible, dentro de las limitaciones existentes, al siguiente interrogante: ¿qué está ocurriendo con la atmósfera de Buenos Aires en lo que respecta a la contaminación atmosférica y cómo se pueden efectuar pronósticos válidos al respecto?

La forma de encontrar una respuesta parcial a este interrogante consistió en la medición sistemática de la concentración de gases y partículas, privilegiando la toma de datos sobre períodos largos, cercanos a un año, de tal forma de poder observar, describir y finalmente tratar de predecir secuencias estacionales. La ventana temporal máxima surgió claramente a través de la observación de la periodicidad hallada en las mediciones realizadas durante algo más de un año en la Av. Belgrano (Capítulo 3). Se partió de la base de que, a perfiles de emisión constantes, la periodicidad anual de los parámetros meteorológicos relevantes permite predecir un comportamiento similar año tras año.

Los contaminantes elegidos fueron los típicos de las emisiones del tránsito vehicular, dado que se estima que un 70 a 80% de las emisiones urbanas tienen este origen (Onursal y Gautam, 1997). La elección de los distintos sitios de medida estuvo de acuerdo con la posibilidad de emplazar los equipos en lugares con características marcadamente diferentes pero complementarias o que tuvieran alguna particularidad que los hiciera especialmente interesantes para su estudio.

Como se mencionara, el origen de las diferentes hipótesis que se desarrollan en la presente Tesis surge esencialmente de trabajos previos realizados por otras instituciones y los primeros trabajos de carácter exploratorio. Otro muy importante fue el trabajo desarrollado en 1997 en colaboración con diferentes instituciones y con financiamiento del Banco Mundial (Gidhagen *et al.*, 1997). A partir de estos trabajos se plantearon nuevos interrogantes y se evidenció la carencia de información en el tema. Con el objeto de intentar responder estos interrogantes se establecieron las formas, los

lugares y los parámetros a determinar. Por otro lado, el análisis de los resultados obtenidos brindó información adicional sobre el sistema bajo estudio que sirvió de retroalimentación para el trabajo. A continuación se resumen los datos previos disponibles.

#### 0) Datos históricos

Las primeras mediciones sistemáticas de contaminación atmosférica de los cuales se tiene referencia fueron realizados hacia 1967 por la entonces Municipalidad de la Ciudad de Buenos Aires y organismos pertenecientes a la Nación en el marco de programas internacionales. La Red Panamericana de Muestreo Normalizado de la Contaminación del Aire, conocida como Red PANAIRES, estuvo en funcionamiento entre 1967 y 1973 (OPS, 1982). La Municipalidad de la Ciudad de Buenos Aires, a través del Laboratorio de Vigilancia Atmosférica, operó la estación de Av. Las Heras y Ortiz de Ocampo hasta la década de 1980 (Borthagaray *et al.*, 2001).

Otras iniciativas fueron emprendidas por la Dirección de Saneamiento Ambiental, perteneciente al entonces Ministerio de Bienestar Social, a partir de 1972 en conjunto con la Asociación de Fabricantes de Automotores (ADEFA). El objetivo del programa de monitoreo estaba orientado a discriminar el aporte del tránsito automotor a la concentración atmosférica. La toma de muestras y el análisis de los datos se llevaron a cabo en cinco etapas, entre los años 1974 y 1982 (Mazzola *et al.*, 1991).

Por otra parte, desde 1992 se emplearon técnicas instrumentales para el registro continuo de contaminantes gaseosos *in situ* en la Ciudad de Buenos Aires. En ese año se instaló el primer monitor continuo. Este emprendimiento, llevado a cabo por la organización no gubernamental Fundación Siglo 21, consistió en la medición de CO en la calle Maipú entre Sarmiento y la Av. Corrientes, pasando luego a Talcahuano entre Lavalle y Corrientes. El mismo contó, durante los dos primeros años, con la asistencia técnica del INQUIMAE (Aramendia *et al.*, 1995). La Fundación Argentina Siglo 21 ha informado dichas mediciones comunicando los promedios de 8 horas comprendidos entre las 8:00 y las 16:00 a través de la prensa escrita.

Una recopilación de datos históricos y actuales llevados a cabo tanto desde la esfera oficial como por el sector de Ciencia y Técnica puede

encontrarse en, Borthagaray *et al.*, (2001); ver a su vez: Márisco, (1974); Moretton, (1996); OPS, (1982); Mage *et al.*, (1996); World Bank, (1995); Ortiz, (2000) y Gómez, (2001).

#### 1) Mediciones con tubos pasivos

INQUIMAE realizó dos campañas de medición con tubos pasivos para  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$  en 21 sitios de la Ciudad de Buenos Aires, que tuvo una cobertura espacial amplia en la ciudad y brindó los primeros promedios mensuales representativos para estos gases (Aramendia *et al.*, 1995).

Se plantearon a partir de esta información las siguientes preguntas: ¿En primavera y verano, las concentraciones de  $\text{NO}_2$  son comparables cuando se toman promedios mensuales a las obtenidas en invierno? ¿Se corresponden estas mediciones con las obtenidas en los distintos sitios donde se emplazaron analizadores automáticos?

En toda oportunidad en que se utilizaron tubos pasivos para la determinación de  $\text{NO}_2$ , éstos fueron contrastados en mediciones simultáneas en el mismo sitio, utilizando un equipo automático para la medición de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ , ver Apéndice III), (Heal y Cape, 1997; Campbell *et al.*, 1997; Ferm, 1991). Estas comparaciones permitieron arribar a la conclusión de que ambas metodologías de medición de  $\text{NO}_2$  arrojan resultados que son coincidentes.

#### 2) Ciudad Universitaria

A partir de mediciones realizadas durante tres meses en 1995 (ver Capítulo 2) se demostró que las masas de aire que ingresan a la ciudad desde el río son esencialmente limpias. Se observó circunstancialmente actividad fotoquímica a través de la medición de concentraciones relativamente altas de ozono. Cuando el viento provenía de la ciudad se pudo comprobar la relación lineal entre  $\text{NO}_x$  y CO.

Estas observaciones dieron lugar a las siguientes preguntas: ¿Existe un comportamiento cíclico de las concentraciones medidas a lo largo de un año? ¿Hay marcadas diferencias entre diferentes épocas del año? ¿A qué podrían deberse? ¿Se puede identificar a las masas de aire que provienen del río

efectivamente como masas de aire limpio? ¿Las medidas realizadas en otros sitios concuerdan con las hipótesis generadas a partir de estos interrogantes?

3) Estudio diagnóstico, diseño de una red de monitoreo atmosférico.

A través de los trabajos con financiamiento del Banco Mundial (Gidhagen *et al.*, 1997) quedó en evidencia la importancia de la contaminación por material particulado. Se aportan los primeros datos obtenidos del monitoreo automático de gases en la Av. Belgrano. Se interpretan los bajos resultados obtenidos para la concentración de ozono como el resultado obtenido por titulación de este gas con NO. Se observó que los valores altos de NO son el resultado de emisión directa proveniente del tránsito.

Las medidas realizadas con tubos pasivos para NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> conducidas por la Universidad de Concepción (Chile) se encuentran en concordancia con los datos obtenidos hasta ese momento, brindando una perspectiva espacialmente extendida de la situación.

4) Monitoreo en Av. Belgrano

Las primeras medidas en este sitio son simultáneas a los trabajos realizados con financiamiento del Banco Mundial, comentados en el párrafo anterior. El análisis preliminar de los resultados que se obtenían permitió establecer ciertas características recurrentes observadas en la Ciudad Universitaria en condiciones de viento proveniente de la ciudad, y principalmente, la ocurrencia sistemática de la relación lineal entre NO<sub>x</sub> y CO. Estas observaciones evidenciaron la necesidad de obtener información sobre el tránsito que circula en la avenida, realizando medidas sobre el tipo o clase de vehículos y densidad horaria de circulación.

Se formularon las siguientes preguntas: ¿Es el tránsito automotor la mayor fuente emisora en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires? ¿Se corresponde la relación entre NO<sub>x</sub> y CO con la fuente emisora? ¿Se mantiene a lo largo del año?

Con respecto a la capacidad oxidante de la atmósfera y las concentraciones de ozono: ¿En todo momento es baja la concentración de O<sub>3</sub>? ¿Durante todo el año? ¿En qué lugares?

Claramente surgió a esta altura que había que estudiar dos fenómenos típicos y diferentes: a) la contaminación primaria y su relación con el tránsito automotor y b) la contaminación secundaria y los fenómenos fotoquímicos y su relación con la formación de ozono.

Finalmente, por su impacto, debió llenarse un vacío vinculado a la emisión de material particulado, identificando sus fuentes y tratando de caracterizarlo física y químicamente.

En este sentido es importante destacar que las partículas que se encuentran en la atmósfera provienen de fuentes naturales como polvo suspendido de suelo o tierra, o resuspendido por el viento, producidos por el mar a través de las olas (*spray* marino), por volcanes, y por fuentes antropogénicas como la combustión para la producción de energía en máquinas térmicas.

Las partículas pueden ser directamente emitidas, en tal caso se habla de partículas de origen primario, o pueden ser formadas en la atmósfera a través de procesos de conversión de fase gaseosa en fases líquidas o sólidas, tal como la condensación de productos de oxidación provenientes de reacciones fotoquímicas (Seinfeld y Pandis, 1998)

Los diámetros del material particulado abarcan un rango desde unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros. Dentro de las partículas suspendidas totales (TSP) se suelen distinguir aquellas que son respirables, caracterizándolas por su diámetro aerodinámico en PM10 (las que poseen diámetro menor que 10  $\mu\text{m}$ ) y PM2.5 (las que poseen diámetro menor que 2.5  $\mu\text{m}$ ). A la diferencia entre PM10 y PM2.5 se la denomina fracción gruesa (Harrison *et al*, 1997).

Por último, se procuró establecer modelos estructurando la observación, sometidos a la prueba experimental, a través del método hipotético deductivo. Estos, sirven a su vez de punto de partida para establecer nuevas hipótesis. Se obtuvieron en esta forma tanto herramientas descriptivas como predictivas, que permiten ordenar y comprender los hechos observados.



## ***1.2 Meteorología, estratificación térmica***

La atmósfera puede ser pensada como un enorme reactor químico en el cual miles de especies son continuamente introducidas y eliminadas sobre un vasto conjunto de escalas temporales y espaciales. Los fenómenos atmosféricos se desarrollan en escalas espaciales muy diferentes, comprendiendo distancias características que abarcan alrededor de ocho ordenes de magnitud (Seinfeld y Pandis, 1998). La escala cubre desde unos pocos centímetros cuando se describen movimientos en escala molecular, como la difusión, a miles de kilómetros al tratar desplazamientos de grandes masas de aire continental en la escala global o planetaria. La escala espacio-temporal y los fenómenos atmosféricos pueden clasificarse según su tamaño característico en:

- 1) Microescala, comprende fenómenos que ocurren en distancias del orden de 0 a 100 m. Incluyen, por ejemplo las plumas de dispersión de chimeneas y los flujos que se establecen en los contornos de los edificios.
- 2) Mesoescala, constituida por fenómenos que involucran distancias del orden de 100 Km, como por ejemplo las brisas marinas, los vientos de montaña, los frentes de alta y baja presión.
- 3) Sinóptica, involucrando movimientos de todo el sistema climático, en el orden de los 1000 Km.
- 4) Global, incluyendo los fenómenos que ocurren a distancias mayores que los 5000 Km.

Determinados fenómenos tales como la contaminación urbana, la contaminación regional, la lluvia ácida, la distribución de gases invernadero, etc., poseen escalas que suelen superponerse. No obstante, pueden fijarse para cada caso intervalos más o menos específicos.

El tiempo de vida de una especie es, en promedio, el tiempo que una molécula de esa especie reside en la atmósfera antes de ser eliminada. Los tiempos de vida atmosféricos varían desde menos de un segundo para los compuestos más reactivos como los radicales libres a varios años para los compuestos más estables. A cada especie se le asocia una escala espacial de transporte; especies con un tiempo de vida corto tendrán comparablemente escalas espaciales características pequeñas con respecto a aquellas otras que pueden llegar a distribuirse en toda la atmósfera con tiempos de

vida de décadas. Los radicales  $\text{OH}^*$ , con tiempo de vida por debajo de 0,01 s, poseen una escala de transporte en el orden del centímetro, mientras que el metano, por ejemplo, se encuentra más o menos uniformemente distribuido en la atmósfera, ya que su tiempo de vida es del orden de una década.

La capa límite atmosférica o capa planetaria límite es la parte baja de la atmósfera que se encuentra entre la superficie terrestre y la atmósfera libre. Es la capa existente entre estos dos sistemas complejos y diferentes, que está directamente afectada por la superficie y siente influencias de las zonas superiores de la atmósfera. En términos físicos, la capa límite atmosférica es la parte de la atmósfera que se encuentra en contacto directo con la superficie terrestre debiendo la atmósfera ajustarse a las condiciones de contorno. La superficie impone una condición de borde o contorno en la velocidad del fluido (aire), éste debe ser igual a cero, lo que produce que la atmósfera ceda momento. La insolación diurna y el calentamiento radiativo a longitudes de onda larga desde la superficie terrestre causan variaciones en el calentamiento de la atmósfera y consecuentemente producen variaciones en la estratificación atmosférica, con influencia directa en su dinámica. La variación de la temperatura y la humedad de la superficie afecta el contenido de agua en la atmósfera y causa la evaporación o condensación, teniendo efecto directo en el contenido de energía interna que poseen las masas de aire que limitan con la superficie. La combinación de estos factores conduce los procesos físicos característicos de la capa límite, con producción de turbulencia característica en esta zona de la atmósfera. La turbulencia atmosférica puede verse como la vía física en que la atmósfera libre reacciona y se ajusta a la superficie de la tierra. El estudio de la capa libre esta consecuentemente ligado con el estudio de flujos turbulentos (Galmarini, 1997).

La capa superficial de mezcla es la porción de la capa límite que está en contacto directo con la superficie y posee una altura de aproximadamente un 10% de la capa límite. En la capa de mezcla, los flujos turbulentos pueden generalmente suponerse independientes de la altura desde la superficie; en otras palabras, existe un régimen turbulento homogéneo en toda la capa de mezcla. La altura de la capa de mezcla es del orden de unos pocos cientos de metros y puede encontrarse bajo diferentes regímenes: convectivo, estable o neutro. La caracterización de estos regímenes depende de la evolución de las condiciones en la capa de mezcla durante el día. En la situación normalmente encontrada durante las horas del día, con insolación y con bajas o moderadas condiciones de velocidad de viento, la característica sobresaliente es el

movimiento turbulento convectivo el cual es generado por el calentamiento del aire por la superficie terrestre, transformándose en movimientos verticales. Las condiciones neutras, por otra parte, se caracterizan por la ausencia de movimientos verticales convectivos y por la presencia de fuertes vientos. En este caso, la turbulencia es generada por el mismo viento y su interacción con la superficie. Las condiciones estables son el arquetipo de las horas nocturnas. Durante este período, la atmósfera se enfría en la superficie terrestre y la turbulencia es generada por el viento, suprimida a su vez por la estratificación estable y la dispersión a escala molecular. En cada uno de estos arquetipos ocurren movimientos turbulentos, caracterizándose por una escala de tiempo específica, la cual es definida por la naturaleza del proceso físico, que causa y mantiene la turbulencia en dicha porción de la atmósfera.

La característica más sobresaliente de un flujo turbulento es que es muy eficiente en comunicar o transferir las condiciones de diferentes partes del fluido. El régimen turbulento es capaz de transportar calor y humedad mucho más eficientemente a largas distancias de lo esperable si solamente se tomaran en cuenta las propiedades moleculares del fluido. La turbulencia de un fluido, en particular de la atmósfera, incrementa el transporte y la dispersión de contaminantes presentes o emitidos. En alguna medida, la presencia de turbulencia es una condición indispensable para el sostenimiento de la vida en las capas bajas de la atmósfera. Sin la posibilidad de poder establecer un régimen turbulento, la parte baja de la atmósfera se contaminaría rápidamente a tal punto que sería imposible el sostenimiento de la vida, con las características actuales.

Para la determinación de las alturas de la capa de mezcla se recomienda el empleo de dos procedimientos alternativos. El primero se basa en el empleo de datos correspondientes a los perfiles de temperatura en función de la altura (Holzworth, 1967). El segundo evalúa la altura de la capa de mezcla, basándose en la velocidad de fricción, el parámetro de Coriolis y la longitud de Monin-Obukhov (Zilitinkevich, 1972).

Para estimar las condiciones de estabilidad atmosféricas, Pasquill (1961) desarrolla un método basándose en las observaciones meteorológicas de rutina. Las clases de estabilidad incluidas en esta sistemática son seis: A, Extremadamente inestable; B, Moderadamente inestable; C, Ligeramente inestable; D, Neutral; E, Ligeramente estable y F, Moderadamente estable. En la Tabla 1.1 se presenta las diferentes clases de estabilidad introducidas por Pasquill.

**Tabla 1.1 Clases de estabilidad atmosféricas según Pasquill**

| Velocidad del<br>viento en<br>superficie<br>[m/s] | Insolación |          |      | Noche                   |                         |
|---------------------------------------------------|------------|----------|------|-------------------------|-------------------------|
|                                                   | Fuerte     | Moderada | Leve | Nubosidad<br>$\geq 4/8$ | Nubosidad<br>$\leq 3/8$ |
| $v < 2$                                           | A          | A - B    | B    | F                       | F                       |
| $2 \leq v < 3$                                    | A - B      | B        | C    | E                       | F                       |
| $3 \leq v < 5$                                    | B          | B - C    | C    | D                       | E                       |
| $5 \leq v < 6$                                    | C          | C - D    | D    | D                       | D                       |
| $v \geq 6$                                        | C          | D        | D    | D                       | D                       |

En este esquema se define como insolación fuerte al caso en que la radiación incidente es mayor que  $700 \text{ W m}^{-2}$ , moderada si se encuentra entre  $350$  y  $700 \text{ W m}^{-2}$  y leve por debajo de  $350 \text{ W m}^{-2}$ . La noche se define como el período desde una hora después de la puesta del sol, hasta una hora antes de la salida del mismo. Por su parte las velocidades de viento de superficie son tomadas a una altura de  $10 \text{ m}$  (Dawidowski *et al.*, 1997).

El esquema de Pasquill fue modificado años más tarde por Turner introduciendo un mayor grado de objetividad en su método, estimando la radiación solar incidente a través del ángulo de elevación solar e información de la cantidad y altura de las nubes. Finalmente en la década del setenta Golder, a partir de resultados experimentales de difusión atmosférica, establece la relación entre ambos sistemas de asignación para clases de estabilidad, siendo la más difundida en la actualidad la escala original de Pasquill (Golder, 1972).

### ***1.3 Química troposférica***

La química troposférica involucra la oxidación de moléculas orgánicas en presencia de  $\text{NO}_x$  bajo la acción de la radiación solar. Se suele comparar a los procesos que transcurren en la troposfera y su particular química con una llama fría, debido a que los procesos de oxidación transcurren a través de reacciones en cadena con intervención de radicales libres, similares a las que ocurren en una llama convencional. Por otra parte, los productos finales de oxidación son en ambos casos dióxido de carbono y agua (Seinfeld y Pandis, 1998; Seinfeld, 1995).

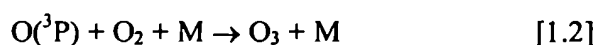
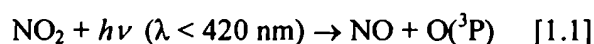
Las series de reacciones en que participa cada tipo de molécula orgánica suelen ser largas y complejas, si bien pueden ser ejemplificadas con los miembros más simples de cada familia de compuestos. Debido a que los compuestos a ser oxidados se encuentran sumamente diluidos, en el orden de partes por millón o partes por billón y las temperaturas son bajas es necesaria una fuente externa de energía, la cual es provista a través de la radiación solar.

El hidrocarburo predominante es el metano; si bien éste es muy poco reactivo, la química troposférica en zonas limpias se limita a utilizar como combustible a dicho gas. En las ciudades, por otra parte, existen centenares de miles de compuestos orgánicos de diferente origen. Sin lugar a dudas los derivados del petróleo encabezan la lista. En las operaciones de carga y descarga de combustible, el empleo de pinturas y solventes en la industria, en los motores de combustión interna, se produce un aporte significativo de compuestos orgánicos susceptibles de ser oxidados. Por otra parte, como resultado de la combustión de sustancias fósiles en contacto con aire a altas temperaturas se producen óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Cabe mencionar que en los últimos años ha adquirido singular importancia el estudio del aporte de sustancias orgánicas naturales provenientes de bosques (terpenos) y de la vegetación en general como así de los productos de la quema espontánea de los mismos, especialmente durante el verano o estaciones secas. Los  $\text{NO}_x$  constituyen una de las piezas fundamentales en la química troposférica, conjuntamente con los ya mencionados hidrocarburos, vapor de agua y radiación solar.

Los hidrocarburos son oxidados a aldehídos, cetonas, ácidos, peróxidos, etc., fragmentándose y terminando finalmente en  $\text{CO}_2$ . Los compuestos que poseen azufre en su estado reducido terminan después de la cadena oxidativa en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; en forma similar, los óxidos reducidos del nitrógeno terminan en  $\text{HNO}_3$ . Ambos ácidos son eliminados de

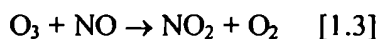
la atmósfera a través de la deposición húmeda, abriendo a su vez una importante química en fase líquida en gotas de agua condensada.

La formación, reactividad y destrucción del  $O_3$  son centrales en la química troposférica. Debido a que la radiación que llega a la troposfera posee longitudes de onda por encima de los 290 nm, la fuente de oxígeno atómico no puede ser el  $O_2$ , como ocurre en el caso de la estratosfera por absorción de longitudes de onda más corta. En la troposfera, en cambio, la fuente de oxígeno atómico la provee la fotólisis de  $NO_2$ . Si bien se encuentra a niveles de solamente algunas ppb, los  $NO_x$  juegan un papel central en la regulación y generación del  $O_3$ :



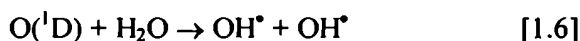
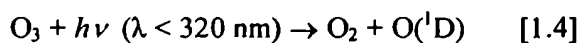
donde M representa oxígeno o nitrógeno u otra molécula que actúe como tercer cuerpo absorbiendo el exceso de energía vibracional y estabilizando la molécula de  $O_3$  recientemente formada. No existe otra vía significativa de formación de  $O_3$  en la troposfera.

Una vez formado el  $O_3$ , éste puede reaccionar con NO regenerando  $NO_2$ :

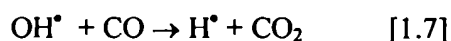


Como consecuencia de esta reacción no pueden coexistir simultáneamente niveles altos de  $O_3$  y NO. La reacción [1.2] constituye además la única vía significativa de producción de ozono en toda la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 1998).

La fotólisis del ozono, a longitudes de onda menores que 320 nm origina átomos de oxígeno excitados que reaccionan en parte con vapor de agua produciendo radicales hidroxilo:



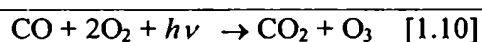
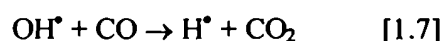
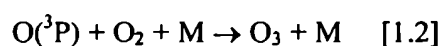
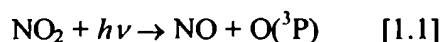
El radical hidroxilo es altamente reactivo y es el principal agente oxidante troposférico, produciendo la oxidación de los hidrocarburos y CO. Para el caso del CO se tiene:



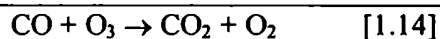
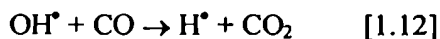
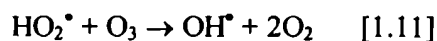
En general se establecen ciclos catalíticos similares al anterior, con regeneración de  $\text{OH}^\bullet$ . A partir del radical peróxido formado y el NO se genera por otra parte  $\text{NO}_2$ , que se fotoliza generando  $\text{O}_3$ , inyectando en el sistema mayor capacidad oxidante.

La secuencia de reacciones antes mencionadas, ejemplificadas para el caso del CO, constituyen el principio de generación de aldehídos, cetonas, peróxidos ácidos que sufren nuevos procesos fotoquímicos que incrementan la formación de radicales libres. En estas reacciones, conjuntamente con otras que ocurren en medio heterogéneo, están contenidos los procesos de remoción de contaminantes primarios, la generación de contaminantes secundarios y los distintos procesos que llevan a la producción del *smog* fotoquímico, típico de las ciudades de Los Ángeles, México D. F. y Santiago de Chile.

La secuencia de reacciones que llevan a la producción de  $\text{O}_3$ , a partir de CO resulta ser entonces:

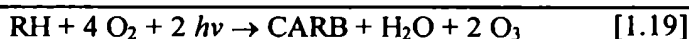
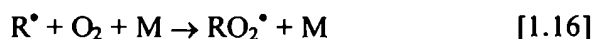
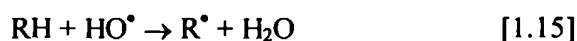
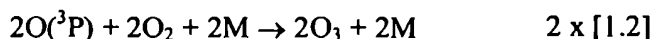


Por debajo de cierto valor crítico de la relación  $(\text{NO})/(\text{O}_3)$  el  $\text{O}_3$  se consume en secuencias de reacciones del tipo:



Por ello, en principio, siempre que se encuentre disponible  $\text{NO}_x$  la producción de  $\text{O}_3$  se encontraría limitada por la cantidad de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  y otros hidrocarburos.

En resumen, cuando están presentes  $\text{CO}$  y compuestos orgánicos volátiles, la oxidación transcurre por reacción con formación de radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) y con radicales peróxido orgánicos ( $\text{RO}_2^\bullet$ ) los cuales reaccionan con  $\text{NO}$  para formar  $\text{NO}_2$ , permitiendo la acumulación del  $\text{O}_3$ . Una fracción del  $\text{O}_3$  es capaz de fotolizarse produciendo átomos de oxígeno excitados  $\text{O}(^1\text{D})$  (reacción [1.4]) y una fracción de estos átomos reacciona con agua para producir radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) (reacción [1.6]). Otras fuentes de radicales  $\text{OH}^\bullet$  incluyen la fotólisis de compuestos carbonílicos como formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y una contribución menor debido a la fotólisis de ácido nitroso ( $\text{HONO}$ ) y otros precursores de radicales. En el caso particular de un compuesto  $\text{RH}$ , la suma de las reacciones [1.15] a [1.18], teniendo en cuenta las ecuaciones [1.1], [1.2] y [1.9], conduce a:



donde CARB es una especie que contiene un carbonilo, tal como un aldehído ( $\text{R}'\text{CHO}$ ) o una cetona ( $\text{R}'\text{CR}''\text{O}$ ). Estos compuestos pueden sufrir futuras reacciones con  $\text{OH}^\bullet$  o pueden fotolizarse para producir cantidades adicionales de radicales, los cuales pueden



reaccionar con NO produciendo NO<sub>2</sub> (Seinfeld y Pandis, 1998; Finlayson y Pitts, 1986). La reacción con radicales peróxido reduce la concentración de NO y aumenta la de NO<sub>2</sub>. Esto reduce la velocidad de la reacción [1.3], la cual consume O<sub>3</sub> e incrementa la reacción [1.1], la cual eventualmente produce O<sub>3</sub>, por lo que un incremento de la relación [NO<sub>2</sub>]/[NO] lleva al incremento de las concentraciones de O<sub>3</sub> (ver Capítulo 5). Para la mayoría de los compuestos orgánicos volátiles emitidos desde fuentes antropogénicas o fuentes naturales, la reacción con el radical hidroxilo es la que produce la mayor variación en las concentraciones de estas especies. El acetileno, la mayoría de los alcanos pequeños y el benceno poseen vidas medias que exceden las 12 horas, que es el tiempo de residencia de las masas de aire, por ejemplo, en Los Ángeles (DRI-STI, 2000). La mayoría de los restantes hidrocarburos mantienen su relativa abundancia cuando las emisiones son recientes o el punto de observación se encuentra cerca de la fuente de emisión, pero estas relaciones son sustancialmente alteradas en función de las distintas reactividades después que las masas de aire conteniendo estos compuestos son irradiadas por el sol durante unas pocas horas.

Las reacciones de degradación para todas las clases de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, *volatile organic compounds*) conjuntamente con la conversión de NO a NO<sub>2</sub> y la formación de O<sub>3</sub>, llevan a la formación de compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, hidroxicarbonilos y dicarbonilos), ácidos orgánicos, nitratos orgánicos (incluyendo peroxiacil nitratos; el más simple de esta familia de compuestos es el peróxiacetilnitrato [PAN]). Una característica sobresaliente del PAN es que es capaz de descomponerse térmicamente en NO<sub>2</sub> y radical peróxiacetilo, por lo que el PAN cumple un rol como reservorio de NO<sub>x</sub> y es capaz de transportar este compuesto a áreas lejanas a favor del viento. Los compuestos que contienen carbonilos producidos por oxidación de hidrocarburos poseen importancia por sí mismos como compuestos reactivos y nuevas fuentes de radicales peróxido responsables del incremento del poder oxidante atmosférico total.

En la troposfera la formación de HNO<sub>3</sub> por reacción de NO<sub>2</sub> con OH<sup>•</sup> representa el mayor sumidero para NO<sub>x</sub> y para OH<sup>•</sup>. El HNO<sub>3</sub> reacciona lentamente en la troposfera baja y es rápidamente eliminado a través de mecanismos de deposición seca y húmeda. La reacción del HNO<sub>3</sub> con amoníaco es capaz de producir partículas de nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), las cuales se encuentran en equilibrio con NH<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> en condiciones típicas del verano. Este equilibrio ha sido observado por ejemplo en el Sur de California (DRI-STI, 2000). También existe la posibilidad de que el NO<sub>x</sub> sea

eliminado durante la noche a través de reacciones heterogéneas del pentóxido de nitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) sobre partículas cubiertas con agua. El  $\text{N}_2\text{O}_5$  proviene mayoritariamente de la reacción de  $\text{NO}_2$  con radicales nitrato ( $\text{NO}_3$ ), que son producidos por reacción del  $\text{NO}_2$  con  $\text{O}_3$ . Debido a que el radical  $\text{NO}_3$  se fotoliza rápidamente y además reacciona rápidamente con  $\text{NO}$ , las concentraciones de radical  $\text{NO}_3$  y de  $\text{N}_2\text{O}_5$  permanecen bajas durante las horas del día y se pueden incrementar durante la mañana y las horas de la noche en ausencia de  $\text{NO}$ .

El radical hidroxilo es la principal especie responsable de la formación de ozono. La reacción del  $\text{OH}^\bullet$  con VOC inicia la secuencia de oxidación. No obstante existe una competencia entre los VOCs y el  $\text{NO}_x$  por los radicales  $\text{OH}^\bullet$ . La Fig. 1.1 (SCOS, 2000) muestra las reacciones que propagan y consumen radicales. La abreviatura ROG se refiere a gases orgánicos reactivos (*reactive organic gases*). Esquemas similares pueden hallarse en Wayne, 1999; Seinfeld y Pandis, 1998; Sillman, 1995; Finlayson y Pitts, 1986.

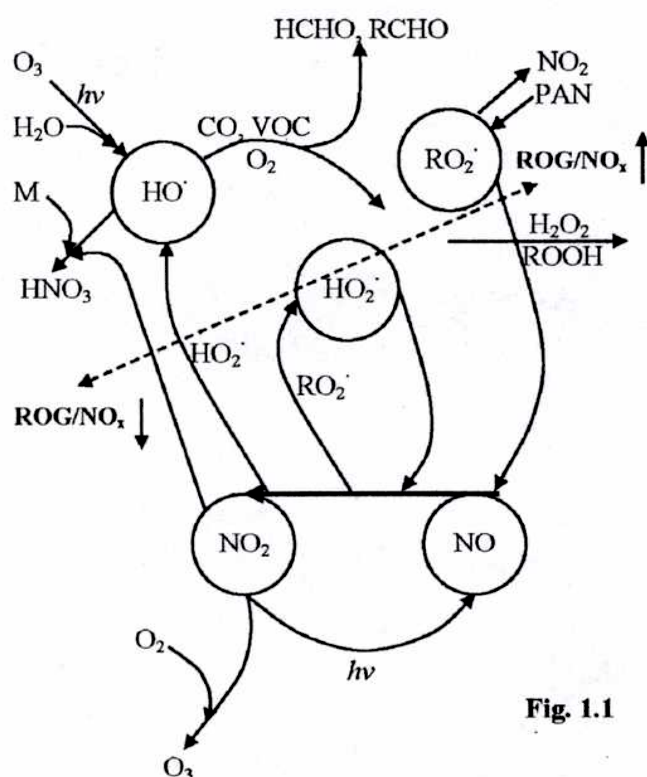


Fig. 1.1

Fig. 1.1: Esquema de las reacciones de propagación y remoción de radicales (SCOS, 2000)

Los VOCs son consumidos en la secuencia de formación del  $O_3$ , mientras que  $OH^\bullet/HO_2^\bullet$  y los  $NO_x$  actúan como catalizadores. Las reacciones de terminación ocurren cuando  $HO_2^\bullet$  se combina para formar peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) o por reacción del  $OH^\bullet$  con  $NO_2$  para formar  $HNO_3$ . La eficiencia en la producción de  $O_3$  por molécula de  $NO_x$  varía con la relación VOC a  $NO_x$ . A bajas relaciones VOC/ $NO_x$  el  $OH^\bullet$  reacciona predominantemente con  $NO_2$ , removiendo radicales y retardando la formación de  $O_3$ . Bajo estas condiciones una disminución en la concentración de  $NO_x$  favorece la formación de  $O_3$  (Barker, 1995). Por otra parte, altas relaciones VOC/ $NO_x$  favorecen la reacción del  $OH^\bullet$  con VOC, las cuales generan nuevos radicales libres y aceleran la producción de  $O_3$ . Si la concentración de  $NO_x$  es suficientemente baja o la relación VOC/ $NO_x$  es suficientemente alta, un incremento en la concentración de  $NO_x$  favorece las reacciones de combinación de radicales peróxido, lo cual retarda la formación de  $O_3$  eliminando radicales libres del sistema. Para cada nivel de VOC existe una concentración de  $NO_x$  en que la producción de  $O_3$  es máxima. La relación óptima entre VOC/ $NO_x$  depende de la reactividad frente a  $OH^\bullet$  de la mezcla de VOC que se encuentre presente. Para relaciones por debajo de la óptima, un incremento en la concentración de  $NO_x$  produce un decrecimiento en la producción de  $O_3$ .

# ***Capítulo 2***

***Ciudad Universitaria***

## **2.1 Introducción**

Se efectuaron determinaciones de gases contaminantes primarios, CO y NO<sub>x</sub>, y secundarios, en particular O<sub>3</sub> y la relación NO/NO<sub>2</sub>, en el predio de la Ciudad Universitaria durante un período de tres meses en la primavera de 1995. Pudo comprobarse una marcada diferencia de composición entre las masas de aire proveniente de zonas limpias (Norte y Noreste) y de las provenientes de la zona urbana.

La puesta en marcha de los analizadores automáticos para la medición de gases se realizó mediante un período de prueba y medición en este período (ver detalle en Apéndices I, II y III). Durante el mismo se realizaron las calibraciones preliminares de los equipos según normas y procedimientos recomendados por la US-EPA y el fabricante, con algunas modificaciones para el aprovechamiento exhaustivo de los recursos en forma acorde con las metodologías disponibles (ver detalle en Apéndice IV). Para la calibración del analizador automático de monóxido de carbono, se optó por el empleo de mezclas de dicho gas en aire de origen comercial con certificación de calidad.

La calibración de los equipos de medición de ozono y óxidos de nitrógeno se efectuó por la titulación gaseosa de un estándar comercial de monóxido de nitrógeno e involucró el desarrollo de un generador de ozono capaz de producir cantidades controladas y estables del gas. El método desarrollado permitió calibrar simultáneamente ambos analizadores. Además se realizó la calibración independiente del analizador de ozono según normas US-EPA, a través de un generador normalizado de ozono.

La determinación simultánea del ozono proveniente de una fuente UV de flujo y concentración constante mediante el analizador automático y por un método biamperométrico (por reacción del ozono con yoduro a pH controlado), permitió corregir la lectura del generador estándar propio del analizador. Este tipo de calibración, conjuntamente con experimentos realizados a diferentes concentraciones, permitió verificar la linealidad de la respuesta y el cero del equipo (Apéndice IV).

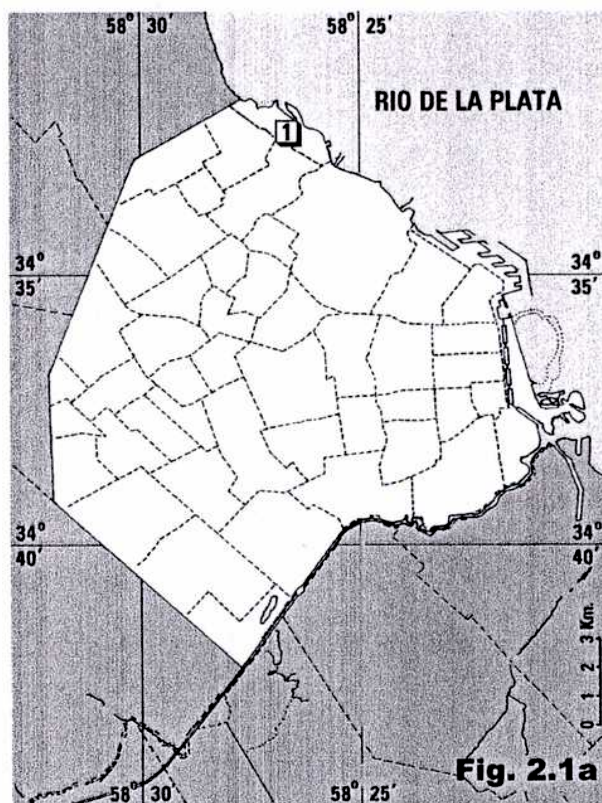
El contraste con las mediciones obtenidas durante períodos largos (entre 20 y 30 días) por tubos pasivos para el caso del NO<sub>2</sub> permitió incrementar la confiabilidad de los resultados obtenidos. Finalmente, la observación y el seguimiento de los parámetros internos de los diferentes equipos a través del tiempo, permitieron establecer en esta

primera etapa el correcto funcionamiento de los mismos. En lo sucesivo se hicieron sólo calibraciones y controles de rutina.

Durante este primer período se desarrollaron los programas de adquisición, control y verificación de funcionamiento en forma remota (ver Apéndice V), los cuales fueron verificados y actualizados con el transcurso del tiempo. Conjuntamente con estos programas fueron desarrollándose otros utilizados como herramientas para el análisis y la validación de los resultados obtenidos. Éstos se complementaron con software de planillas de cálculo y graficación comerciales.

## 2.2 Primeras mediciones

El predio de la Ciudad Universitaria se encuentra en la zona Norte de la Ciudad de Buenos Aires colindante al Río de la Plata, (ver **1** en la Fig. 2.1a). Es una zona con



características particulares dado que no existe tránsito en la rivera del río (no hay avenida costanera en esta zona) pero sí un intenso tránsito en dos arterias paralelas entre sí y aproximadamente paralelas a la rivera (ver Fig. 2.1b). Se trata de la Av. Intendente Cantilo, la cual es una arteria de salida del centro de la ciudad y la Av. Leopoldo Lugones, de circulación contraria a la anterior. Estas dos avenidas se hallan separadas entre sí por el Ex Ferrocarril General Manuel Belgrano y a una distancia del sitio de medición de aproximadamente 200 m.

Fig. 2.1a: Mapa de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, indicando la ubicación de la Ciudad Universitaria **1**



Dentro del predio de la Ciudad Universitaria existe movimiento vehicular de colectivos y autos livianos, hallándose varias playas de estacionamiento. El lugar de medida fue ubicado en el primer piso del Pabellón II, a unos 10 m de altura, del lado contrario al río sobre la avenida de acceso a los pabellones II y III, donde se encuentran ubicadas las paradas de colectivos que ingresan a la Ciudad Universitaria.

En la Fig. 2.1b se pueden observar, indicados con una flecha, el pabellón II y la ubicación del lugar de medida, destacando también su ubicación próxima al Río de la Plata. Este es un terreno de características esencialmente abiertas, donde la circulación del aire no se encuentra especialmente limitada.

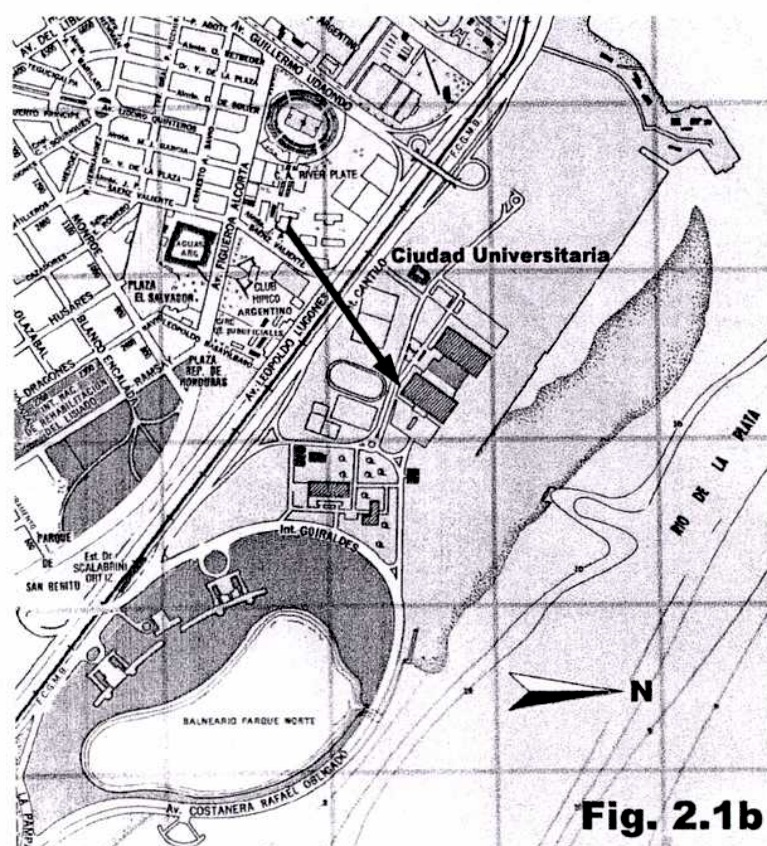


Fig. 2.1b: Mapa en el cual se puede observar indicados con una flecha, el pabellón II de la Ciudad Universitaria y la ubicación del lugar de medida, destacando también su ubicación próxima al Río de la Plata.

En la Tabla 2.1 puede observarse las concentraciones promedio medidas durante la primavera de 1995. Las concentraciones registradas para monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno son relativamente bajas y consistentes con el hecho de que esta ubicación se halla próxima al Río de la Plata, conjuntamente con la coexistencia de vientos prevalecientes del Norte y Noreste, donde se encuentran áreas limpias.

**Tabla 2.1 Concentraciones promedio mensuales medidas en la Ciudad Universitaria**

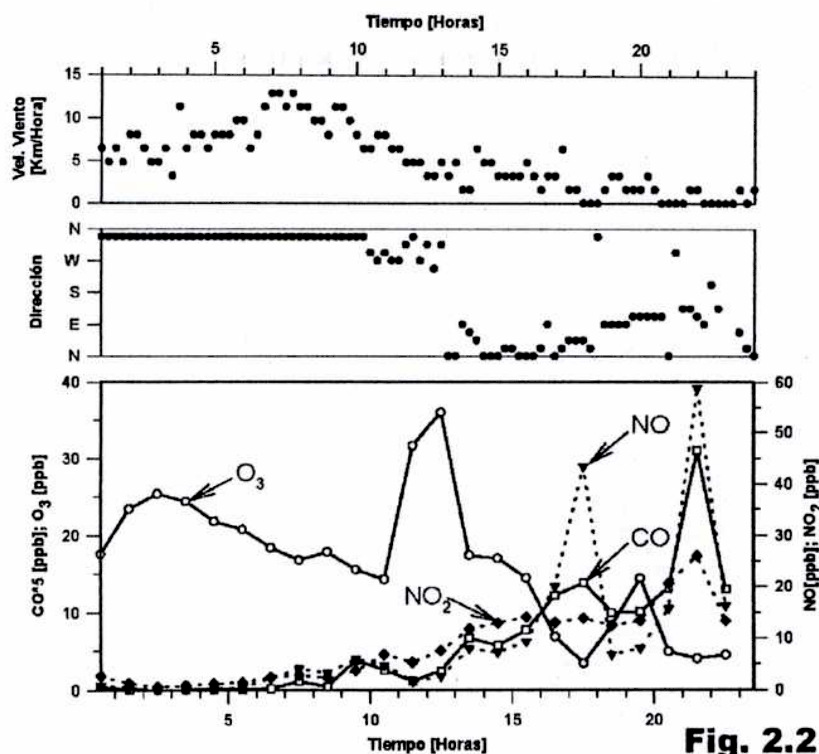
| Mes            | O <sub>3</sub> (ppmV) | CO (ppmV) | NO (ppmV) | NO <sub>2</sub> (ppmV) |
|----------------|-----------------------|-----------|-----------|------------------------|
| Octubre 1995   | 0.013                 | 0.67      | 0.014     | 0.010                  |
| Noviembre 1995 | 0.013                 | 0.44      | 0.005     | 0.004                  |
| Diciembre 1995 | 0.018                 | 0.29      | 0.003     | 0.004                  |

### **2.3 Ozono y actividad fotoquímica**

Realizando un detallado análisis de los valores de concentración de ozono se encuentran picos horarios entre 0.030 y 0.050 ppm para la mayoría de los días. Dichos valores están en correspondencia con los valores considerados típicos para una atmósfera limpia (Seinfeld y Pandis, 1998). Por otra parte, la observación de estos valores coincide invariablemente con direcciones de viento proveniente del sector Norte o Noreste, desde el río.

El pico máximo de la concentración de ozono durante este período de medición fue de 0.060 ppm cerca del mediodía y éste ocurrió en una única oportunidad. Esta observación fue coincidente con una relación NO<sub>2</sub>/NO mayor que uno, bajos valores de NO<sub>x</sub> y vientos desde el Noreste, lo cual evidencia la existencia de actividad fotoquímica (ver Capítulo 5).





**Fig. 2.2**

Fig. 2.2: Concentración de  $O_3$ , CO, NO y  $NO_2$  representada como promedios horarios, dirección y velocidad del viento, medidos en la Ciudad Universitaria el viernes 20 de Octubre de 1995.

En la Fig. 2.2 se observan los resultados correspondientes al viernes 20 de Octubre de 1995. Puede apreciarse que la relación  $NO_2/NO$  es mayor que la unidad cuando el viento es proveniente del Norte y del Noreste. Por otra parte, la concentración de NO aumenta cuando la velocidad del viento disminuye o cuando el viento es proveniente de la zona urbana, tornando dicha relación menor que la unidad.

Como resultado de la variabilidad, tanto en la dirección como en la intensidad del viento, puede verse que las concentraciones promedio mensuales para  $NO_2$  y NO son muy similares (ver Tabla 2.1). Lo mostrado en la Fig. 2.2 es típico de una atmósfera limpia con la incidencia de perturbaciones locales. La concentración de ozono es relativamente alta durante la noche y cerca del mediodía, cuando el viento es proveniente del Norte. Esto es debido a la incidencia de masas de aire limpio provenientes de la mencionada dirección. Por la mañana, la velocidad del viento decrece y la concentración de NO aumenta por la incidencia de emisiones locales, disminuyendo la concentración de ozono debido a su reacción con NO (ver Capítulo 5). El mismo

efecto puede observarse cuando el viento acarrea aire contaminado desde la zona urbana, causando un aumento en las concentraciones de CO y NO. En estas oportunidades el valor de la concentración de ozono cae por debajo de la sensibilidad del equipo (0.02 ppm), lo que suele ocurrir durante los días laborables en los horarios de mayor movimiento. Se ha observado que durante el período descripto, con una única excepción, las concentraciones promedio diarias o mensuales de ozono se encuentran por debajo o son a lo sumo iguales, a los valores típicos para una atmósfera limpia. Los eventos en los que se observan picos de concentraciones de ozono superiores a 0.050 ppm resultan poco frecuentes y su duración es de pocas horas.

## ***2.4 Conclusiones***

A través de los datos de la Tabla 2.1 no es posible establecer una tendencia general a tiempos largos debido que el período de medición sólo es representativo de la estación de primavera (ver Capítulo 3). No obstante puede observarse que los promedios de concentración de gases contaminantes primarios y NO<sub>2</sub> decrecen desde octubre a diciembre, verificándose la tendencia opuesta para el caso del ozono, en forma concordante con el aumento de la velocidad del viento verificada a través del período de medición.

Se pudo observar actividad fotoquímica de masas provenientes del Norte y del Noreste, llegándose a medir hasta 60 ppbV para ozono.

Se comprobó la marcada diferencia existente entre las masas de aire proveniente de zonas limpias (Norte y Noreste), de las provenientes de la zona urbana.

Las concentraciones características de gases que provienen de las zonas limpias (Norte y Noreste) se corresponden con las características de una atmósfera limpia.

# ***Capítulo 3***

***Avenida Belgrano***

### 3.1 Introducción

La Avenida Belgrano es una de las principales arterias de acceso a la zona céntrica de la Ciudad de Buenos Aires. El lugar de monitoreo fue la sede de la Asociación de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (AIDIS), ubicada en la Avenida Belgrano al 1500 (ver **2** en la Fig. 3.1a), a unos diez metros de altura y unos cuatro metros de la calzada. La avenida posee un ancho de 26 m entre líneas de edificación y una altura de edificación promedio también de 26 m.

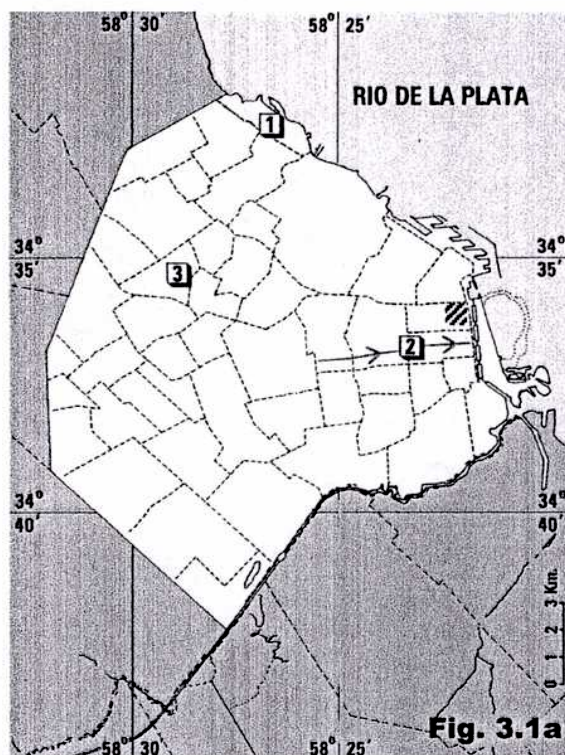


Fig. 3.1a: Mapa de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, indicando la ubicación de la Ciudad Universitaria **1**, el lugar de medida en Av. Belgrano **2** y la Estación Meteorológica de Villa Ortúzar **3**. La zona grisada  corresponde al microcentro.

La avenida posee semáforos sincronizados y la circulación por la arteria suele ser rápida y fluida. El período de monitoreo en este sitio abarcó desde Julio de 1996 hasta Junio de 1997.

Los primeros análisis de los datos obtenidos señalaron la necesidad de medir y relacionar los valores de concentración de gases con el tránsito vehicular, realizando mediciones del flujo y caracterizando el tipo de vehículos. La Secretaría de Transporte de la Nación realizó las determinaciones de flujo vehicular en forma simultánea con la medición de las concentraciones de gases realizado en esta Tesis. Se obtuvo de esta forma una imagen actualizada de la circulación en la avenida, verificándose además que los datos correspondían a los obtenidos

con anterioridad en la Av. Belgrano entre Av. Entre Ríos y Av. 9 de Julio. En cuanto a los contaminantes como CO y NO<sub>x</sub> se estableció que la principal fuente de emisión es el tránsito vehicular y las concentraciones medidas son el resultado de la mezcla de estas emisiones con masas de aire limpio.



La ubicación precisa del lugar de monitoreo se encuentra indicada mediante una flecha en la Fig. 3.1b. En la misma se puede observar su posición relativa a otras importantes avenidas del macrocentro de la Ciudad de Buenos Aires (Av. Independencia, Av. Rivadavia, Av. de Mayo, Av. Entre Ríos y Av. 9 de Julio)



Fig. 3.1b: Zona de medida en la Av. Belgrano, indicado con una flecha el sitio de monitoreo.

### 3.2 Monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

#### 3.2.1 Descripción de los perfiles horarios.

Los perfiles horarios de concentración para CO, NO y NO<sub>2</sub> encontrados entre las 7:00 y las 18:00 difieren sustancialmente entre días laborables y fines de semana. Durante estos últimos las concentraciones son mucho más bajas y la distribución horaria es más difusa. Como regla general la concentración de O<sub>3</sub> no varía significativamente entre días laborables, siendo relativamente más alta durante las noches y hallándose

siempre por debajo de las 0.015 ppm. Este valor es muy bajo si se lo compara con la concentración esperable en una atmósfera limpia (Seinfeld y Pandis, 1998).

En las Figuras 3.2a y 3.2b se muestran las concentraciones de CO, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en la Av. Belgrano para un domingo y para un día laborable normal, respectivamente, durante el invierno. Cabe agregar que en ambos días se verificó una brisa moderada.

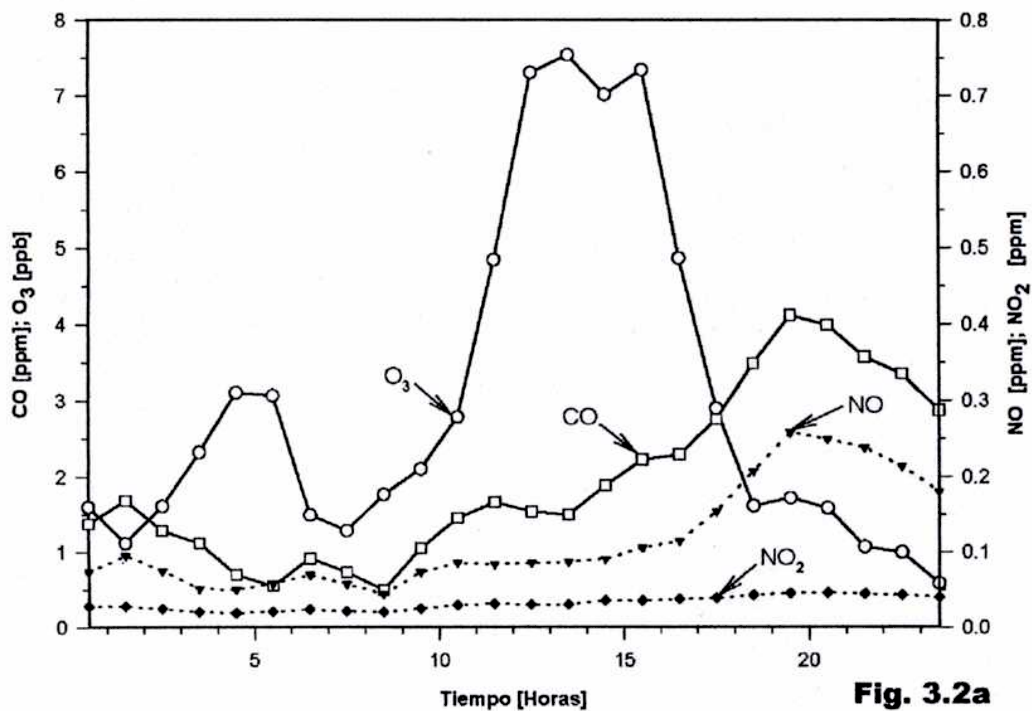


Fig. 3.2a: Concentraciones de O<sub>3</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> medidas en la Av. Belgrano como promedios horarios para un fin de semana con brisa moderada, velocidad promedio de viento 7 Km/h (Domingo 21 de Julio de 1996).

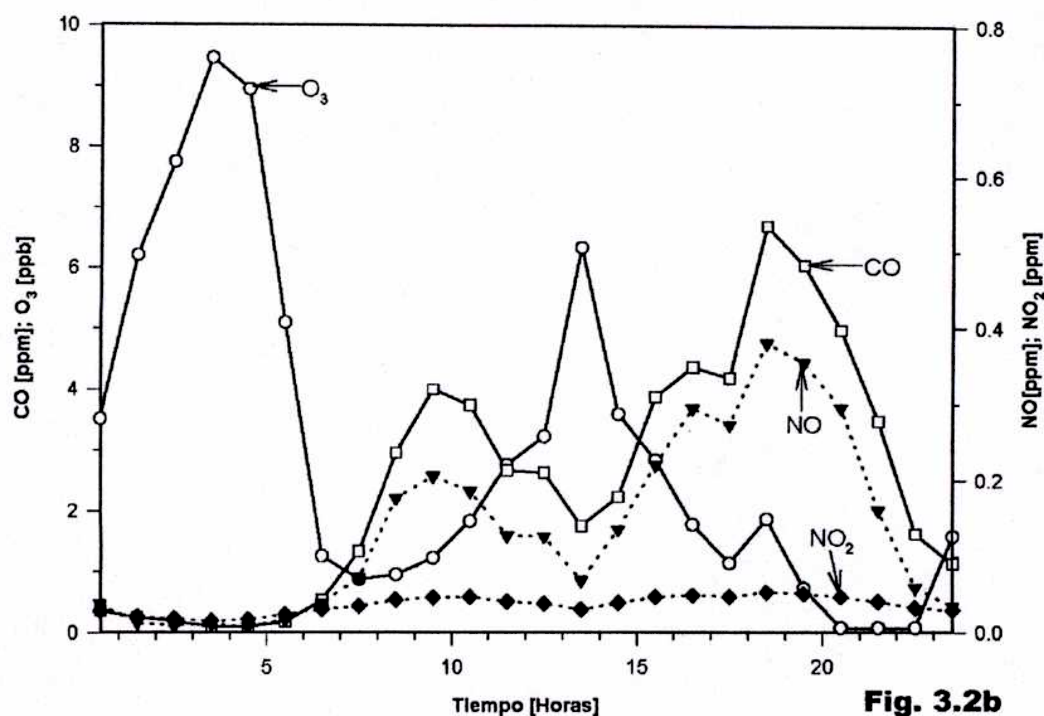


Fig 3.2b: Concentraciones de O<sub>3</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> medidas en la Av. Belgrano como promedios horarios para un día laborable con brisa moderada, velocidad promedio de viento 9 Km/h (Viernes 5 de Julio de 1996).

Durante la noche, la concentración de todos los gases excepto O<sub>3</sub> desciende a valores muy bajos. Ello demuestra que existe una rápida remoción nocturna de contaminantes primarios.

Sólo en dos días, en los que se registró baja velocidad de viento, el promedio de la concentración de CO durante ocho horas fue superior a 9 ppm. Este valor es el valor de primera alarma adoptado por la US-EPA y corresponde con las normas locales (ver Estándares de Calidad de Aire). Paralelamente, durante estos días se registraron concentraciones altas de monóxido de nitrógeno. En particular, los días 17 y 18 de Julio de 1996 representan el único caso de dos días consecutivos con velocidades de viento virtualmente nulas observado durante el período de monitoreo en la Avenida Belgrano. En la Fig. 3.2c se observa la evolución horaria correspondiente al día 18 de Julio, con viento en calma, al igual que el día anterior. Se aprecia en la figura un efecto de "memoria" del día anterior, es decir un efecto acumulativo en las concentraciones de contaminantes primarios.



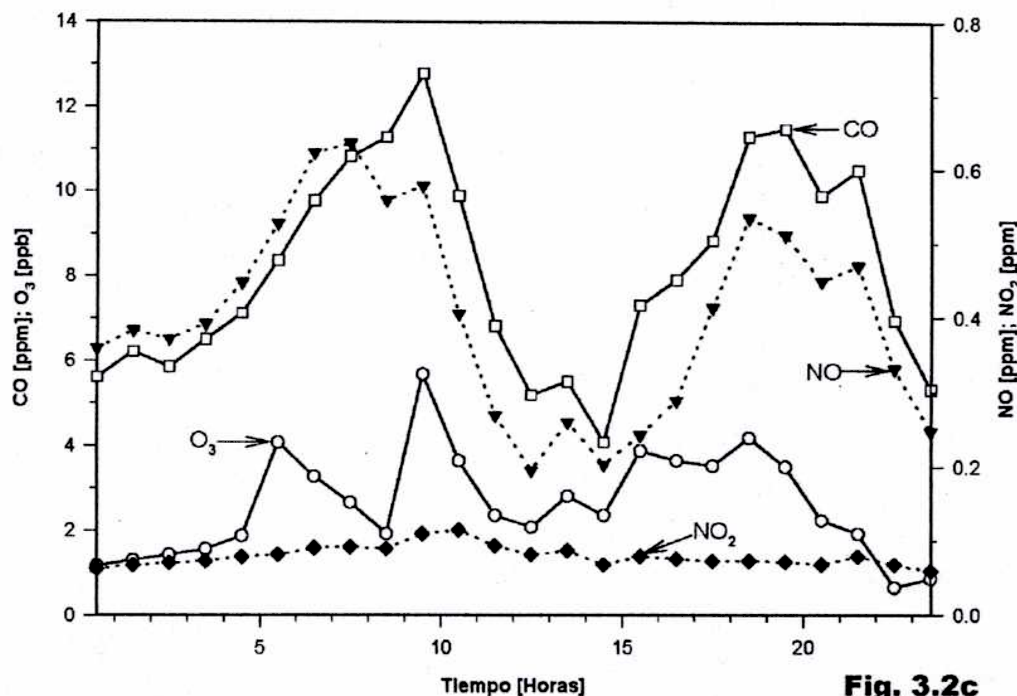


Fig. 3.2c: Concentraciones de O<sub>3</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> medidas en la Av. Belgrano como promedios horarios para un día laborable, con viento en calma, velocidad promedio de viento 2 Km/h (Jueves 18 de Julio de 1996).

Como regla general, sin embargo, las concentraciones de CO y NO<sub>x</sub> son muy bajas durante la noche, incrementándose cerca de las 7:00. Durante los días laborables se observa un máximo de concentración durante la mañana, seguida de una disminución al mediodía. Los valores máximos se registran por la tarde. Este perfil coincide con el observado para la densidad de tránsito modulada por la velocidad del viento (ver Fig. 3.3). Los dos picos obtenidos para CO y NO<sub>x</sub> durante los días laborables corresponden a las horas de máximo tránsito. Este mismo comportamiento fue observado previamente en las medidas de CO realizadas en la zona céntrica de Buenos Aires (Aramendia *et al.*, 1995). En esa oportunidad los valores registrados fueron mucho más altos, debido a que la calle en dicho lugar es comparativamente más angosta y el tránsito muy denso.



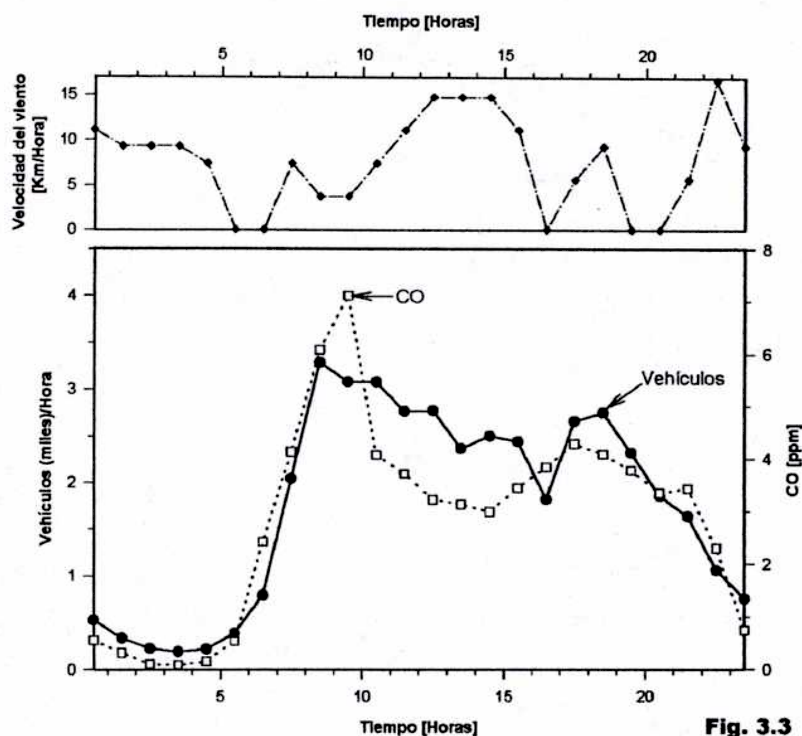


Fig. 3.3: Densidad de tránsito, concentración de CO y velocidad del viento durante el 23 de Septiembre de 1996.

Durante todo el día representado en la Fig.3.3 la dirección del viento dominante fue del sector Sudeste, que acarrea masas de aire limpio desde el río hacia la ciudad. Se puede apreciar la dependencia existente entre la concentración de monóxido de carbono y la velocidad del viento. Esto provoca que la concentración de monóxido de carbono se aparte de la gráfica que representa la densidad de tránsito. Velocidades de viento altas causan que la curva de concentración de CO caiga por debajo de la de tránsito y viceversa (se ajustaron las escalas para que ambas curvas posean iguales áreas). Esto sugiere fuertemente que los niveles de CO son principalmente debidos a la emisión vehicular.

### 3.2.2 Correlación CO vs. $NO_x$

Las concentraciones de CO y  $NO_x$  se correlacionan durante todo el período de medición. Como ejemplo se representa la correlación obtenida durante Julio de 1996 (ver Fig. 3.4). Puede observarse un comportamiento lineal con ordenada al origen igual

a cero, lo que refuerza la idea de que las emisiones vehiculares son la fuente predominante de  $\text{NO}_x$  y CO en este sitio, en el cual se concentran las emisiones primarias recientemente emitidas, con pequeña o nula evidencia de conversión fotoquímica (Goldan *et al.*, 1995).

Cabe señalar que la concentración de  $\text{NO}_x$  refleja esencialmente las emisiones de óxidos de nitrógeno, independientemente de la forma en que dichas emisiones ocurren y de la posterior interconversión de NO y  $\text{NO}_2$  en la atmósfera. Ello corresponde a despreciar la contribución de  $\text{NO}_x$  proveniente de la atmósfera limpia (ver Capítulo 5).

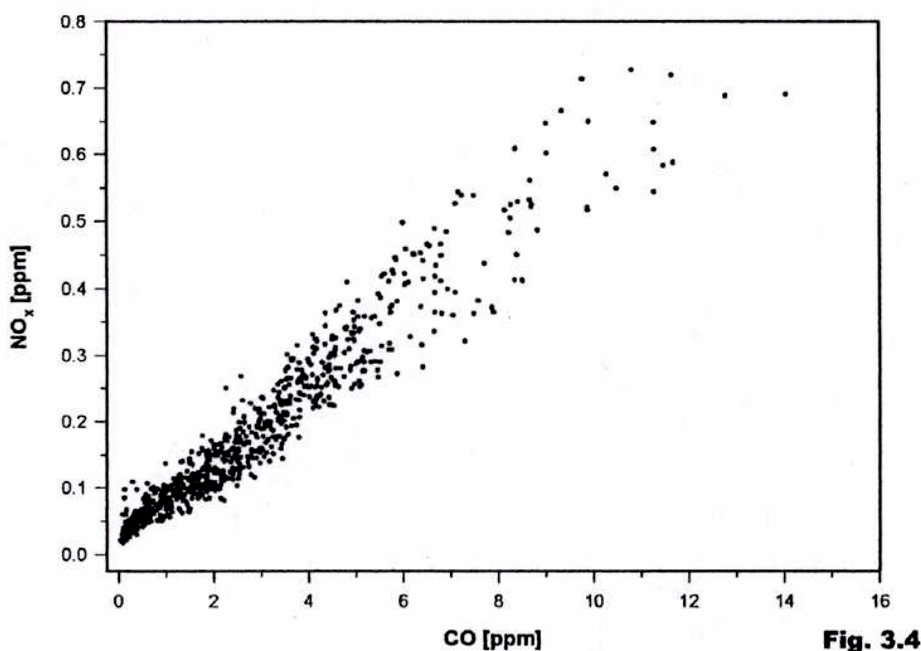


Fig. 3.4: Concentraciones de  $\text{NO}_x$  vs concentraciones de CO para Julio de 1996.

Los valores medidos para la relación  $\text{CO}/\text{NO}_x$  se encuentran dentro del intervalo esperado para emisiones vehiculares (CETESB, 1994 ; SW-EPA, 1990; ver Capítulo 4). Debe notarse que las emisiones son altamente dependientes del tipo de motor o vehículo, de las condiciones de tránsito y la temperatura (Bower *et al.*, 1994). Ello hace dificultoso hacer una certera predicción de la relación  $\text{CO}/\text{NO}_x$  para Buenos Aires, principalmente debido a la falta de información, datos estadísticos y medidas de emisión sobre el parque automotor. En particular no se dispone de medidas de la relación

CO/NO<sub>x</sub> en los gases de escape de vehículos en condiciones típicas del tránsito en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. En el Capítulo 4 se efectúa una estimación para la relación CO/NO<sub>x</sub>.

### 3.2.3 Variabilidad estacional

Los valores de los promedios mensuales de las concentraciones de O<sub>3</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> registrados en Av. Belgrano pueden observarse en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1 Promedios mensuales de concentración de gases en la Avenida Belgrano**

| Mes             | O <sub>3</sub> (ppm) | CO (ppm) | NO (ppm) | NO <sub>2</sub> (ppm) |
|-----------------|----------------------|----------|----------|-----------------------|
| Julio 1996      | 0.002                | 2.92     | 0.150    | 0.040                 |
| Agosto 1996     | 0.003                | 2.69     | 0.124    | 0.041                 |
| Septiembre 1996 | 0.004                | 2.24     | 0.110    | 0.035                 |
| Octubre 1996    | 0.004                | 2.21     | 0.101    | 0.036                 |
| Noviembre 1996  | 0.005                | 1.93     | 0.072    | 0.029                 |
| Diciembre 1996  | 0.005                | 1.93     | 0.074    | 0.033                 |
| Enero 1997      | 0.004                | 1.65     | 0.069    | 0.029                 |
| Febrero 1997    | 0.004                | 1.45     | 0.076    | 0.026                 |
| Marzo 1997      | 0.003                | 2.35     | 0.109    | 0.034                 |
| Abril 1997      | 0.002                | 2.41     | 0.111    | 0.036                 |
| Mayo 1997       | 0.001                | 2.54     | 0.133    | 0.037                 |
| Junio 1997      | 0.002                | 2.46     | 0.143    | 0.033                 |

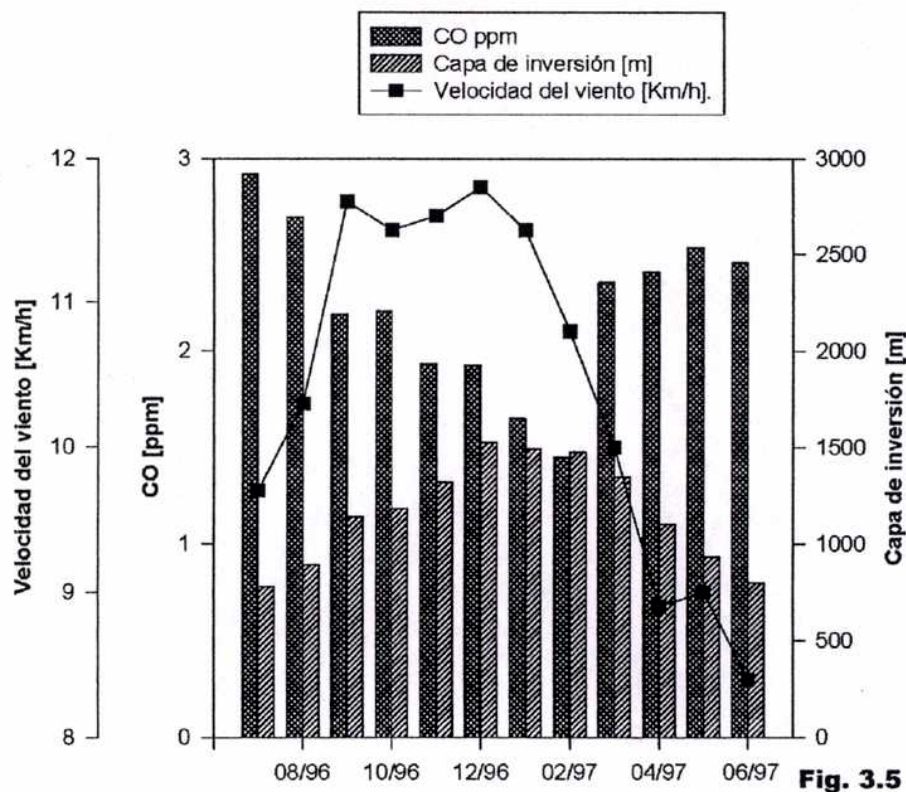
En esta tabla se observa una tendencia regular, caracterizada por una disminución en las concentraciones promedio de CO, NO y NO<sub>2</sub> desde Julio de 1996 a Enero y Febrero. Le sigue un aumento en las concentraciones promedio hasta llegar a Junio de 1997. Estas últimas son semejantes a las halladas al comienzo del período de monitoreo, un año antes.

Dado que la densidad de tránsito puede considerarse constante entre Junio y Diciembre, el descenso en la concentración de contaminantes primarios debe ser atribuido a un incremento en la capacidad de mezcla, con velocidades de viento mayores y un incremento en la altura de la capa de inversión atmosférica. El cálculo de los promedios vectoriales de las velocidades de viento se realizó a partir de datos registrados por el Servicio Meteorológico Nacional en Villa Ortúzar (ver **3** en la Fig. 3.1a). Estos promedios muestran un incremento constante desde Julio de 1996 a Diciembre del mismo año de 0,2 a 2,3 nudos ( $0.37$  a  $4.11 \text{ Km h}^{-1}$ ). La misma tendencia se observa para los valores promedio mensuales calculados para la altura de la capa de mezcla atmosférica (Ulke y Mazzeo, 1998; Mazzeo y Gassman, 1990; Lavorato *et al.*, 1996a y 1996b). Adicionalmente, los factores de emisión para vehículos de combustión interna livianos a gasolina que no poseen sistemas catalíticos a la salida de los gases de escape decrecen significativamente con la temperatura (Economopoulos, 1993).

En la Fig. 3.5 pueden observarse las concentraciones promedio mensuales para monóxido de carbono desde Julio de 1996 a Julio de 1997 en función del tiempo, evidenciando un comportamiento cíclico. En la misma figura se representan la velocidad promedio del viento y los valores medios calculados para la capa de inversión térmica (Mazzeo y Gassman, 1990). Puede observarse que los valores promedio mensuales para CO se correlacionan bien con la altura de la capa de inversión, una correlación menos marcada se observa entre de los promedios mensuales y la velocidad de viento.

De Julio a Diciembre la velocidad del viento y la altura calculada para la capa de inversión crecen monótonamente. A partir de ello se realizó un estudio estadístico de la dependencia horaria de las concentraciones de monóxido de carbono en función de la velocidad del viento, parámetro más accesible en forma diaria que la altura de la capa de mezcla (ver 3.1.5).





**Fig. 3.5**

Fig. 3.5: Valores promedio mensuales de concentración de CO medidos en la Av. Belgrano entre Julio 1996 y Junio 1997 y promedios mensuales de velocidad de viento válidos para el período 1981 – 1990 (medidos en Villa Ortúzar). Se representan también los promedios mensuales de alturas de capa de inversión térmica (Mazzeo and Gassman, 1990).

### 3.2.4 Comparación con los valores registrados en la Ciudad Universitaria

La comparación de los datos obtenidos en la Av. Belgrano con los registrados durante la primavera en la Ciudad Universitaria muestra para el primer sitio valores de CO entre tres y seis veces más altos y hasta un orden de magnitud mayores en el caso de NO y NO<sub>2</sub>. Por otro lado, la concentración de ozono es un orden de magnitud menor y normalmente se encuentra por debajo de la sensibilidad del instrumento de medición.

### 3.2 Modelo estadístico

Por observación directa de los promedios horarios se aprecia una regularidad caracterizada por la presencia de dos picos de concertación de CO y NO<sub>x</sub> de altura variable, los cuales pueden ser correlacionados con la velocidad del viento. Para estudiar y mostrar esta característica se efectuó el siguiente análisis.

Se consideraron las mediciones correspondientes a los días comprendidos entre el 18 de Junio y el 15 de Diciembre del 1996. Los datos fueron clasificados en cuatro categorías de acuerdo con los valores promedio de velocidad de viento ( $\bar{V}$ ), tomado entre las 7:00 y las 23:00 hs., entre las cuales la concentración de CO es relativamente importante. El análisis se efectúa solamente para este gas, ya que la concentración de NO<sub>x</sub> es proporcional a la de CO (Ver Fig. 3.4). Se establecieron cuatro categorías de velocidad de viento promedio: I,  $\bar{V} < 5,5 \text{ Km/h}$ ; II,  $5,5 \leq \bar{V} < 11,5 \text{ Km/h}$ ; III,  $11,5 \leq \bar{V} < 19,5 \text{ Km/h}$  y IV,  $\bar{V} \geq 19,5 \text{ Km/h}$ . Esta clasificación esta basada en la escala meteorológica Beafort (BWEA, 2004; BOM, 2004), la que se ha reagrupado en cuatro categorías principales con el fin de facilitar los cálculos y mejorar la estadística. Los días fueron asimismo agrupados en días laborables, sábados y domingos.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores medios de la velocidad del viento,  $\langle \bar{V} \rangle$ , calculados para cada categoría y las correspondientes concentraciones promedio de CO,  $\langle [CO] \rangle$ .

**Tabla 3.2 Valores de concentración promedio de CO, ( $\langle [CO] \rangle$ ), promedio de velocidad de viento, ( $\langle \bar{V} \rangle$ ) y número de días, (N), para cada categoría**

| Categoría       |                                  | I    | II   | III  | IV   |
|-----------------|----------------------------------|------|------|------|------|
| Días laborables | $\langle [CO] \rangle$ (ppmV)    | 4.91 | 2.92 | 2.38 | 1.82 |
|                 | $\langle \bar{V} \rangle$ (km/h) | 3.5  | 8.1  | 14.3 | 20.7 |
|                 | N                                | 5    | 31   | 71   | 6    |
| Sábados         | $\langle [CO] \rangle$ (ppmV)    |      | 2.69 | 1.74 |      |
|                 | $\langle \bar{V} \rangle$ (km/h) |      | 9.1  | 14.3 |      |
|                 | N                                |      | 7    | 10   |      |
| Domingos        | $\langle [CO] \rangle$ (ppmV)    |      | 1.59 | 1.19 |      |
|                 | $\langle \bar{V} \rangle$ (km/h) |      | 8.7  | 14.3 |      |
|                 | N                                |      | 9    | 7    |      |

La distribución horaria de valores de CO es muy diferente entre los días laborables, los sábados y los domingos. Durante la mayoría de los sábados y domingos no se observan picos bien definidos; la circulación de tránsito es más o menos aleatoria en estos casos. Para los domingos la concentración es más baja que para los sábados y la distribución horaria es aun más difusa. Por lo antedicho, el siguiente estudio fue realizado solamente sobre días laborables.

Los valores de concentración horaria promedio fueron ajustados para cada categoría por la suma de dos Gaussianas, según:

$$[CO](t) = [CO]_0 + \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{2\sigma_i \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-\frac{(t-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad [3.1]$$

En las Figs. 3.6a y 3.6b se muestran las mediciones registradas para días laborables correspondientes a las categorías II y III respectivamente. Para realizar el ajuste se supuso un comportamiento periódico y se utilizaron cuatro Gaussianas para ajustar periodos de 48 horas, de forma tal que dos de ellas fueron forzadas a poseer los

mismos parámetros que las restantes. Los valores de  $\mu_i$ ,  $\sigma_i$  y  $A_i$  obtenidos a través de estos ajustes se observan en la Tabla 3.3.

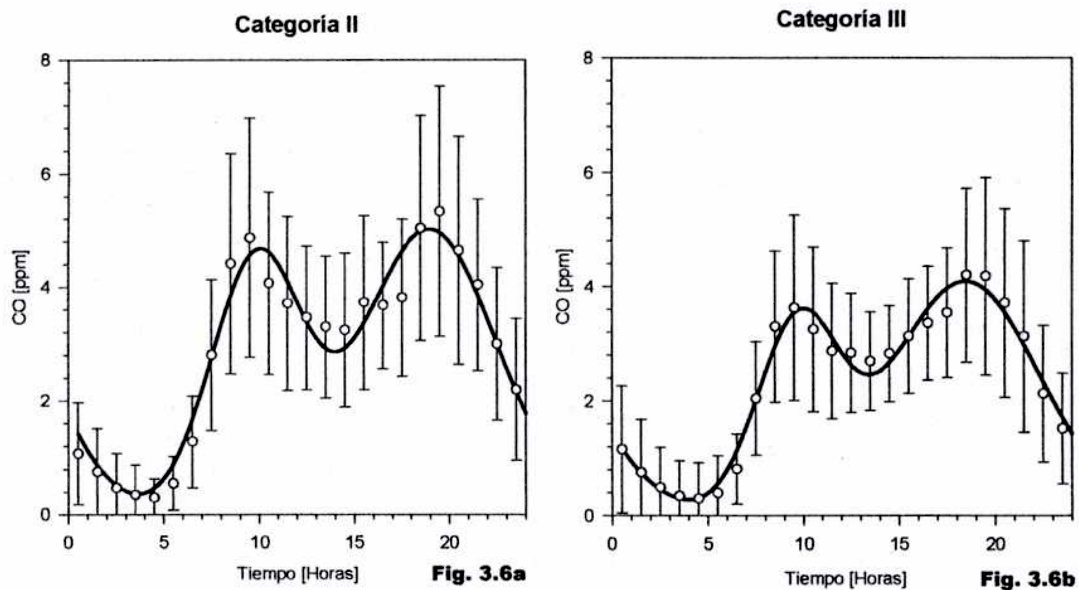


Fig. 3.6: Curvas de ajuste de la concentración de CO para días laborables de categoría II, (a) y categoría III, (b) usando funciones gaussianas. Las barras de error representan las desviaciones estándar de los promedios horarios. Estos datos fueron medidos en Av. Belgrano entre el 18 de Junio y el 15 de Diciembre de 1996.

Es esencial destacar dos características relevantes del presente análisis. Primero, se ha utilizado solamente a la velocidad del viento como parámetro meteorológico relevante. Segundo, la variación de la velocidad del viento a lo largo del día no se ha considerado directamente sino sólo a través de su valor medio. Teniendo en cuenta estas observaciones los ajustes en las figuras 3.6a, y 3.6b pueden ser utilizados como herramienta predictivas para encontrar el valor medio de la concentración de CO para días laborables correspondientes a una dada clase de velocidad de viento. Los ajustes presentados son estadísticamente representativos de la variación temporal de la concentración de CO para estos días.



**Tabla 3.3 Valores de los parámetros de ajuste según la ecuación [3.1] y número de días, (N), para cada categoría**

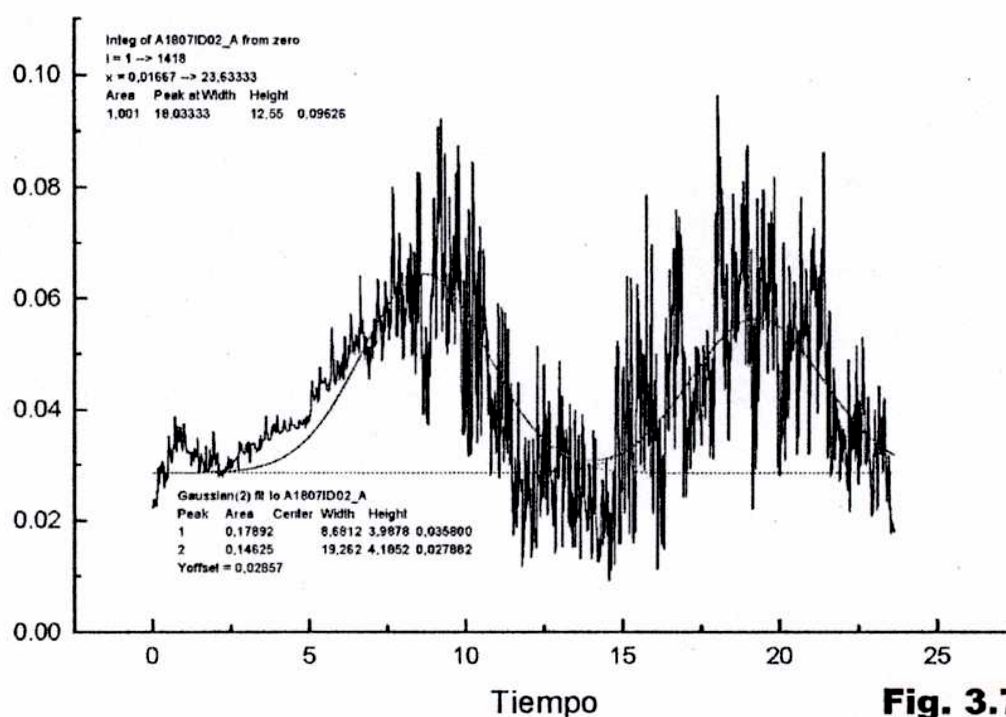
| Categoría             | I              | II             | III            | IV            |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| $[CO]_0(\text{ppm})$  | $1.7 \pm 0.3$  | 0              | 0              | 0             |
| $\mu_1(\text{hs})$    | $9.6 \pm 0.2$  | $9.9 \pm 0.2$  | $9.7 \pm 0.2$  | $9.7 \pm 0.2$ |
| $\sigma_1(\text{hs})$ | $2.4 \pm 0.2$  | $2.4 \pm 0.2$  | $2.1 \pm 0.1$  | $1.8 \pm 0.4$ |
| $A_1(\text{ppm.hs})$  | $34 \pm 4$     | $27 \pm 2$     | $18 \pm 1$     | $11 \pm 2$    |
| $\mu_2(\text{hs})$    | $19.1 \pm 0.2$ | $19.0 \pm 0.2$ | $18.5 \pm 0.2$ | $17.1 \pm 1$  |
| $\sigma_2(\text{hs})$ | $2.9 \pm 0.3$  | $3.5 \pm 0.2$  | $3.8 \pm 0.2$  | $4.4 \pm 0.4$ |
| $A_2(\text{ppm.hs})$  | $45 \pm 5$     | $44 \pm 2$     | $39 \pm 2$     | $31 \pm 3$    |

Los valores de  $\mu_i$  obtenidos para cada categoría son coincidentes con los horarios de máxima densidad vehicular. Se obtuvieron valores de  $[CO]_0$  distintos de cero solamente para la categoría I. Ello está asociado a la presencia de CO remanente del día anterior cuando la velocidad de viento es baja ( $\bar{V} < 5,5 \text{Km/h}$ ). Los valores de  $\sigma_1$  son casi coincidentes para las cuatro categorías;  $\sigma_2$  es siempre mayor que  $\sigma_1$  y se observa un pequeño incremento en ambos parámetros con la velocidad del viento. Las relaciones  $A_2/A_1$  siguen la relación  $\sigma_2/\sigma_1$  debido a que los valores de pico de ambas Gaussianas son similares.

### 3.3 ¿Correlación instantánea?

Por observación directa de la señal obtenida en el equipo analizador de monóxido de carbono a una frecuencia de muestreo de 60 s se aprecia, en forma superpuesta al comportamiento gaussiano descrito en la sección 3.2, una modulación

de la señal que podría atribuirse en primera instancia a ruido incoherente. La Fig. 3.7 muestra los resultados obtenidos durante el 18 de Julio, el segundo día consecutivo con velocidad de viento aproximadamente nula (ver sección 3.2). La señal fue normalizada de manera tal que la integral sobre las 24 horas posea área unitaria, esto obliga a representar la concentración de CO en unidades arbitrarias. En la Fig. 3.7 se observa además el ajuste gaussiano correspondiente. Las posiciones de las gaussianas se corresponden con lo esperado; no así sus alturas relativas (el segundo pico es más bajo que el primero). La estabilidad que manifiesta la señal hasta aproximadamente las siete de la mañana y el gran *offset* que ésta posee se relacionan con la baja turbulencia y el efecto de “memoria”, especialmente marcado para este día en particular.

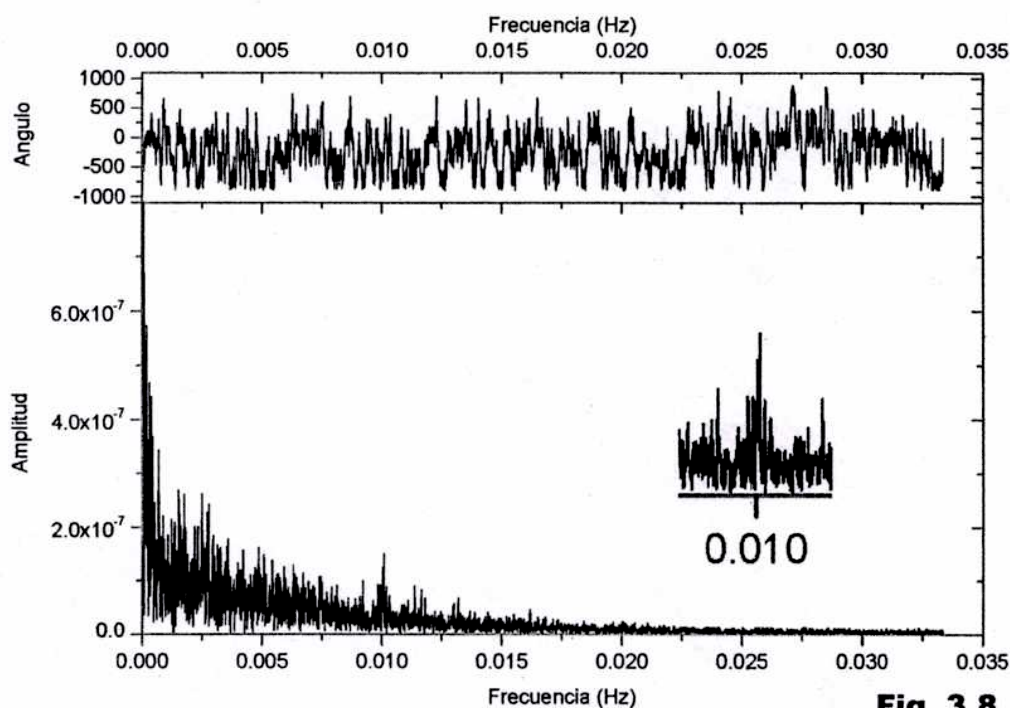


**Fig. 3.7**

Fig. 3.7: Registro de CO normalizado, con las curvas de ajuste gaussiano correspondientes, para el 18 de Julio de 1996 (segundo día de velocidad de viento aproximadamente nula).

Dado que la sensibilidad del equipo es del orden de 0.02 ppm y que la amplitud de la modulación observada es de al menos un orden de magnitud mayor, ésta no puede ser explicada como resultado de ruido instrumental. Por ello se procedió a estudiar la señal a través del análisis de Fourier. En la Fig. 3.8 se observa la transformada de Fourier de la señal mostrada en la Fig. 3.7. La zona de 0.01 Hz, ampliada en la figura,

muestra un pico saliente del normal decaimiento exponencial de las componentes en frecuencia de la señal, que puede asignarse a la sincronización de los semáforos, cuyo ciclo es de 100 segundos. Esto evidencia que la señal se debe a cambios en las emisiones con esta periodicidad y/o a cambios en la turbulencia causada por el movimiento de los vehículos, en forma sincrónica con los semáforos. Este pico se observa en todos los días analizados en la misma forma.



**Fig. 3.8**

Fig. 3.8: Transformada de Fourier de la señal mostrada en la Fig. 3.7. La zona de 0.01 Hz ampliada, muestra un pico saliente del normal decaimiento exponencial de las diferentes componentes en frecuencia de la señal, que puede asignarse a la sincronización de los semáforos, cuyo ciclo es de 100 segundos.

Las señales a más bajas frecuencias son asignables a oscilaciones correspondientes a fenómenos atmosféricos en la escala micrometeorológica, que se presentan en forma de inhomogeneidades turbulentas horizontales del orden de los 60 s, con distancias típicas de 600 metros (Necco, 1980). Si se prolonga el análisis abarcando una semana se puede apreciar en la transformada de Fourier un pico de frecuencias



bajas cercano a  $\approx 2,3 \cdot 10^{-5}$  Hz asignable a la periodicidad de las Gaussianas propuestas en la sección 3.2.

### 3.4 Ozono y óxidos de nitrógeno

Las concentraciones de ozono, medidas en la Av. Belgrano, están generalmente por debajo de 0.010 ppm. Estos valores son pequeños si se los compara con los típicos de una atmósfera limpia. Ello es debido a la reacción de  $O_3$  con NO (reacción [1.3]). Una vez emitidos, los óxidos de nitrógeno se interconvierten debido a la reacción entre NO y  $O_3$  o a la formación fotoquímica de  $NO_2$  a expensas del NO (ver Capítulo 5).

Al tratarse en un corredor de tránsito en el que prevalecen las emisiones primarias, en particular con concentraciones altas de NO, la atmósfera se encuentra principalmente reducida y la capacidad oxidante se encuentra bajo la forma de  $NO_2$ .

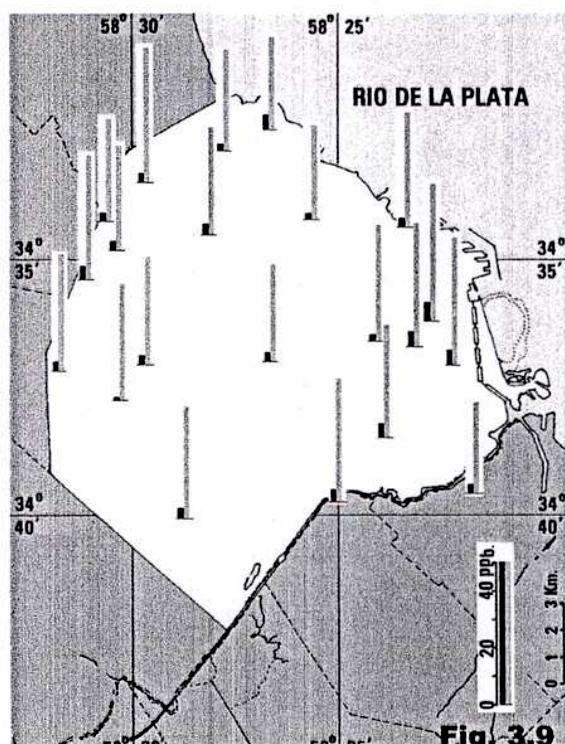


Fig. 3.9: Mapa de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires mostrando la localización de tubos pasivos. En gráfico de barras se representa la concentración de  $NO_2$  (barras grises) y de  $SO_2$  (barras negras), según escala. Las medidas fueron efectuadas como promedios mensuales desde Mayo a Junio de 1994.

Los valores para  $NO_2$  y  $SO_2$  durante cuarenta días entre Mayo y Junio de 1994 (Fig. 3.9) fueron reportados previamente (Aramendia *et al.*, 1995).

En dicha oportunidad se obtuvieron entre 0.027 y 0.047 ppm para  $NO_2$  y 0.002 y 0.007 ppm para  $SO_2$ . Los valores bajos para  $SO_2$  están de acuerdo con los bajos niveles de azufre encontrados típicos de las gasolinas locales.

Los valores promedio obtenidos para  $NO_2$  están de acuerdo con los valores promedio mensuales hallados en la Av. Belgrano. Los valores más altos corresponden a tubos pasivos colocados en la zona céntrica, en áreas donde el nivel de

tránsito es alto. Los tubos colocados en áreas con bajos niveles de tránsito mostraron una concentración más baja. No obstante, la diferencia entre los valores encontrados en ambos sitios es pequeña. Este resultado es consistente con la presencia de vientos cambiantes durante el tiempo de medida, que causan una mezcla continua de masas de aire.

### ***3.5 Conclusiones***

Sobre la base de los resultados discutidos en el presente capítulo, emergen las siguientes conclusiones.

Los valores de las concentraciones de todas las especies consideradas son el resultado de la mezcla de emisiones vehiculares con masas de aire limpio. Las emisiones vehiculares son indudablemente la mayor fuente de CO y NO<sub>x</sub>. La velocidad de viento relativamente alto y la geografía plana de la ciudad no permiten la acumulación de los contaminantes durante la mayoría de los días. Esta situación cambia en el caso de días continuos con baja velocidad de viento. Esta situación se presentó durante el invierno, cuando la concentración promedio móvil durante un período de ocho horas para CO fue superior a 9 ppmV a una altura de 10 metros sobre una avenida relativamente ancha. En la generalidad de los casos, las concentraciones de contaminantes primarios tienden a cero durante la noche, cuando el tránsito se hace casi nulo y constituye una regla general observar cada mañana una atmósfera limpia y renovada.

La distribución de los promedios de las concentraciones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> medidas usando tubos pasivos no presenta grandes variaciones sobre la ciudad. Este hecho puede ser interpretado en términos de la capacidad de mezcla como resultado de vientos moderados en todas las direcciones.

Dado que la concentración de ozono es en general muy baja durante el día es de esperar que los procesos fotoquímicos posean un rol menor en el sitio de monitoreo. Es probable que esto sea válido para el resto de la zona urbana con alta densidad de tránsito. Las concentraciones de O<sub>3</sub> permanecieron bajas inclusive durante el verano, cuando la radiación solar es alta. Estos valores son consistentes con los altos niveles de NO que prevalecen durante el día.

Se observaron perfiles diarios altamente repetitivos de CO (y concordantemente de NO<sub>x</sub>) durante el período, en condiciones en que la distribución y la densidad del tránsito permanecen constantes. Este hecho permitió realizar un estudio estadístico de los perfiles diarios de CO, clasificando los días de acuerdo con el valor de velocidad promedio de viento, ( $\bar{V}$ ). Este análisis brinda la posibilidad de predecir la concentración horaria promedio de CO para cada día, considerando solamente el valor de  $\bar{V}$  característico de dicho día.

Es posible estudiar y cuantificar la turbulencia presente en la atmósfera a través de la señal obtenida para monóxido de carbono a alta frecuencia de muestreo, así como observar ciclos periódicos de tránsito y/o emisión, los cuales ocurren en escalas temporales diferentes, a través de la transformación de la señal de concentración en función del tiempo al espacio de frecuencias.

# *Capítulo 4*

*Modelado de tendencias promedio*

#### 4.1 Introducción

El establecimiento de la conexión existente entre las emisiones provenientes del tránsito y las concentraciones medidas requiere la formulación de hipótesis sobre las fuentes de emisión, dado que éstas difícilmente pueden ser relevadas y caracterizadas completamente. Los modelos que describen los procesos de dispersión, requieren considerar la concentración de fondo (*background*) y el aporte local, dentro de las condiciones meteorológicas y la topografía particular en que se desarrollan dichos procesos. El conocimiento de la densidad del flujo vehicular es relevante debido a que las concentraciones esperadas son, entre otros factores, directamente proporcionales al promedio del número de vehículos y sus características.

Los modelos convencionales de dispersión son empleados para hacer comparaciones entre las concentraciones obtenidas a través del modelado y los valores registrados, con el objeto de entender el papel de las emisiones de fondo y los efectos de la cavidad que forma la calle.

Los factores de emisión son conocidos, actualizados y revisados corrientemente en la mayoría de los países desarrollados (US-EPA, 1985, Economopoulos, 1993). Estos factores, conjuntamente con los inventarios de las fuentes de emisión, permiten estimar tendencias y comportamientos para ciudades y regiones de todo el mundo (Costa y Baldasano, 1996; Sjödin *et al.*, 1996; Qin y Chan, 1993).

Una visión del estado del arte en lo referente al modelado de la dispersión de contaminantes de fuentes móviles en arterias urbanas debe sin duda tener en cuenta el trabajo pionero de Johnson *et al.* (1973), conjuntamente con la revisión de Maldonado y Bullin (1977), el extenso trabajo de Yamartino y Wiegand (1986) y la recopilación de Vadoulakis *et al.* (2002, 2003). Los modelos de dispersión como el de Johnson tratado en este capítulo trabajan solamente con emisiones primarias sin incluir las transformaciones químicas de los mismos, este tema se abordará en el Capítulo 5. En el presente caso esta simplificación se justifica enteramente en virtud de los resultados obtenidos (Capítulo 3).

En este capítulo se avanza en una primera aproximación sobre el problema de establecer la vinculación entre las concentraciones promedio y las fuentes potenciales dentro de las condiciones específicas de contorno de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Normalmente se encuentran severas limitaciones cuando se trata de realizar este tipo de análisis, debido fundamentalmente a los siguientes obstáculos: a) la falta de



datos medidos sobre emisiones vehiculares, b) la insuficiencia de datos de flujo vehicular, c) la inaccesibilidad de datos de concentraciones de fondo (*background*) y d) la carencia de datos meteorológicos en el sitio de medida.

Para comprender el contexto de la situación, debemos mencionar que recién en 1998 se ha iniciado la medida de emisiones vehiculares, bajo un ciclo de manejo estandarizado US-IM240, en un solo sitio dependiente de la Secretaria de Medio Ambiente (Vassallo *et al.*, 1999). Esta facilidad se ha empleado para caracterizar emisiones de vehículos nuevos para la industria automotriz y las emisiones del sistema de transporte que consume nafta y gas natural pero no para vehículos diesel, como los que cuenta el abultado parque de vehículos de transporte público de pasajeros y de carga.

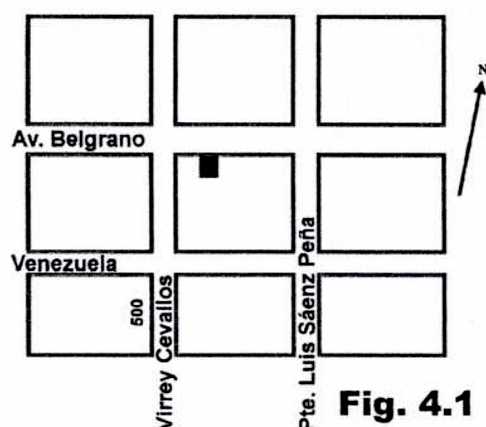
Por otro lado, la Ciudad de Buenos Aires y el AMBA, con una extensión y una densidad de población que convierten al área en una de las mayores metrópolis a escala mundial, no posee ningún sistema de monitoreo ambiental trabajando en forma sistemática, particularmente, no posee una red de monitoreo de la calidad del aire. A pesar de los esfuerzos para establecer una red de medición (Gidhagen *et al.*, 1997; Weaver y Balam, 1997), su implementación se encuentra paralizada debido a problemas políticos y financieros.

La información sobre calidad de aire es fragmentaria y obtenida por diferentes instituciones sin un planeamiento conjunto (ver Capítulo 1). Los datos cubren diferentes períodos y sitios y en la mayoría de los casos no existen mediciones simultáneas de variables meteorológicas (Borthagaray *et al.*, 2001). Debido a ello fue necesario basarse en los datos meteorológicos recogidos por el Servicio Meteorológico Nacional, el que posee tres estaciones meteorológicas que cubren el área de Buenos Aires (Villa Ortúzar, Ezeiza y Aeroparque) pero ninguna en las cercanías del sitio de medida.

Bajo estas restricciones, se desarrolla en este capítulo un modelo de tendencias promedio con el menor número de parámetros experimentales posible. Ello permitirá extraer sólo conclusiones generales, ya que los detalles particulares requieren una caracterización más ajustada de los datos de entrada. A partir del modelo empleado se llega a una adecuada pero limitada interpretación de los datos experimentales medidos, a través de sus promedios, con el fin de estimar tendencias en la concentración de CO y NO<sub>x</sub> en la zona céntrica de Buenos Aires.

#### 4.2 Datos experimentales y datos de entrada

Se tomaron los promedios horarios de CO medidos entre el 18 de Junio y el 30 de Septiembre de 1996 en la Av. Belgrano al 1500, cubriendo todo el invierno, el período más crítico en cuanto a contaminación del aire. Durante este período las temperaturas diarias promedio se hallaron entre 10 y 14 °C. Según lo comunicado por la Secretaria de Transporte de la Nación, tanto la composición como la densidad de vehículos permanece constante durante este período. Tal como fue mostrado en el Capítulo 3, la mayor fuente de emisiones primarias son los vehículos de combustión interna y debido a que la temperatura varía en un estrecho intervalo, los factores de emisión pueden considerarse constantes (Economopoulos, 1993). Por otra parte, el análisis aquí desarrollado supone una distribución semanal constante de tasas de emisión. Ello se juzgó apropiado para todo el período a excepción de dos semanas, las cuales fueron apartadas del análisis y corresponden a las vacaciones de invierno. En contraste con las vacaciones de verano, en que la densidad de tránsito disminuye drásticamente, durante las vacaciones de invierno se observa un incremento significativo del tránsito en la zona céntrica de la ciudad. Debido a la estricta proporcionalidad entre las concentraciones de CO y NO<sub>x</sub> Capítulo 3, el análisis aquí realizado puede extenderse a las emisiones de NO<sub>x</sub>.



**Fig. 4.1**

Fig. 4.1: Detalle del Sitio de medida.

En la Fig. 3.1a y 3.1b se indica la ubicación del sitio de medida. En la Fig. 4.1 se observa la misma con respecto a las intersecciones de las calles aledañas. La Av. Belgrano posee una inclinación de un ángulo de 5°, con respecto a la dirección Este—

Oeste. Este hecho permite considerar que los vientos provenientes de las direcciones Este y Oeste soplan aproximadamente a lo largo de la avenida y los provenientes de las direcciones Norte y Sur son perpendiculares a ella. Puede verse en la Fig. 4.1 que el receptor se encuentra en la vereda Sur de la Av. Belgrano, por lo que el sitio se encuentra situado a sotavento (*leeward side*) cuando el viento sopla desde el Sur y a barlovento (*windward side*) cuando el viento sopla del Norte.

Se establecieron cinco condiciones según la dirección del viento, las que se muestran en la Tabla 4.1. Cada condición de viento, a excepción de “Calma”, comprende tres direcciones de viento, cada una de las cuales corresponde a un ángulo de  $\pm 15^\circ$ , por lo que cada condición cubre un sector de  $90^\circ$ .

Según puede verse en la Fig. 3.1a, el sitio de estudio está situado aproximadamente a 3 Km al Oeste y 4 Km al Sur del Río de la Plata a 1.5 Km al Sudoeste del área del microcentro. Las densidades de población y de tránsito pueden suponerse similares a ambos lados de la línea Sudoeste–Noreste que pasa a través del sitio de medida.

**Tabla 4.1 Condiciones Meteorológicas**

| Condición  | Vientos desde |
|------------|---------------|
| Calma      | –             |
| Este       | E, ENE, ESE   |
| Oeste      | W, WNW, WSW   |
| Sotavento  | S, SSW, SSE   |
| Barlovento | N, NWN, NNE   |

**Tabla 4.2 Dimensiones de la avenida y localización del receptor**

| Parámetro                   | Símbolo | Valor |
|-----------------------------|---------|-------|
| Largo de la calle           | -       | 120 m |
| Ancho de la calle           | $W$     | 26 m  |
| Altura media de edificación | $H$     | 26 m  |
| Altura del receptor         | $z_R$   | 12 m  |

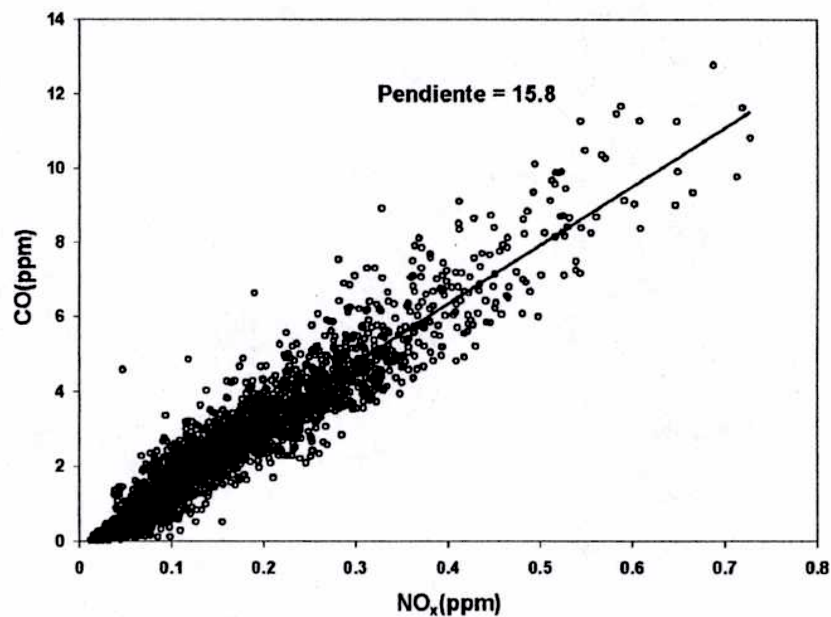
En Tabla 4.2 se señalan las medidas geométricas del cañón urbano en estudio. La vereda Norte posee alturas de edificación homogénea de alrededor de 26 m, mientras que en la vereda Sur los edificios poseen diferentes alturas entre 15 y 30 m.

Los parámetros meteorológicos fueron provistos por el Servicio Meteorológico Nacional. En este estudio se utilizaron los datos provenientes de la estación meteorológica de Villa Ortúzar, la que posee una ubicación con características urbanas similares a las del receptor. El análisis está restringido a los días de la semana laborables en los que el perfil de tránsito es claramente discernible. Durante los fines de semana o días feriados el flujo vehicular se reduce dramáticamente y se hace menos clara la distribución horaria vehicular (ver Capítulo 3).

Cada día, a excepción de situaciones sostenidas de calma, se comporta independientemente del día anterior y por consiguiente, cada día laborable puede ser caracterizado en forma independiente.

#### ***4.3 Análisis preliminar***

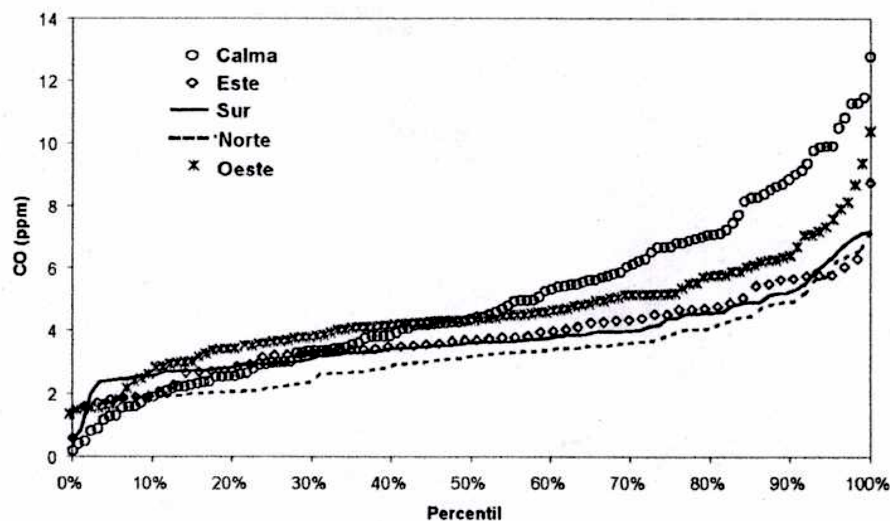
La concentración de CO está fuertemente correlacionada con la de NO<sub>x</sub> durante todo el período de medida, tal como se puede ver en la Fig. 4.2, sugiriendo una fuente en común para ambos gases. En la Fig. 4.2 se ha representado el conjunto completo de los datos usados para el modelo. Por lo dicho anteriormente se usa para el modelo sólo los datos de CO.



**Fig. 4.2**

Fig. 4.2: Concentración de CO vs. concentración de  $\text{NO}_x$  representando el conjunto completo de datos usados para el modelo.

Del gráfico de distribución de frecuencias acumuladas de concentración de CO discriminando por dirección de viento puede extraerse información relevante (Croxford y Penn, 1998). En la Fig. 4.3 pueden observarse los porcentajes de las medidas por debajo de una dada concentración de CO (percentiles) para cada una de las cinco condiciones meteorológicas de la Tabla 4.1. El gráfico se construyó en base a los promedios horarios obtenidos durante el día, entre las 8:00 y las 20:00 hs.



**Fig. 4.3**

Fig. 4.3: Distribución de frecuencias de CO clasificadas según dirección del viento.

De este gráfico pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- En condiciones de calma el 50 % de los promedios horarios registrados muestran una concentración de CO superior a las 4 ppm. Por encima del percentil 50 % el gráfico se mantiene por sobre las restantes condiciones de viento. Esto es claro y esperable como consecuencia de condiciones de mala ventilación.
- La distribución de frecuencias con vientos desde el Oeste está claramente por encima del resto de las direcciones. Las curvas (excluyendo la condición de calma) son casi paralelas entre sí, lo que quiere decir que la distribución es la misma pero con valores de CO sistemáticamente mayores para algunas direcciones, en particular Oeste.
- No se aprecian diferencias entre los vientos provenientes del Este y las direcciones perpendiculares.
- Cuando el sitio de medida está en sotavento (viento Sur), las concentraciones son levemente más altas, que bajo condiciones de barlovento (viento Norte), sin observarse marcadas diferencias.



Las altas concentraciones prevalecientes con viento Oeste están probablemente relacionadas con la emisión de la zona altamente poblada y con alta densidad de tránsito. Sin embargo, no se observa una situación similar con viento Sur, a pesar de que las condiciones poblacionales y de tránsito deberían ser similares a las del Oeste.

Otro hecho notorio es la marcada ausencia del efecto de cañón urbano (*street canyon*), si bien las concentraciones son algo más altas con viento Sur. Este efecto es claramente observado en trabajos como el de Croxford y Penn (1998) y en las mediciones efectuadas en puente Saavedra (ver Capítulo 7). La localización del receptor a una altura de 12 m y la altura media de los edificios que forman la cavidad explican la ausencia de un efecto marcado.

#### **4.4 Aplicación del modelo de cañón urbano, obtención de tendencias promedio**

El procedimiento más difundido, a la hora de adoptar coordenadas espaciales para los problemas de dispersión como el presente, es definirlos en forma relativa a la dirección del viento. En particular,  $x$  será la dirección del viento,  $y$  la dirección perpendicular y  $z$  la altitud o nivel desde el suelo.

La concentración de un dado contaminante en un determinado punto receptor con coordenadas  $(x_R, y_R, z_R)$  está compuesta por el aporte de dos contribuciones (Johnson, 1973): a) concentración difusa o de fondo, *Background*, ( $C_B$ ), proveniente desde numerosas fuentes espacialmente distribuidas en una amplia área y b) un aporte local producido por emisiones en la cavidad ( $C_C$ ). La concentración medida en el sitio receptor puede escribirse, entonces, como:

$$C(x_R, y_R, z_R) = C_B(x_R, y_R, z_R) + C_C(x_R, y_R, z_R) \quad [4.1]$$

La evaluación de la concentración de fondo se realiza considerando las fuentes por unidad de área, directamente proporcionales al promedio del factor de emisión en cada segmento de área. Para el modelado de la concentración de fondo se adoptó un modelo difusional gaussiano. Ello es estrictamente correcto sólo en el caso estacionario en una atmósfera turbulenta y homogénea, lo cual ha sido validado a través de datos experimentales (Hanna, 1982). Esta metodología es la aplicada corrientemente y sirve

como base en la mayoría de los modelos utilizados para describir el transporte de contaminantes con fines regulatorios (Dawidowski, 1997; Johnson *et al.*, 1973; Seinfeld y Pandis, 1998):

$$C_B(x_R, y_R, z_R) = \frac{Q_a}{u} \int_0^L dx \int_{-L/2}^{L/2} dy V(\tilde{x}, \tilde{y}) T(\tilde{x}, \tilde{y}) \quad [4.2]$$

$$T(\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y(\tilde{x})} \exp\left(-\frac{\tilde{y}^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad [4.3]$$

$$V(\tilde{x}, \tilde{z}) = V(x - x_R, z_R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z(\tilde{x})} \left\{ \exp\left(-\frac{(z_R - h_e)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z_R + h_e)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\} \quad [4.4]$$

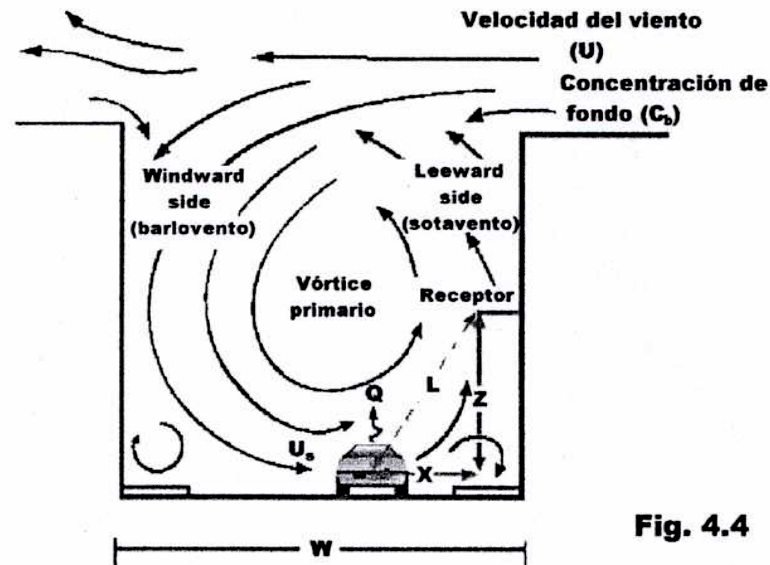
donde  $h_e$  es la altura promedio de emisión, igual para todos los segmentos,  $Q_a$  la emisión por unidad de área para determinado gas en  $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $u$  la velocidad de viento, y  $L$  la longitud de correlación, que determina la escala del volumen de aire que afecta al sitio del receptor,  $\tilde{x} = x - x_R$ ,  $\tilde{y} = y - y_R$ .

Los parámetros  $\sigma_y$  y  $\sigma_z$ , que determinan las distribuciones gaussianas de la concentración según la perpendicular a la dirección de viento y la vertical respectivamente, varían según la clase de estabilidad atmosférica (US-EPA, 1995). La asignación de las categorías o clases de estabilidad atmosférica para cada hora fue establecida a partir de datos meteorológicos de rutina disponibles a través del método Pasquill (ver Capítulo 1).

La altura promedio de emisión es pequeña en nuestro caso comparada con la altura del sitio receptor. El modelo fenomenológico de caja derivado por Johnson (1973) se ha utilizado para estimar el aporte vehicular local a la concentración medida. Si bien existen otros modelos más refinados, los cuales emplean una grilla tridimensional y se basan en la resolución de las ecuaciones fluidodinámicas (Sini *et al.*, 1996), debido a la incerteza en las variables de entrada se seleccionó un modelo simple para establecer una primera aproximación. De acuerdo con el modelo de caja, la existencia de un vórtice estable en la cavidad generado por la componente transversal de



la velocidad del viento, causa que la concentración a sotavento sea mayor que su valor a barlovento, ver Fig. 4.4, modificado de Johnson *et al.*, (1973).



**Fig. 4.4**

Fig. 4.4: Esquema de *street canyon*.

Cada carril  $l$  se comporta como una fuente lineal con un caudal de emisión  $Q_l$ . La estimación del promedio horario de la concentración se obtiene a través de la ecuación [4.5] para barlovento y con la ecuación [4.6] para sotavento (Johnson, 1973):

$$C_{c,l}^w = kQ_l \frac{H - z_R}{(v + 0,5)WH} \quad [4.5]$$

$$C_{c,l}^L = kQ_l \frac{H}{(v + 0,5) \left( d + \sqrt{X_l^2 + z_R^2} \right)} \quad [4.6]$$

donde  $k$  es un parámetro que debe ser ajustado a partir de los resultados observados,  $X_l$  es la distancia transversal desde la correspondiente línea de tránsito hasta el receptor y los demás parámetros fueron definidos en la Tabla 4.2. Los valores indicados en la misma tabla se usan para calcular  $X_l$  para cada carril.

Cuando el receptor no se encuentra en las condiciones de sotavento o barlovento, la concentración se calcula como el promedio de ambas situaciones extremas. El

modelo no es aplicable para condiciones de velocidad de viento menores que  $1 \text{ m s}^{-1}$ , por lo que se han omitido en el análisis los resultados correspondientes.

#### **4.5 Caracterización de las fuentes de emisión**

Aunque las concentraciones medidas sugieren que el tránsito es la principal fuente de contaminación en el punto receptor, se realizó un inventario de emisiones para discernir la magnitud de otras fuentes. Las otras fuentes posibles de CO y NO<sub>x</sub> son la calefacción domiciliaria y las emisiones desde dos estaciones de potencia termoeléctricas localizadas en las cercanías del sitio de monitoreo. En cuanto a las fuentes industriales, estas no deben tenerse en cuenta debido a que no existen industrias cercanas y el efecto de aquellas que se encuentran ubicadas a distancia puede considerarse despreciable.

La contribución de las estaciones térmicas de potencia fue evaluada por Bajano *et al.* (1999). A partir de estos estudios se observa que el aporte de la generación de potencia al deterioro de la calidad del aire respecto de las emisiones de CO y NO<sub>x</sub> en el sitio de medida puede considerarse despreciable.

La contribución doméstica se produce esencialmente a través de la calefacción y el suministro de agua caliente y en menor medida, por las cocinas y hornos empleados en la cocción de alimentos. El combustible empleado es gas natural prácticamente en forma exclusiva. Como promedio, la densidad poblacional en la zona céntrica es del orden de 40.000 habitantes por Km<sup>2</sup>. Este conglomerado de numerosas fuentes pequeñas se trata como una fuente de área con intensidad  $Q_a$  en  $\text{mg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Debido a esto y a la imposibilidad práctica de considerar cada fuente de emisión y su contribución, los factores de emisión para este tipo de fuente se pueden expresar como la cantidad de gases contaminantes emitidos por m<sup>3</sup> de gas consumido. Como primera aproximación y dado que una gran parte de los dispositivos en uso son de diseño u origen extranjero, se han tenido en cuenta para las calderas típicas en Buenos Aires los factores hallados por US-EPA (1985). Se consideró además que las mismas se hallaban en buen estado de mantenimiento y su manejo era el correcto. Estos factores representan un valor de 620 Kg de CO y 1600 Kg de NO<sub>x</sub> por tonelada de gas consumido. Los datos sobre consumo de gas fueron estimados a partir de información recogida de las facturas y consumos a que se tuvo acceso, obteniendo un consumo promedio de unos 100 m<sup>3</sup> de

gas por habitante por mes durante el período de estudio. A partir de estos datos se evaluaron los factores de emisión de área para fuentes domésticas (ver Tabla 4.3).

**Tabla 4.3 Emisiones de área para fuentes domésticas**

| Contaminante    | $Q_a(mgm^{-2}s^{-1})$ |
|-----------------|-----------------------|
| CO              | $2,8 \cdot 10^{-4}$   |
| NO <sub>x</sub> | $1,4 \cdot 10^{-3}$   |

Las emisiones de área provenientes del transporte pueden evaluarse según la siguiente expresión,

$$Q_a(gm^{-2}s^{-1}) = N \sum_k F^k \alpha_k \quad [4.8]$$

donde  $N$  es la densidad de vehículos por segundo promedio para cada hora,  $F^k$  es el factor de emisión para la categoría  $k$  de vehículos y  $\alpha_k$  es la fracción de esta categoría respecto del total del volumen de tránsito. Si bien no se dispone de la densidad de tránsito en la Av. Belgrano durante todo el período bajo consideración, se tomó el promedio horario del número de vehículos en cada categoría así como la densidad total de vehículos suministrada por la Secretaria de Transportes de la Nación para esta avenida en particular el 23 de Septiembre de 1996.

Los factores de emisión para cada categoría fueron tomados de Economopulos (1993) considerando valores promedio para motores en régimen (motores que han llegado a su temperatura de trabajo). Como se ha mencionado más arriba, no hay, al momento, mediciones de emisiones para todas las categorías necesarias. Se requiere cuidado en la organización y categorización de la flota en los distintos tipos de máquinas y motores, para establecer las correspondencias al asignar factores de emisión. La Tabla 4.4 resume la información necesaria.

**Tabla 4.4 Factores de emisión de vehículos**

| Categoría       | $\alpha_i$ | $F_{CO}^k / g_{CO} km^{-1}$ | $F_{CO}^k / F_{NOx}^k$ |
|-----------------|------------|-----------------------------|------------------------|
| Automóviles I   | 0.20       | 18                          | 10                     |
| Automóviles II  | 0.30       | 25                          | 13                     |
| Automóviles III | 0.30       | 28                          | 18                     |
| Diesel livianos | 0.18       | 1                           | 1.6                    |
| Motocicletas    | 0.02       | 10                          | 214                    |

Las emisiones vehiculares dependen de la velocidad de circulación, la cual es menor durante el día debido obstrucciones al libre flujo vehicular. Este efecto se tuvo en cuenta, incrementando un 20% los factores promedio de emisión durante las horas diurnas y disminuyéndolos en un 20% durante la noche.

Se estimaron los factores de emisión promedio con el fin de comparar las emisiones provenientes del tránsito con otras fuentes. Si se consideran las horas diurnas, el número de vehículos por hora es aproximadamente 2000 en la zona central de la ciudad, lo cual permite estimar un factor de emisión por unidad de área de:

$$Q_a (m gm^{-2}s^{-1}) = 0.23 \text{ para CO y } 0.02 \text{ para NO}_x. \quad [4.9]$$

Si se comparan estos valores con los mostrados en la Tabla 4.3 es claro que las emisiones del transporte son las únicas relevantes en el sitio de monitoreo. Esto es particularmente válido para la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, no sólo debido al considerable parque automotor sino también a que el gas natural es el combustible mayoritariamente empleado para cualquier otro propósito.

#### **4.6 Resultados**

Para el cálculo de la concentración de fondo se evaluaron los parámetros requeridos por la ecuación [4.2]. Se adoptó un valor constante para la emisión de área, independientemente de la dirección del viento. La dependencia de la concentración de fondo con la dirección es sólo tomada en cuenta a través de la dependencia de la longitud de correlación. Esta distancia  $L$ , necesaria para la evaluación de las concentraciones

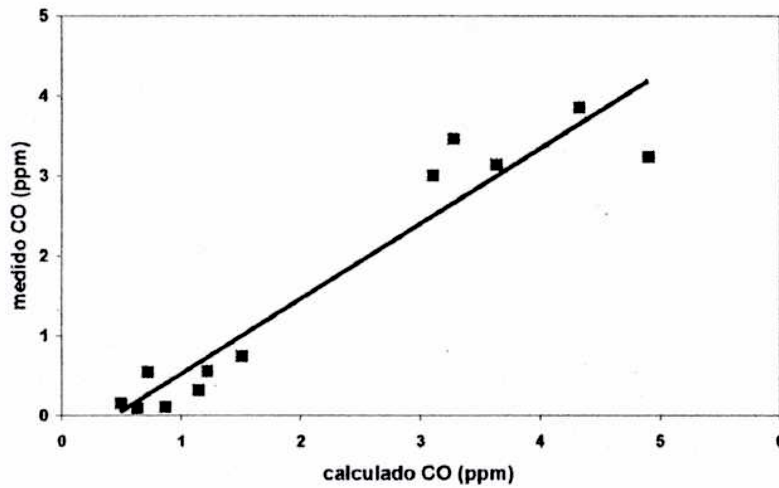
promedio horarias es definida para las direcciones Sur y Oeste como la distancia recorrida por el viento en una hora de acuerdo con su velocidad. Para las direcciones Este y Norte la distancia es tomada como el mínimo entre la distancia recorrida por el viento en una hora y la distancia al Río de la Plata, por lo que a través del parámetro  $L$  se tiene en cuenta el aporte, de acuerdo con la dirección del viento, que llega al sitio de medida ya sea desde el río o del resto de las direcciones.

El uso de factores de emisión de área a lo largo de diferentes distancias se justifica debido a que no existen grandes avenidas en la vecindad del sitio de monitoreo y a que el mismo se encuentra en una zona relativamente homogénea con respecto a otras avenidas o calles en todas las direcciones.

Los valores de los parámetros  $\alpha_y$  y  $\alpha_z$  fueron tomados para cada condición de estabilidad de acuerdo a US-EPA (1995). La distribución del tránsito empleada es diferente para el cálculo de las concentraciones promedio de fondo, que para la Av. Belgrano. Esto es debido a que la Av. Belgrano es una avenida de un solo sentido de circulación, mientras que la concentración de fondo debe reflejar ambas situaciones.

El parámetro  $k$  definido en las ecuaciones 4.5 y 4.6 para la contribución del *street canyon* fue ajustado con los datos medidos el 23 de Septiembre de 1996. Se tomaron específicamente estos datos debido a que, durante este día, se midieron en forma simultanea el número de vehículos y las concentraciones de gases en el sitio de monitoreo. Algunas horas de este día se presentaron con viento en condiciones de calma, por lo que la velocidad y dirección del viento no se encuentran definidas; estas horas fueron excluidas. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que el modelo no es apropiado para velocidades de viento muy bajas.

La mejor regresión fue obtenida para  $k = 8$  (Fig. 4.5), por lo que este valor fue el adoptado para el resto de los cálculos.



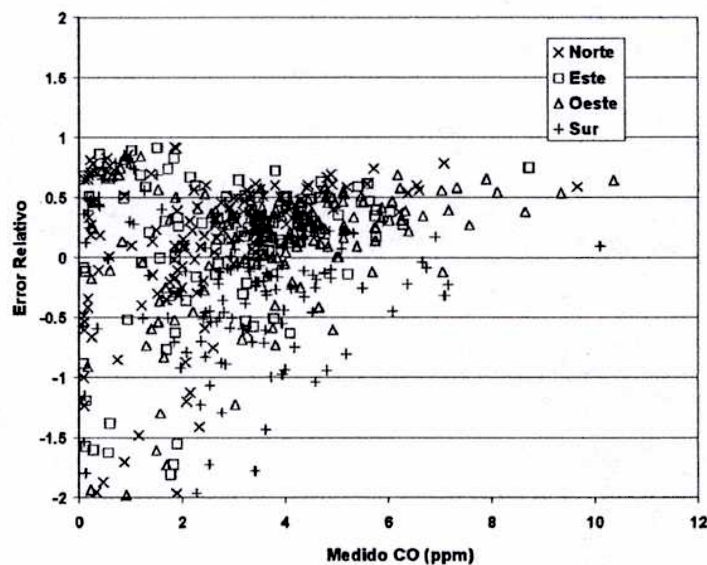
**Fig. 4.5**

Fig. 4.5: Recta de ajuste para el parámetro  $k$  a través de medidas de la concentración de CO y densidad de tránsito correspondientes al 23 de Septiembre de 1996.

Durante el período considerado se analizaron 60 días laborables, descartando los promedios horarios obtenidos con velocidades de viento menores que  $1 \text{ m s}^{-1}$ . Los fines de semana no fueron tenidos en cuenta debido a que el flujo vehicular disminuye abruptamente y el patrón diario es errático, por lo que el flujo vehicular disponible no representa esta situación.

En la Fig. 4.6 se muestran los errores relativos obtenidos para la concentración de CO, definidos para cada hora según:

$$\varepsilon_r = \frac{\langle [CO] \rangle_{\text{medido}} - \langle [CO] \rangle_{\text{calculado}}}{\langle [CO] \rangle_{\text{medido}}} \quad [4.10]$$

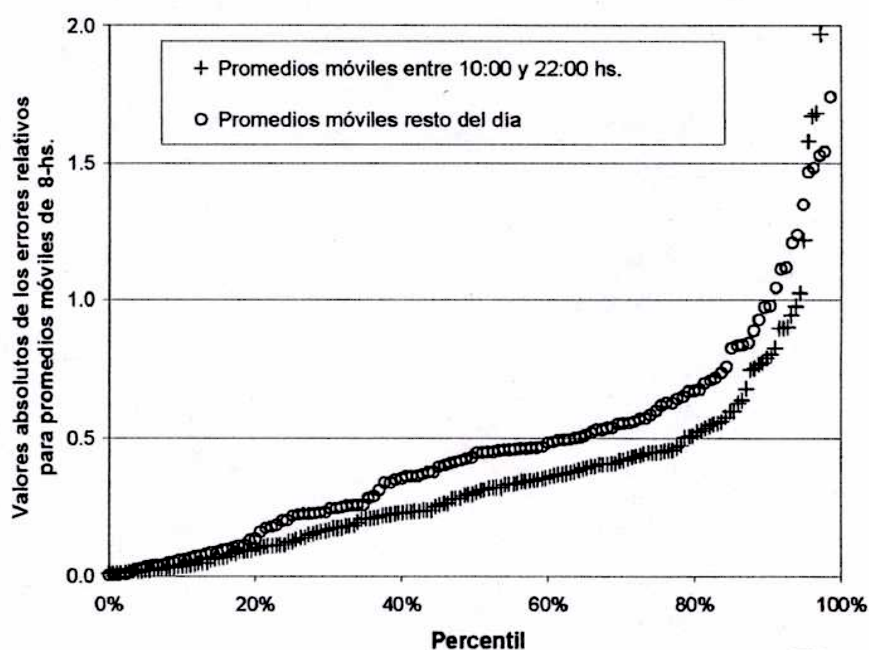


**Fig. 4.6**

Fig. 4.6: Error relativo según la ecuación [4.10]. Los valores son clasificados según los diferentes sectores de viento.

Luego de desglosar los resultados según las cuatro direcciones principales de viento, N, E, S y W, la mayor discrepancia entre los valores experimentales y los calculados de hasta un factor tres de sobreestimación ocurre para concentraciones medias bajas en CO (por debajo de 3ppm). Sin embargo la mayoría de los valores se encuentran en la zona de error relativo  $\pm 0.5$ .



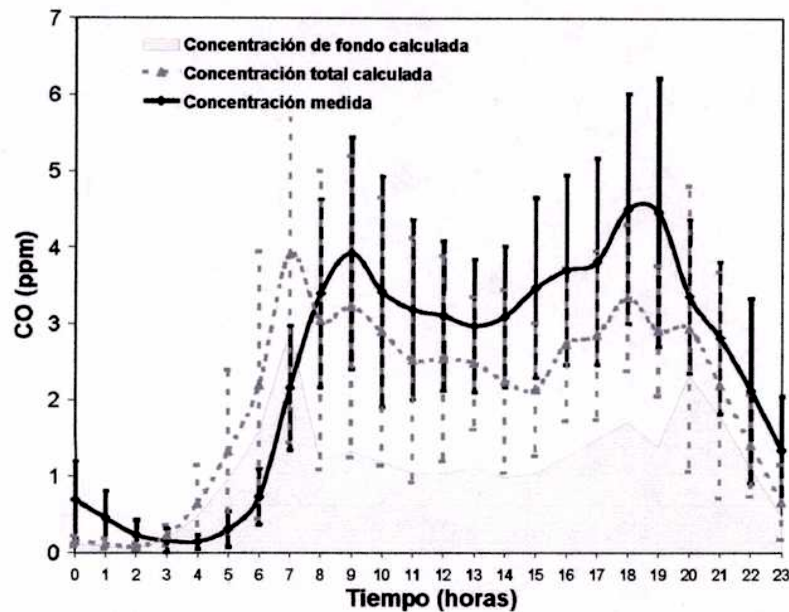


**Fig. 4.7**

Fig. 4.7: Distribución de frecuencias del módulo del error relativo, entre concentraciones de CO como promedio de 8 horas, calculadas y experimentales, clasificadas según alto y bajo tránsito.

En la Fig. 4.7 se muestra la distribución acumulada de los módulos de los errores relativos para los promedios móviles de 8 hs, que es el período regulado en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (ver Estándares de Calidad de Aire). Se agruparon de acuerdo al período de mayor tránsito (entre las 10:00 y 22:00) y el restante (noche tarde y a la mañana temprano). Se evidencia en el gráfico que las mayores discrepancias corresponden al último período, cuando las fluctuaciones relativas entre el flujo vehicular considerado y el verdadero son mayores. Hay que destacar también que aproximadamente el 80% de los valores calculados, dentro de las horas laborales, están dentro de un error relativo de  $\pm 0.5$ . Este porcentaje decrece a un 60% en condiciones de densidad de tránsito bajo. La sobreestimación puesta en evidencia en la Fig. 4.6 es esencialmente independiente de la dirección del viento, y dado que el período cubre un amplio intervalo de velocidades de viento, es notorio destacar que una mejor caracterización del flujo vehicular horario mejoraría los datos calculados a través de este modelo.



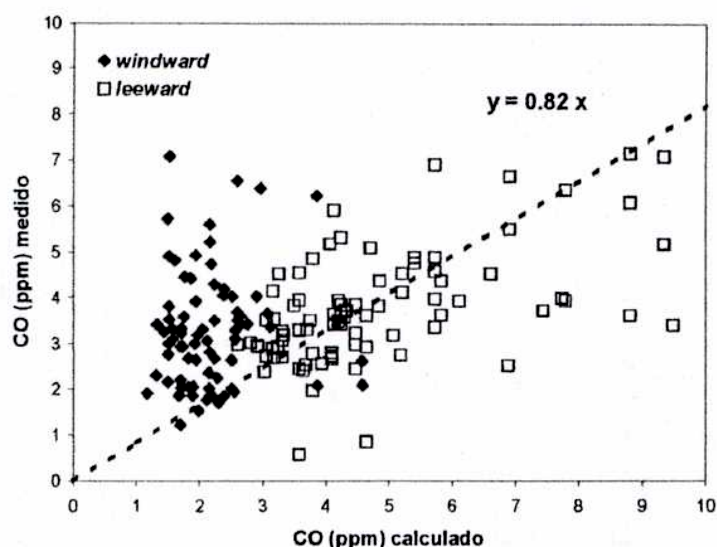


**Fig. 4.8**

Fig. 4.8: Promedios de concentraciones de CO medidas y modeladas para días laborales. Las barras indican la variabilidad intrínseca como desvío estándar.

En la Fig. 4.8 se analizan los promedios de las concentraciones de CO medidas y calculadas indicando la contribución al total de la concentración de fondo, para cada hora del día sobre todo el período en estudio. Para cada hora se muestra además la variabilidad, tanto de los valores medidos como la de los calculados. Esta variabilidad (indicada por barras en el gráfico) corresponde, para el caso de las concentraciones medidas, a: 1) diferentes condiciones meteorológicas 2) diferentes flujos vehiculares diarios. Este último aporte no se ve reflejado en las concentraciones calculadas a través del modelo debido a la utilización como dato de entrada de una densidad de tránsito igual para todos los días considerados. Éste es el motivo por el cual la variabilidad intrínseca de las concentraciones medidas es mayor que la variabilidad obtenida a través del modelo. Las características remarcables son: 1) la contribución local a la concentración de CO es significativa, excepto para las primeras y últimas horas del día cuando el flujo vehicular cae abruptamente y la concentración de CO sigue a este comportamiento y 2) el ajuste sobre todo el conjunto de medidas es bueno,

reproduciendo los promedios horarios y su variabilidad, a pesar de no ser satisfactorio para la descripción instantánea (hora a hora) de la concentración debido a la carencia de datos locales de entrada.



**Fig. 4.9**

Fig. 4.9: Concentraciones horarias de CO, medidas vs calculadas bajo condiciones de viento perpendicular a la Av. Belgrano.

En la Fig. 4.9 se grafican los valores calculados vs. los valores observados para vientos perpendiculares a la avenida para horas diurnas en días laborables. La recta es forzada a pasar por el origen, obteniéndose una pendiente de 0,82. Por otra parte, si bien el aporte al total de la concentración observada debido al efecto de la cavidad es importante, no se observan diferencias entre sotavento y barlovento aunque el modelo predice diferencias marcadas entre estas dos condiciones de viento. Esto se debe a que los valores calculados para las condiciones de sotavento son sistemáticamente sobreestimados mientras que para las condiciones de barlovento son subestimados. En promedio, las concentraciones medidas son adecuadamente reproducidas cuando el modelo incluye tanto la concentración de fondo como el aporte local, pero para

direcciones de viento específicas se ven discrepancias importantes para los promedios horarios. Los datos experimentales no muestran un notorio efecto de *street canyon*, lo que es sugerido por la distribución mostrada en la Fig. 4.3. Lo asumido en el modelo es adecuado para valores promedio sobre períodos extendidos pero no es capaz de explicar el comportamiento de las concentraciones con las condiciones meteorológicas en forma de promedio horario para un día en particular.

La relación entre las concentraciones medidas de NO<sub>x</sub> y CO que se muestra en la Fig. 4.2, posee una pendiente de 15,8. De los factores de emisión y de la composición del tránsito, mostrados en las Tablas 4.3 y 4.4, el valor teórico de esta relación es de 15,9, lo que indica que el tránsito es el factor preponderante en determinar la concentración de dichos gases y que la emisión vehicular en la Av. Belgrano ha sido correctamente caracterizada a través de los factores de emisión utilizados.

#### **4.7 Conclusiones**

En el presente capítulo se presenta el primer intento de modelar las concentraciones de NO<sub>x</sub> y CO en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Para este objetivo fue necesario estimar diferentes factores de emisión y postular una serie de hipótesis, sobre todo en las condiciones de los vehículos y acerca del tránsito. El modelo usado presenta una adecuada descripción de los datos experimentales a través de sus promedios y puede ser empleado para estimar tendencias en la concentración de CO en la zona céntrica de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Todos los parámetros fueron tomados de datos locales o de bibliografía estándar internacional, a excepción del parámetro, *k*, el cual fue ajustado usando información recogida en un día en particular. El valor de este parámetro afecta la precisión del modelo. Para mejorar los datos de entrada debería contarse con un conjunto de medidas más extensas de densidad de tránsito que refleje las variaciones estacionales.

La contribución al total de la concentración de CO por efecto del cañón urbano es importante. Esta contribución puede ser del 30% o más de la concentración total medida. No se ha observado la dependencia de la concentración de CO con la dirección del viento, en particular el efecto en condiciones de barlovento y de sotavento. Esto puede ser justificado debido a que, si bien fue razonable asumir una distribución espacial homogénea de emisiones de área, esto es una representación ideal de una

región urbana muy compleja. Otro posible factor relacionado con este efecto es que el cañón fue modelado como un cañón simétrico y el efecto de la no uniformidad de las alturas de los edificios no fue tenido en cuenta. Los futuros intentos de modelado no sólo requerirán modelos hidrodinámicos que representen con mayor precisión la realidad de los procesos de dispersión, sino también disponer de la precisa información sobre el flujo vehicular horario, emisiones vehiculares, concentraciones de fondo dependientes del lugar o la dirección y mediciones meteorológicas específicas en el sitio.

El modelado de la concentración en áreas urbanas, no sólo es importante para aclarar la dinámica del transporte de contaminantes y de los procesos de difusión, sino además constituye una potente herramienta para la toma de decisiones. Este capítulo muestra que es posible obtener una adecuada descripción de los datos medidos con un número relativamente pequeño de parámetros independientemente de los detalles del lugar cuando se toman tendencias promedio. No obstante se deberán emplear modelos alternativos para velocidades de viento menores a  $1 \text{ m s}^{-1}$  cuando los efectos de la contaminación son más marcados. En países como Argentina, donde la información ambiental es escasa y fragmentada, los responsables del área pueden sacar ventaja de este tipo de ajustes para generar, por ejemplo, promedios horarios de emisiones para fuentes vehiculares, o estimar factores de emisión, sin tener un conjunto completo de datos sobre densidad de tráfico y características del parque automotor (Olcese *et al.*, 2001).

# *Capítulo 5*

*Facultad de Agronomía*



### 5.1 Introducción

Entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998 se realizaron mediciones automáticas continuas de contaminantes gaseosos ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ ) en el predio de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires. Se registraron además parámetros meteorológicos básicos: temperatura, humedad, dirección, velocidad del viento y radiación solar total. La estación de monitoreo se situó en el centro del parque, que tiene una superficie de  $2,5 \text{ km}^2$  aproximadamente y está rodeado de avenidas con importante tránsito vehicular pero es escasamente transitado en su interior (ver Fig. 5.1).



Fig. 5.1: Mapa de la zona de la Facultad de Agronomía indicando la ubicación de la estación de monitoreo.

La estación de monitoreo se instaló en la parte posterior del pabellón principal. La toma de muestra se ubicó a un metro del piso y los sensores de la central meteorológica a una altura aproximada de 12 metros, sobre una torre de 6 metros de altura cuya base se encontraba ubicada en una terraza posterior a nivel del techo de la planta baja.

## 5.2 Contaminación primaria y comparación con la Av. Belgrano

Se observó que, tanto como en la Av. Belgrano, existe proporcionalidad entre las concentraciones de CO y la suma de las de óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , si bien los valores hallados son mucho menores. La relación  $\text{NO}_x/\text{CO}$  es algo mayor en la Av. Belgrano, lo cual puede deberse a diferencias en la composición vehicular entre ambas zonas (ver Fig. 5.2a).

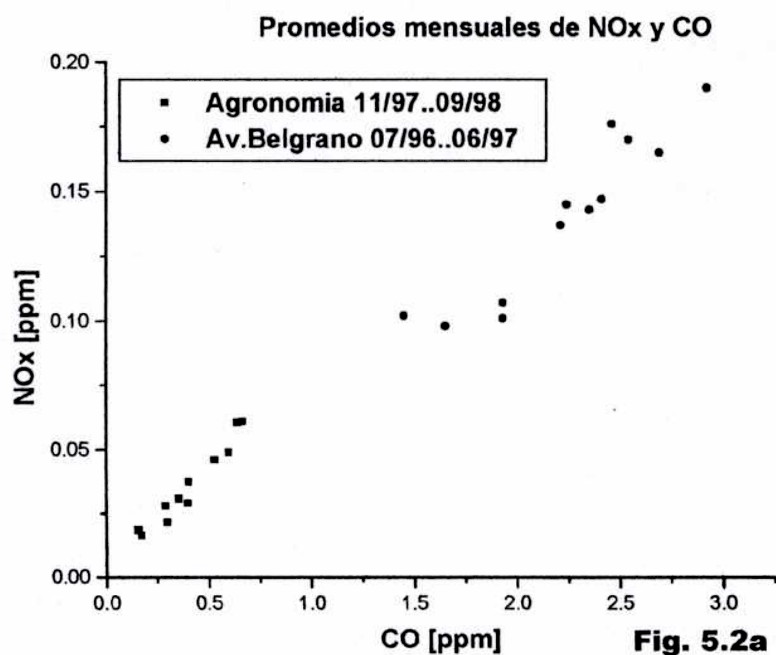


Fig. 5.2a: Promedios mensuales de  $\text{NO}_x$  vs. CO para la Facultad de Agronomía entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998 y para la Av. Belgrano entre Julio de 1996 y Junio de 1997.

En la Fig. 5.2b se realiza una representación similar indicando al mismo tiempo la dirección y la velocidad del viento (en forma relativa) entre el 29 y el 31 de Enero



de 1998. Se puede apreciar la relación inversa existente entre la concentración de contaminantes gaseosos primarios y la velocidad del viento.

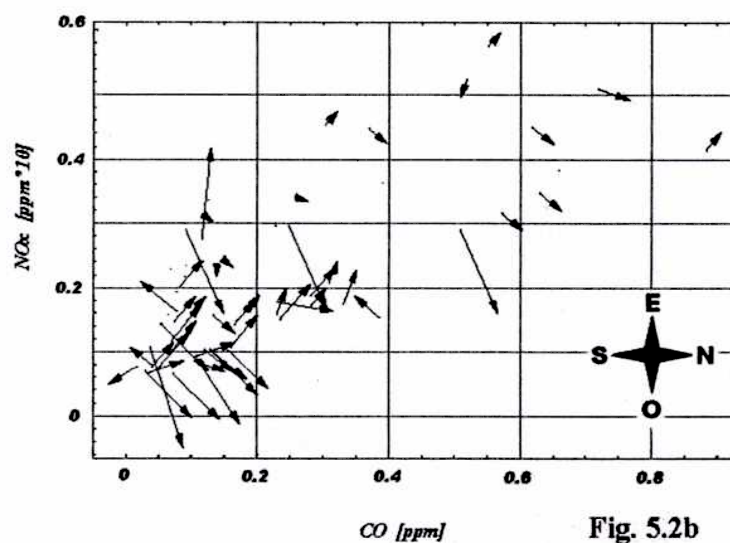


Fig. 5.2b: Promedios horarios de  $\text{NO}_x$  vs. CO indicando al mismo tiempo la dirección y la velocidad del viento (en forma relativa) en la Facultad de Agronomía entre el 29 y el 31 de Enero de 1998.

Los promedios mensuales determinados durante algo más de un año y su comparación con la Av. Belgrano pueden observarse en las Figs. 5.3a y 5.3b. Tanto en la Av. Belgrano como en el predio de Agronomía se observa una disminución de las concentraciones de CO y  $\text{NO}_x$  durante la primavera y el verano. Esto se debe a la mayor capacidad de ventilación existente para esta época del año (Mazzeo y Gassmann, 1991; Ulke y Mazzeo, 1997).

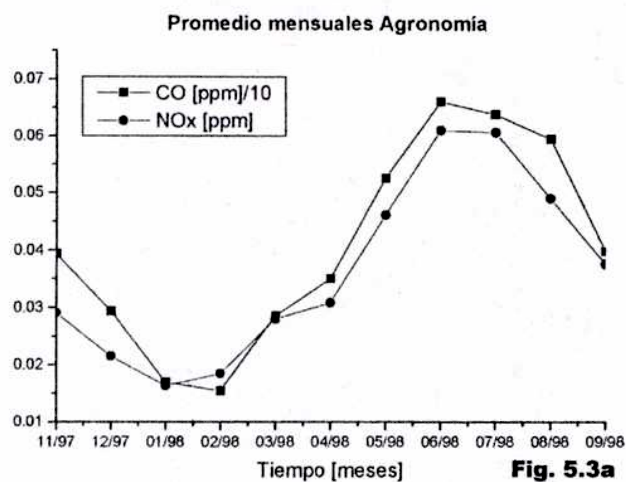


Fig. 5.3a: Promedios mensuales de CO y NO<sub>x</sub> medidos en la Facultad de Agronomía entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998.

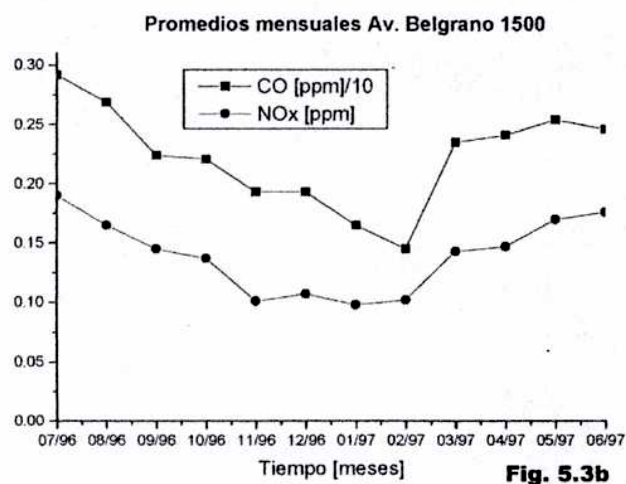


Fig. 5.3b: Promedios mensuales de CO y NO<sub>x</sub> medidos en la Av. Belgrano entre Julio de 1996 y Junio de 1997.

En la Fig. 5.4 se muestra la evolución horaria de NO<sub>x</sub>. Las cuatro trazas mostradas en este gráfico corresponden a promedios trimestrales, excepto durante Noviembre y Diciembre, en que no se llegó a completar el trimestre. Se diferencian

marcadamente los trimestres de primavera-verano de los correspondientes a otoño-invierno. Se observan dos máximos relativos, el primero a las 9:00 y el segundo a las 21:00, y dos mínimos, uno pasado las 5:00 y otro entre las 15:00 y las 16:00.

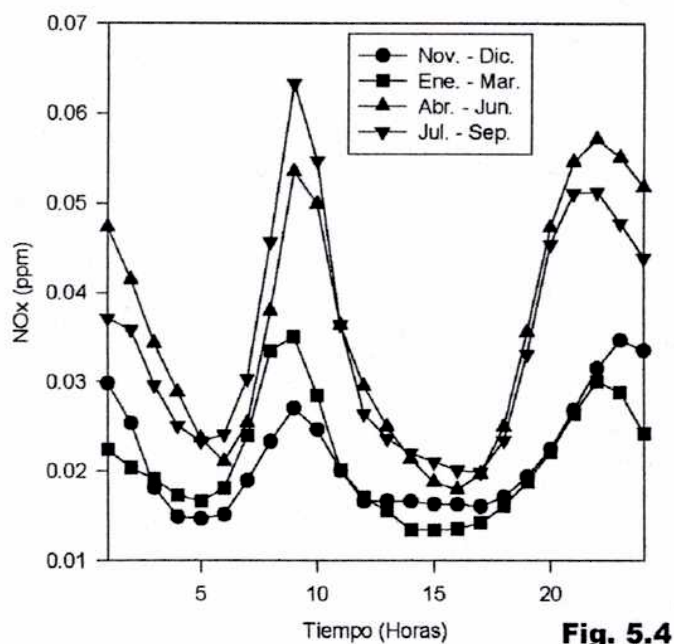


Fig. 5.4: Evolución de la concentración promedio horaria de NO<sub>x</sub>.

### 5.3 Contaminación secundaria y producción fotoquímica de ozono

Especialmente en días de alta irradiación solar se registraron concentraciones de O<sub>3</sub> superiores a las 60 ppb. Bajo estas condiciones se observaron relaciones NO/NO<sub>2</sub> menores que la unidad. En la Fig. 5.5 se muestran las concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno observadas, graficando simultáneamente la radiación solar para un día en particular (31/01/98). Puede observarse cómo la concentración de ozono sigue la evolución temporal de la radiación solar y que en estas circunstancias la relación NO/NO<sub>2</sub> es menor que la unidad. Ambos resultados constituyen una clara evidencia de la formación fotoquímica local de O<sub>3</sub>, ya que los altos valores registrados difieren a los esperados típicamente para la atmósfera limpia. Por otra parte es

virtualmente imposible que las altas concentraciones resulten del transporte de  $O_3$  de zonas colindantes, caracterizadas por mayores emisiones de  $NO_x$ .

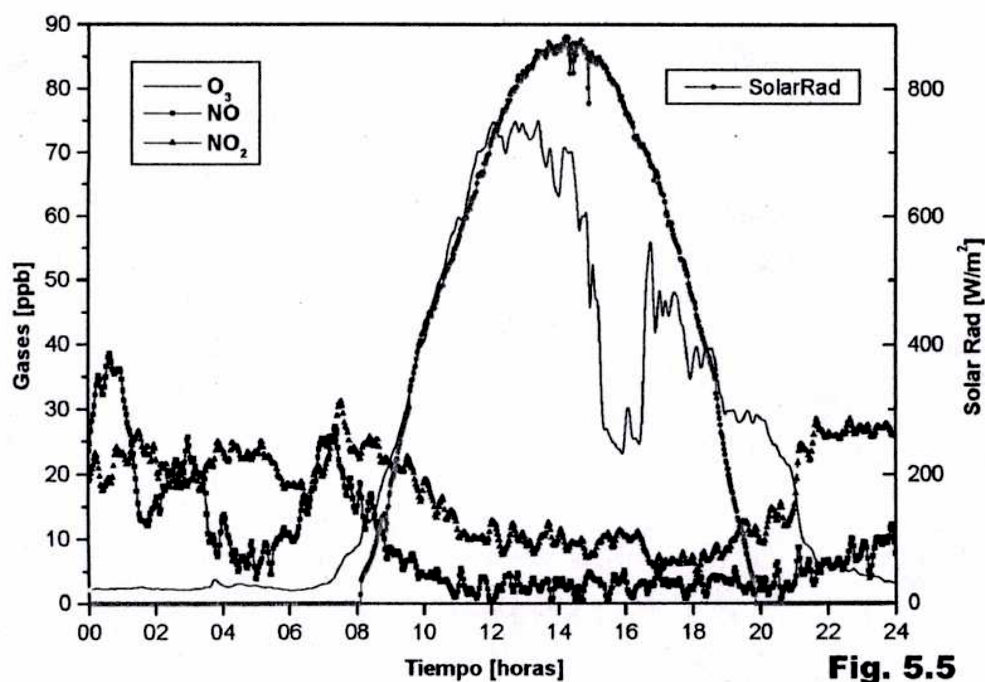
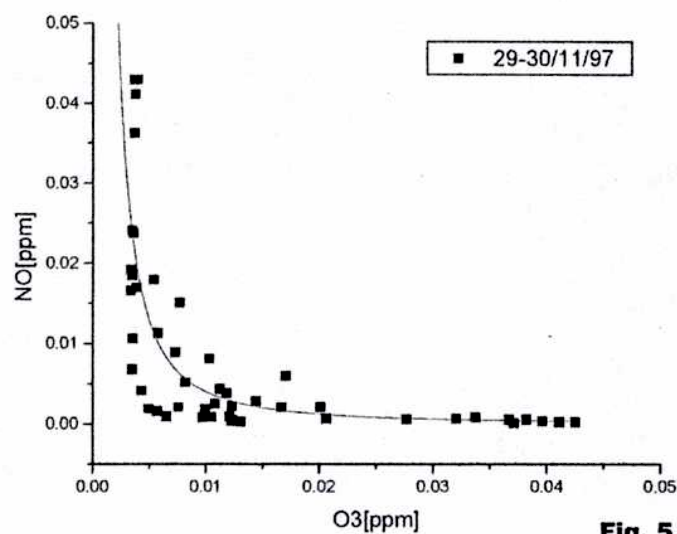


Fig. 5.5: Concentraciones de ozono y óxidos de nitrógeno, simultáneamente se muestra la radiación solar para el 31 de Diciembre de 1998.

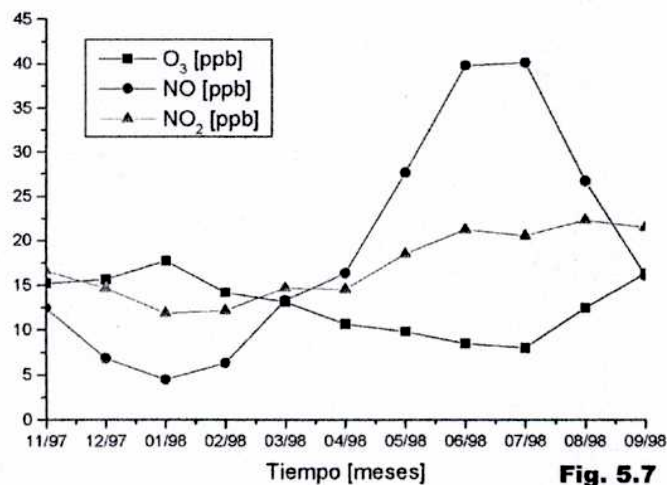
Existe en general una clara dependencia inversa entre las concentraciones de  $O_3$  y  $NO$ , tanto en forma instantánea (promedio de minutos u horas) como cuando se observan los promedios mensuales (ver Figs. 5.6 y 5.7). Este comportamiento resulta de la verificación de la reacción [1.3].





**Fig. 5.6**

Fig. 5.6: Concentraciones promedio horarias de NO vs. O<sub>3</sub> del 29 al 30 de Noviembre de 1997 en la Facultad de Agronomía.



**Fig. 5.7**

Fig. 5.7: Concentraciones promedio mensuales de O<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub> entre Noviembre de 1997 y Septiembre de 1998 en la Facultad de Agronomía.

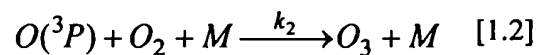
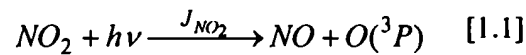
En la Fig. 5.7 puede observarse tanto la anti-correlación entre NO y O<sub>3</sub> como la variación estacional de NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. Se verifica además que el poder oxidante, expresado como la suma de las concentraciones de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, permanece constante

alrededor de 30 a 35 ppb a lo largo del año, con un leve incremento en primavera y verano.

A pesar de que las concentraciones de  $O_3$  son altas, no pueden caracterizarse situaciones como *smog* fotoquímico. En este caso se esperarían concentraciones mayores a 150 ppb (Seinfeld y Pandis, 1998; Finlayson y Pitts, 1986).

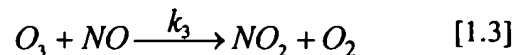
### 5.3.1 Fotoequilibrio de formación de $O_3$

Cuando se irradia  $NO_2$  a longitudes de onda menores que 420 nm ocurre la formación de ozono:



donde  $J_{NO_2}$  es la velocidad de fotólisis de  $NO_2$  por unidad de concentración y  $k_2$  es la constante de velocidad de tercer orden de la reacción [1.2].

El ozono reacciona rápidamente con NO:



de modo tal que no pueden coexistir simultáneamente altas concentraciones de ambas especies.

Si no existen otros mecanismos que involucren a las especies consideradas, la dinámica del sistema, que comprende sólo tres reacciones, puede resolverse usando la aproximación de estado estacionario para [1.1] y [1.2] y la existencia de fotoequilibrio entre la formación y la destrucción de ozono. La constante de tercer orden de la reacción [1.2] es (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$k_2 = 6,0 \times 10^{-34} \left( \frac{T}{300} \right)^{-2,3} \text{ cm}^6 \text{ seg}^{-1} \quad [5.1]$$

A nivel del mar la composición promedio del aire corresponde a 20,94% y 78,09% de oxígeno y de nitrógeno respectivamente. La concentración de oxígeno es  $2,094 \times 10^5$  ppm y la de terceros cuerpos es de  $1 \times 10^6$  ppm. Luego, la constante de pseudo primer orden de la reacción [1.2] es:

$$k'_2 = 3,37 \times 10^{15} T^{-4,3} \text{ seg}^{-1} \quad [5.2]$$

Para una temperatura de 300 K el tiempo de vida del oxígeno atómico es del orden de  $1,3 \times 10^{-5}$  seg, alcanzándose el estado estacionario prácticamente en forma instantánea. Debido a su alta reactividad esta especie posee en la troposfera concentraciones muy bajas, como puede demostrarse igualando las velocidades de las reacciones [1.1] y [1.2] para valores típicos de  $J_{NO_2}$  (ver más adelante).

Por otra parte (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$k_3 [\text{ppm}^{-1} \text{ seg}^{-1}] = 1,614 \times 10^4 T^{-1} \exp(-1430/T) \quad [5.3]$$

Una revisión de los valores obtenidos para esta constante cinética se encuentra en IUPAC (2001a).

La concentración de fotoequilibrio de  $O_3$  es:

$$[O_3] = \frac{J_{NO_2} [NO_2]}{k_3 [NO]} \quad [5.4]$$

La concentración de ozono resulta ser directamente proporcional a la velocidad de disociación del  $NO_2$  y, por lo tanto, a la intensidad de la radiación solar, e inversamente proporcional a la concentración de NO.



### 5.3.2 Cálculo de $J_{NO_2}$

$J_{NO_2}$  se calculó por integración numérica, evaluando la siguiente expresión (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$J_{NO_2} = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle \sigma_{NO_2}(\lambda, \Delta\lambda, T) \rangle \langle \phi_{NO_2}(\lambda, \Delta\lambda, T) \rangle \langle I(\lambda, \Delta\lambda) \rangle \Delta\lambda \quad [5.5]$$

donde  $\lambda_1 \approx 290$  nm es el límite de alta energía de la radiación solar en la troposfera (por debajo de dicha longitud de onda prácticamente no existe radiación solar a nivel troposférico) y  $\lambda_2 \approx 420$  nm, límite de baja energía para la disociación del  $NO_2$ ,  $\sigma_{NO_2}$  es la sección eficaz de absorción,  $\phi_{NO_2}$  es el rendimiento cuántico de disociación de  $NO_2$ . Estos últimos dependen de la temperatura (ver Figs. 5.8 y 5.9) (IUPAC, 2001b). La irradiancia solar global espectral en unidades fotónicas,  $I$  [ $cm^{-2} s^{-1} nm^{-1}$ ], posee dos componentes: directa y difusa. Dependiendo del instrumento de medida se obtiene alguna de las componentes o la suma de ambas.

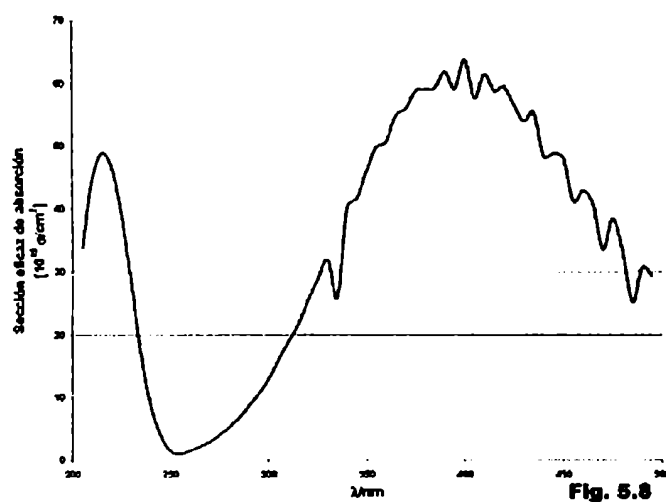


Fig. 5.8: Sección eficaz de absorción de  $NO_2$ ,  $\sigma_{NO_2}$ , a 298K.

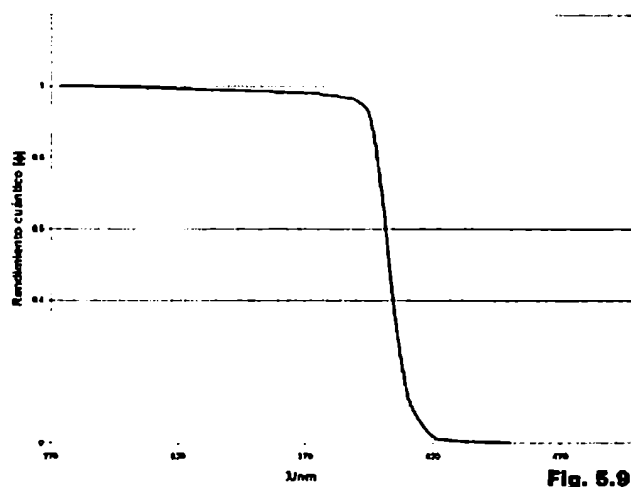


Fig. 5.9: Rendimiento cuántico de disociación de  $\text{NO}_2$ ,  $\phi_{\text{NO}_2}$ , a 298K.

La irradiancia solar global depende de la longitud de onda, de la latitud, del día y la hora, de la nubosidad y del tipo de zona (rural, urbana, desértica). Esto es debido fundamentalmente a las marcadas diferencias de albedo entre dichas zonas y a las características del material particulado suspendido en la atmósfera, el cual difiere en la distribución de tamaños y en su composición debido a su diferente origen (ver Capítulo 6).

Para obtener la irradiancia solar global espectral en  $\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$  se empleó el programa "Spectral Irradiance Model" (Jeffries H., Vers. 1.3, Oct. 1992). Este modelo utiliza la distribución espectral solar fuera de la atmósfera cuando la distancia sol tierra es igual al promedio de la trayectoria elíptica anual, corrigiéndola luego por la absorción de la columna de vapor de agua, ozono y gases permanentes presentes en la atmósfera y por la extinción del material particulado (promedio para zonas urbanas). El espectro calculado fue escalado a partir de la irradiancia solar global medida en el lugar. Ésta se observó experimentalmente en  $\text{W m}^{-2}$  entre 300 y 900 nm, mediante un sensor de radiación solar de la firma Davis Instruments (#7821) que forma parte de la estación meteorológica usada. El valor se registró como promedio cada 15 minutos. Para el caso particular del día 31 de Enero al mediodía solar en el predio de Agronomía se obtuvo una irradiancia solar global de  $900 \text{ W m}^{-2}$ , correspondiente al espectro representado en la Fig. 5.10.

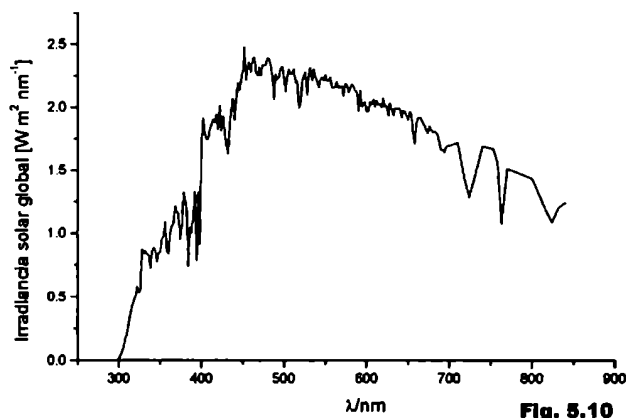


Fig. 5.10: Espectro calculado escalado con la radiación global medida en el lugar,  $900 \text{ W m}^{-2}$ , para el día 31 de Enero al mediodía solar en el predio de Agronomía.

La integración de este espectro entre 290 y 900 nm, por haber sido escalado al valor medido en el lugar, es de  $900 \text{ W m}^{-2}$ , y su forma corresponde a la del espectro solar troposférico, obtenido a partir de un modelo de atmósfera urbana típica. La integración entre los límites de la expresión [5.5], o sea entre  $\lambda_1 = 290 \text{ nm}$  y  $\lambda_2 = 420 \text{ nm}$ , da  $92,3 \text{ W m}^{-2}$ . Ésta es la energía por unidad de tiempo y superficie en el mes de Enero al mediodía solar, disponible para la reacción [5.1] en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

En 1994 se inició en nuestro país la instalación y operación de una red de registro permanente de la radiación ultravioleta y de la radiación activa en fotosíntesis y de la estimación de la columna total de ozono. Para tal propósito se instalaron radiómetros en Jujuy, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Trelew y Ushuaia, registrando datos cada minuto durante todo el año, con operación centralizada en el Instituto de Investigaciones en Ingeniería Genética y Biología Molecular, INGEBI-CONICET (Borthagaray *et al.*, 2001).

Los radiómetros empleados (GUV-511, Biospherical Instruments, Inc.) registran la radiación UV en cuatro canales centrados en 305, 320, 340 y 380 nm. Se eligió un día en particular (08/01/2002), el cual fue despejado (sin nubosidad), y se recalculó y se escaló para ese día el espectro en el mediodía solar, integrando

numéricamente entre 305 y 380 nm. La forma general en esta zona espectral se corresponde con la modelada, si bien el modelo muestra una estructura fina particular, la cual no es resuelta por los radiómetros ya que determinan la radiación a longitudes de onda específicas. La energía por unidad de tiempo y área se encuentra sobrestimada en aproximadamente un 10% en este intervalo, que representa aproximadamente el 70% del intervalo de interés para el cálculo de  $J_{\text{NO}_2}$ . Dado que la diferencia no es significativa y puede deberse a factores locales se utilizó el espectro informado en la figura para los cálculos subsiguientes.

A partir de la irradiancia solar global espectral, recalculada en unidades fotónicas, la sección eficaz de absorción y el rendimiento cuántico se evaluó  $J_{\text{NO}_2}$  a través de la expresión [5.5] 298 K, con un  $\Delta\lambda$  de 5 nm, obteniéndose  $0,478 \text{ min}^{-1}$ . Éste valor es del orden de  $J_{\text{NO}_2} = 0,488 \text{ min}^{-1}$  registrado a 298 K para el mediodía del 1° de Julio a 40° N (Finlayson y Pitts, 1986). Para observar el efecto de la temperatura se determinó también  $J_{\text{NO}_2}$  a 273 K, obteniéndose un valor de  $0.412 \text{ min}^{-1}$ .

Por otra parte, Bahe *et al.*, (1980) establecieron una regresión lineal entre  $J_{\text{NO}_2}$  y la irradiancia solar global en la ciudad de Bonn, Alemania, por medidas directas de la velocidad de fotólisis a través de un actinómetro, realizando medidas continuas en flujo de la concentración de óxidos de nitrógeno en equilibrio y de la irradiancia con un solarímetro, estableciendo la siguiente relación para  $J_{\text{NO}_2}$  en  $\text{min}^{-1}$ :

$$J_{\text{NO}_2} = 0,008 + 0,371 G \quad [5.6]$$

donde  $G$  es la irradiancia global solar en  $\text{cal cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Haciendo las conversiones convenientes y despreciando la ordenada al origen, se tiene

$$J_{\text{NO}_2} \approx 5,3 \times 10^{-4} I \quad [5.7]$$

donde  $I$  es la irradiancia global solar en  $\text{W m}^{-2}$ . Considerando  $I = 900 \text{ W m}^{-2}$  durante el mediodía solar en el mes de Enero, la constante de fotólisis es  $0,477 \text{ min}^{-1}$ , en excelente acuerdo con los valores hallados. La relación lineal [5.6] debe tomarse como promedio de múltiples condiciones meteorológicas a una temperatura de  $290 \pm 4 \text{ K}$ , ya

que fue obtenida con todos los datos registrados durante más de ocho meses corridos manteniendo la temperatura constante del actinómetro. La ecuación [5.7] se usó para calcular  $J_{NO_2}$  hora a hora durante todo el período considerado.

Por su parte, Seinfeld y Pandis (1998) toman como valor típico de  $J_{NO_2}$  para el 21 de Junio en Los Ángeles al mediodía como  $0,534 \text{ min}^{-1}$ , lo cual implica una irradiancia cercana a los  $1000 \text{ W m}^{-2}$ , que es un 10% mayor que el resultado para la Ciudad de Buenos Aires en verano.

### 5.3.3 Regímenes de producción y consumo de ozono

El parámetro

$$\zeta = \frac{\langle [NO] \rangle \langle [O_3] \rangle k_3}{\langle [NO_2] \rangle J_{NO_2}} \quad [5.8]$$

mide el alejamiento de la condición de fotoequilibrio producido entre otros factores por la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en presencia de NO (Carpenter *et al.*, 1998). Para su evaluación se usaron los valores calculados de  $J_{NO_2}$  a partir de la ecuación [5.7] y de  $k_3$  (ecuación [5.3]). Pueden diferenciarse claramente tres casos de acuerdo con el valor que toma el parámetro  $\zeta$ :

- a)  $\zeta = 1$  implica que  $k_3[NO][O_3] = J_{NO_2}[NO_2]$ , por lo que la velocidad de fotólisis es igual a la de la reacción [1.3]. El balance de ozono está gobernado exclusivamente por las reacciones [1.1], [1.2] y [1.3].
- b)  $\zeta < 1$  implica que  $J_{NO_2}[NO_2] > k_3[NO][O_3]$  y la velocidad de producción de ozono es mayor que la velocidad de consumo. En condiciones de radiación solar alta ( $I \geq 700 \text{ Wm}^{-2}$ ), este desbalance puede ocurrir por alguna de las siguientes causas:
  - i)  $[NO_2]$  es más alta que lo que correspondería según el estado fotoestacionario, lo cual puede deberse a la existencia de una fuente de emisión o aporte de  $NO_2$ , diferente de la producida por la reacción [1.3].
  - ii) El producto  $[NO][O_3]$  es más bajo que el correspondiente al fotoequilibrio, lo

cual puede ser debido a que el NO o que el O<sub>3</sub> reaccionen por otras vías, por lo general con compuestos orgánicos. Debe considerarse la posibilidad de la existencia de una fuente extra de NO que esté consumiendo O<sub>3</sub>, diferente al aporte de NO que proviene de la reacción de fotólisis (sistema abierto).

c)  $\zeta > 1$  implica que  $k_3[NO][O_3] > J_{NO_2}[NO_2]$ , siendo la velocidad de la reacción [1.3] mayor a la de fotólisis, En condiciones de alta irradiancia solar ( $I \geq 700 \text{ Wm}^{-2}$ ), esto puede ocurrir:

- i) por la existencia de otros sumideros de NO<sub>2</sub> distintos de la fotólisis.
- ii) porque el producto  $[NO][O_3]$  es más alto que el correspondiente al fotoequilibrio. Esto puede ser debido a que se esté generando NO y O<sub>3</sub> aportado por la fotólisis de NO<sub>2</sub>, proveniente de la oxidación de materia orgánica.

**Cuando  $\zeta < 1$  la atmósfera es reductora y por lo tanto se destruye O<sub>3</sub>.**

**Cuando  $\zeta > 1$  la atmósfera es oxidante y por lo tanto se genera O<sub>3</sub>.**

Para ilustrar los regímenes b.ii) y c.ii) se presenta en la Fig. 5.11 un diagrama debido a M.E. Jenkin (Wayne, 1999) para el caso especial de la oxidación de metano, que es susceptible de ser generalizado para el resto de los compuestos orgánicos reactivos, donde se pueden apreciar los dos regímenes caracterizados por la limitación de la fotoquímica que se establece a través, en este caso, de los óxidos de nitrógeno (ver Capítulo 1). A concentraciones bajas de NO se forman peróxidos orgánicos y no se restituye NO<sub>2</sub> y por lo tanto la producción de ozono disminuye. A mayores concentraciones de NO el ciclo se completa restituyendo OH<sup>\*</sup>, incrementando la concentración de NO<sub>2</sub> y aumentando la producción de ozono.

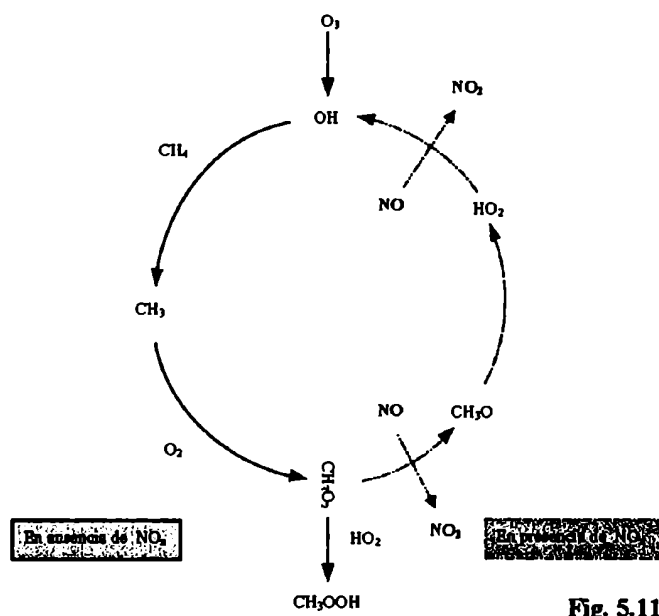


Fig. 5.11

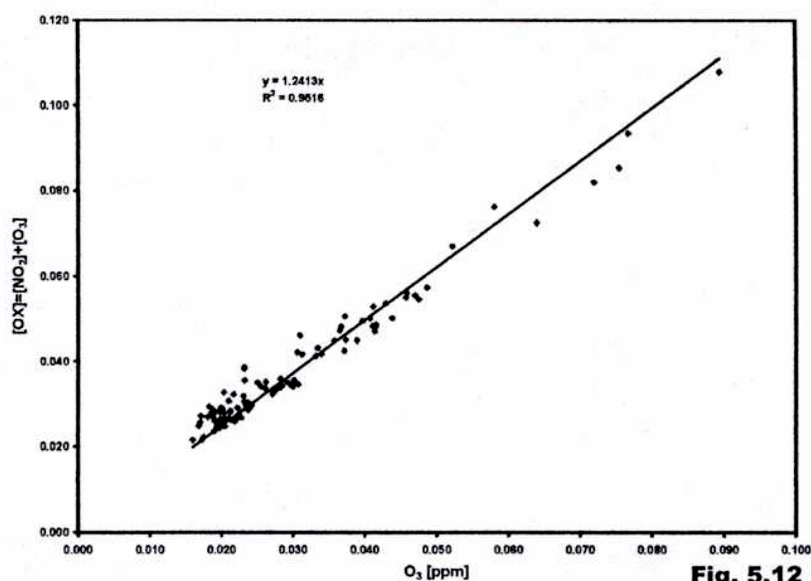
Fig. 5.11: Diagrama para la oxidación de metano.

#### 5.3.4 Estudio durante el mes de máxima irradiación

Para los días de Enero, cuando la irradiancia solar global es superior a  $700 \text{ W m}^{-2}$ , se observan las siguientes características:

- La capacidad oxidante,  $[OX] = [\text{NO}_2] + [\text{O}_3]$  se correlaciona linealmente con  $[\text{O}_3]$  con una ordenada al origen cercana a cero (ver Fig. 5.12). Se obtiene,  $[\text{O}_3] = 0,81 [OX]$ , lo cual indica que en estas condiciones el 80% de la capacidad oxidante se encuentra bajo la forma de ozono.

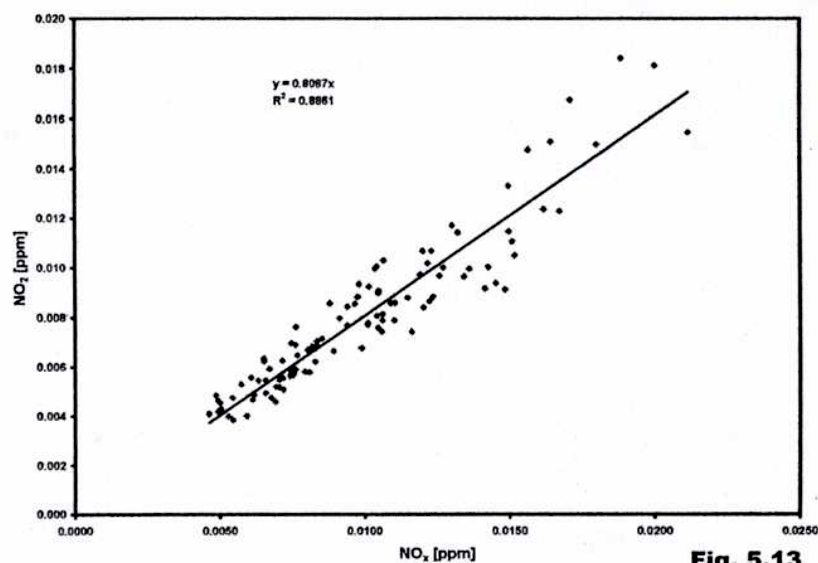




**Fig. 5.12**

Fig. 5.12: Capacidad oxidante ( $[OX]=[NO_2]+[O_3]$ ) vs.  $O_3$ , con la correspondiente recta de ajuste.

- b) La concentración de  $NO_x$  se correlaciona linealmente con la concentración de  $NO_2$  (ver Fig. 5.13) con una ordenada al origen cercana a cero,  $[NO_2]=0,81[NO_x]$ , lo que indica que el 80% de  $NO_x$  corresponde a  $NO_2$ . Al no superar las concentraciones de  $NO_2$  las 18 ppb las concentraciones medidas de  $NO$  son extremadamente bajas.



**Fig. 5.13**

Fig. 5.13:  $NO_x$  vs.  $NO_2$ , con la correspondiente recta de ajuste.

c) Se calcularon los valores horarios de  $\zeta$ , teniendo en cuenta el  $J_{NO_2}$  obtenido a partir de la irradiancia promedio para la hora correspondiente, con la restricción de que ésta fuese mayor que  $700 \text{ W m}^{-2}$ .  $\zeta$  oscila entre 0,5 y 1,3 (ver Fig. 5.14).

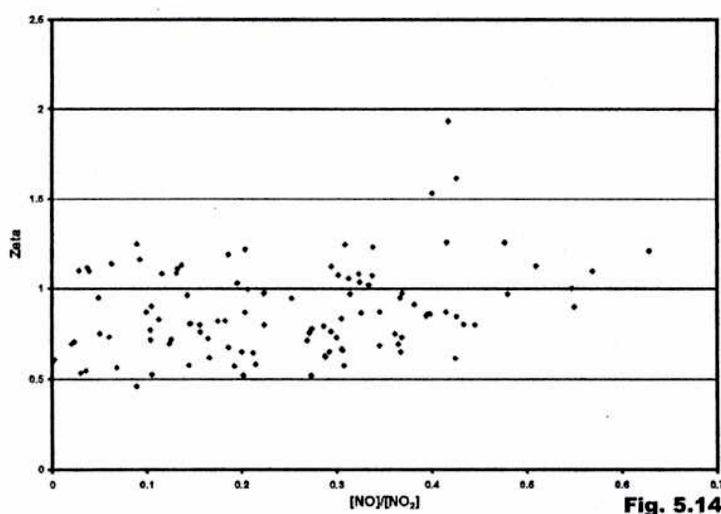


Fig. 5.14: Cálculo de  $\zeta$ , durante el mes de Enero teniendo en cuenta el valor de  $J_{NO_2}$  obtenido a partir de la irradiancia solar global promedio para la hora correspondiente, con la restricción de que ésta fuese mayor que  $700 \text{ W m}^{-2}$ .

Tomando en cuenta estas observaciones y un valor de la relación  $J_{NO_2}/k_3$  obtenido como promedio experimental por correlación de  $I[NO_2]/[NO]$  vs.  $[O_3]$  para los promedios horarios en Enero con irradiancia mayor a  $700 \text{ W m}^{-2}$  se obtiene un valor de 7,14 ppb, que corresponde aproximadamente a la mitad del esperado para máxima irradiancia, pueden ordenarse los valores típicos de concentración observados, que se presentan en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1  $\zeta$  y concentraciones típicas medidas en la Facultad de Agronomía**

| $\zeta$ | NO[ppb] | NO <sub>2</sub> [ppb] | O <sub>3</sub> [ppb] |
|---------|---------|-----------------------|----------------------|
| 0,5     | ~ 1     | 4,2                   | 15                   |
| 1       | ~ 2     | 8,4                   | 30                   |
| 1,5     | ~ 3     | 12,6                  | 45                   |

En la Tabla 5.1 se evidencia la baja concentración de NO y el régimen de generación de O<sub>3</sub> para  $\zeta = 1,5$ .

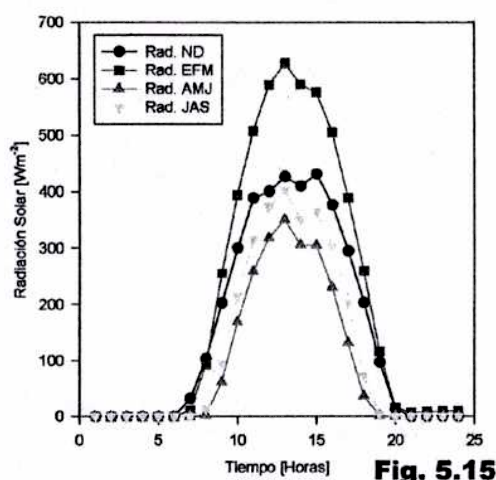
Cabe destacar que los puntos por los cuales  $\zeta > 1.3$  con una relación NO/NO<sub>2</sub> cercana a 0,4 en la Fig. 5.14 pertenecen a los días entre el 29 y el 31 de Enero. En particular, el registro obtenido para el día 31 se muestra en la Fig. 5.5, para el cual la concentración de ozono llegó a valores cercanos a 80 ppb coincidiendo con el máximo de irradiancia solar.

#### ***5.3.5 Dinámica de la generación de ozono y alejamiento del fotoequilibrio***

Según se desprende de las secciones anteriores, la fotólisis de NO<sub>2</sub> se adecua en forma instantánea a los niveles de radiación existentes, mientras que la reacción entre NO y O<sub>3</sub> es suficientemente rápida como para que se asuma el fotoequilibrio entre NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>. Sin embargo, el sistema simple de tres reacciones, [1.1], [1.2] y [1.3], no alcanza para describir el comportamiento de la atmósfera, en la que se verifican otros procesos. Entre ellos se cuentan la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, sin intervención de O<sub>3</sub>, simultánea a la oxidación de hidrocarburos (Fig. 5.11) y la reacción de O<sub>3</sub> con hidrocarburos reactivos, particularmente alquenos. Pero además, la atmósfera es un sistema abierto y el volumen de aire considerado recibe aportes de las

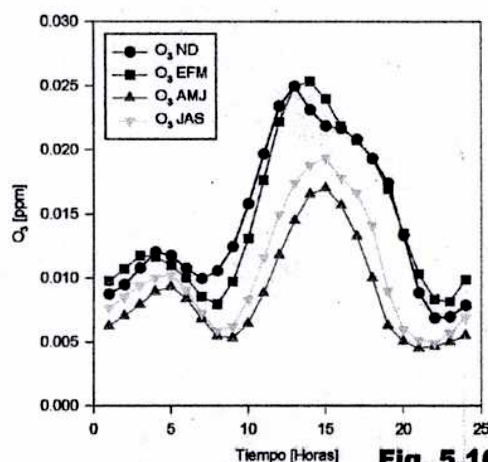
tres especies de las masas de aire que ingresan a la zona de medida y, particularmente para NO, de las fuentes locales, en especial el tránsito automotor. Dado que el tránsito es más intenso en las zonas circundantes, el aporte de NO conduce al consumo local de O<sub>3</sub>, mientras que la radiación solar alta, en concordancia con el aporte de hidrocarburos conduce a la formación de O<sub>3</sub>. La mezcla vertical conduce a su vez a la existencia de desbalances en la concentración de los tres gases. La existencia de otras reacciones fotoquímicas, como la fotólisis de aldehidos, es una fuente adicional de radicales y como tal, posee también relevancia en la formación de ozono.

No obstante esta complejidad, se observa que la evolución del ozono durante todo el año sigue a la irradiación solar global, medida como promedio horario (ver Figuras 5.15 y 5.16)



**Fig. 5.15**

Fig. 5.15: Irradiación solar global durante todo el año como promedios horarios a través de los diferentes trimestres del año, medida en la Facultad de Agronomía.



**Fig. 5.16**

Fig. 5.16: O<sub>3</sub>, como promedios horarios a través de los diferentes trimestres del año, medido en la Facultad de Agronomía.

Estas curvas se ajustaron a través de gaussianas para cada época del año, tanto para los niveles de ozono como para los de irradiancia. En estos ajustes se empleó una sola gaussiana diurna. Comparando los valores pico de ambas variables se puede apreciar un atraso en el máximo de concentración de ozono respecto del de la irradiación solar de 1,2 horas para los cuatro trimestres del año. La descripción a través de un único pico diurno en la concentración de ozono concuerda con la evolución de [OX].

Si se describe la evolución diaria del ozono por un pico nocturno y dos picos solapados diurnos según la siguiente expresión:

$$[O_3](t) = [O_3]_0 + \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{2\sigma_i \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-\frac{(t-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad [5.9]$$

se observa un atraso entre la radiación solar y la máxima concentración de ozono que oscila entre 1,6 y 1,7 horas. Los parámetros obtenidos de este ajuste para el caso del ozono se presentan en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2 Valores de los parámetros de ajuste según la ecuación [5.9] para cada trimestre (ND, EFM, AMJ y JAS)**

| Meses              | ND             | EFM            | AMJ            | JAS            |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $[O_3]_0$ (ppb)    | $7 \pm 0,4$    | $8 \pm 0,4$    | $5 \pm 0,2$    | $5 \pm 0,3$    |
| $\mu_1$ (h)        | $4,3 \pm 0,2$  | $3,5 \pm 0,2$  | $4,4 \pm 0,1$  | $4,0 \pm 0,2$  |
| $\sigma_1$ (horas) | $4,2 \pm 0,6$  | $3,7 \pm 0,7$  | $4,0 \pm 0,4$  | $4,2 \pm 0,6$  |
| $A_1$ (ppb h)      | $25 \pm 4$     | $17 \pm 4$     | $22 \pm 2$     | $26 \pm 4$     |
| $\mu_2$ (h)        | $12,9 \pm 0,2$ | $13,3 \pm 0,3$ | $13,7 \pm 0,9$ | $13,9 \pm 0,5$ |
| $\sigma_2$ (h)     | $5,0 \pm 0,4$  | $4,1 \pm 0,3$  | $3,7 \pm 0,8$  | $4,4 \pm 0,6$  |
| $A_2$ (ppb h)      | $109 \pm 8$    | $88 \pm 11$    | $47 \pm 23$    | $73 \pm 15$    |
| $\mu_3$ (h)        | $18,0 \pm 0,2$ | $17,7 \pm 0,4$ | $16,4 \pm 0,7$ | $17,3 \pm 0,4$ |
| $\sigma_3$ (h)     | $3,5 \pm 0,4$  | $3,8 \pm 0,5$  | $3,0 \pm 0,6$  | $2,7 \pm 0,6$  |
| $A_3$ (ppb h)      | $47 \pm 8$     | $47 \pm 11$    | $27 \pm 23$    | $22 \pm 14$    |

La aparición de un hombro a la derecha del pico principal de ozono, se debe a la ubicación de la toma de muestra, la cual recibe sombra durante toda la mañana y sol pleno pasado el mediodía. Esta característica es también reflejada por la radiación solar. Este acomodamiento o ajuste de la fotólisis del  $NO_2$  es especialmente puesto en

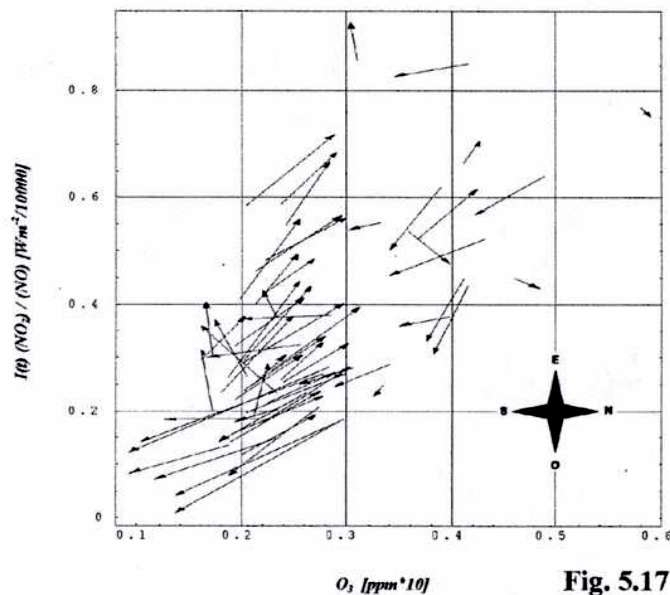
evidencia en las figuras 5.15 y 5.16 por el hombro o segundo pico diurno. Observaciones comparables de esta dinámica, pero a través de un radiómetro de  $\text{NO}_2$  fueron publicadas por Bahe *et al.*, (1980) durante un eclipse solar.

En la Fig. 5.17 se ha graficado el producto de la irradiancia por la relación  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ , lo que es proporcional a la velocidad de fotólisis de  $\text{NO}_2$  por unidad de concentración de NO, en función de la concentración de ozono registrada para el mes de Enero, excluidos los días desde el 29 al 31, con la condición de que la irradiancia fuera mayor que  $700 \text{ W m}^{-2}$ . La condición exigida sobre la irradiancia concuerda aproximadamente con las cinco horas de máxima radiación centradas en el mediodía solar y sólo es compatible con cielo despejado. En la misma figura se ve que las direcciones de viento predominante fueron NE y SE, mostrando que sólo son posibles bajas concentraciones de ozono con altas velocidades relativas de viento y a la inversa, suelen verse concentraciones altas de ozono cuando se establecen condiciones de calma o baja velocidad de viento. Ello se debe seguramente al aporte de NO de zonas circundantes.

Las condiciones prevalentes según la Fig. 5.17 son las de velocidad de viento relativamente alta y por ello, la situación predominante conduce a  $\zeta < 1$  (Fig. 5.14), es decir al consumo de ozono. Solo en los días de calma se registran valores de concentración de ozono significativamente altos. De cualquier manera, la producción de  $\text{O}_3$  en días con alta irradiación solar debe ser comparativamente alta pero el efecto no se observa debido a la titulación con NO.

Finalmente, el retraso de la producción de  $\text{O}_3$  puede deberse a la relativa lentitud de la producción de este gas activada por la oxidación de hidrocarburos. Esta conclusión debería ser verificada a la luz de nuevas experiencias. En consecuencia, puede concluirse que las mayores desviaciones del fotoequilibrio provienen del aporte de NO registrados en días de alta velocidad de viento.





**Fig. 5.17**

Fig. 5.17: Producto de la irradiancia por la relación  $[NO_2]/[NO]$  vs.  $[O_3]$  registrada para el mes de Enero excluidos los días desde el 29 al 31, con la condición de que la irradiancia sea mayor que  $700 \text{ W m}^{-2}$ .

#### 5.4 Conclusiones

La relación  $CO/NO_x$  hallada en la Facultad de Agronomía es algo mayor que la medida en la Av. Belgrano. Las variaciones mensuales y estacionales se corresponden con las halladas para Av. Belgrano, siendo éstas moduladas por las condiciones meteorológicas predominantes. La concentración de  $NO_x$  posee un perfil diario con dos picos, que siguen la evolución anual antes observada.

Se observa una proporcionalidad inversa entre la concentración de ozono y la concentración de óxido de nitrógeno, debida a la reacción [1.3].

Claramente se evidencia el aumento de la capacidad oxidante y la generación de ozono, incluso al observar los promedios mensuales, para la época de máxima irradiación solar.

No se han observado indicios de aumento del ozono troposférico por intrusión de masas de aire de origen estratosférico, ya que en estas circunstancias se esperaría la



titulación (reacción [1.3]) completa de NO independientemente del nivel de radiación existente.

Se pone de manifiesto la diferencia de la química del ozono durante la noche y las horas de irradiación solar, con registros diurnos que superan las 35 ppb, evidenciándose la producción de ozono y llegándose a registrar máximos de hasta 80 ppb en la época de alta irradiación solar y baja velocidad del viento.

Se ha podido observar la existencia de dos regímenes, con concentración de NO alta, como en la Av. Belgrano y con concentración de NO baja, como en la Facultad de Agronomía, haciéndose evidente el aumento del poder oxidante a través del aumento de la concentración de O<sub>3</sub>. Este comportamiento es característico de áreas verdes (Kuttler y Strassburger, 1999).

Simulaciones preliminares llevadas a cabo a través del programa OZIPR (US-EPA, 2000; Hogo y Gery, 1988) y modificaciones que poseen una versión reducida del mecanismo cinético (no informados en este trabajo), indicarían que el escenario es compatible con la generación de ozono limitada por la concentración de NO, lo que es corroborado por las mediciones realizadas sobre este gas, con valores extremadamente bajos cuando el ozono sobrepasa las 50 ppb.

El cálculo de la irradiancia solar global espectral concuerda con lo esperable y ha sido corroborado con mediciones independientes en el intervalo de 305 a 380 nm. Ello es de interés no sólo para el cálculo de J<sub>NO<sub>2</sub></sub>, ya que esta estimación es una buena aproximación a la energía por unidad de superficie y tiempo a la que están expuestos los organismos biológicos, incluido el hombre, en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Se validó la relación directa entre la radiación solar total y J<sub>NO<sub>2</sub></sub> para el caso de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires en verano.

Se describió y detalló la dinámica de generación de O<sub>3</sub> y el ajuste al fotoequilibrio en diferentes escalas temporales. El NO<sub>2</sub> proveniente de la reacción [1.3], superpuesto a otras vías de generación, hace que la fotólisis del NO<sub>2</sub> produzca un máximo de O<sub>3</sub> retrasado temporalmente con respecto al máximo de irradiación.

El parámetro  $\zeta$  resulta útil para establecer en qué situación y régimen de creación-destrucción de ozono se encuentra la atmósfera. Éste debe valer 1 en condiciones de fotoequilibrio, esto es cuando la velocidad de consumo de COVs es

despreciable, y puede alcanzar valores de hasta 4 durante severos episodios de *smog* fotoquímico.  $\zeta$  puede ser menor que 1 según Kewley (1980) cuando existe mezcla de *smog* con aire limpio. En el presente caso eso ocurre cuando se mezcla aire con altas concentraciones de NO (pero no *smog*) con el aire local rico en ozono.

Se calculó  $J_{\text{NO}_2} / k_3 = 0.017$  ppm como valor típico para el mediodía solar en días despejados de verano a 298 K. Este valor concuerda razonablemente con el valor de 0.01 ppm citado por Seinfeld como típico para el mes de Julio a 40° N durante el mediodía solar.

Para los días desde el 29 al 31 de Enero de 1998 se obtuvo  $\zeta = 1.3 \pm 0.3$  en condiciones de alta irradiación solar. A pesar de las bajas concentraciones de CO, NO<sub>x</sub> y probablemente hidrocarburos, se observa un efecto apreciable de la oxidación de materia orgánica, incrementando la concentración de O<sub>3</sub> troposférico en espacios sin tránsito (espacios verdes) en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

# *Capítulo 6*

*Calle Junín*

## **6.1 Introducción**

En los capítulos anteriores se describieron diferentes aspectos de la contaminación gaseosa, vinculándola con sus fuentes. Por otra parte se estudió el rol de las transformaciones fotoquímicas en la atmósfera de Buenos Aires. En el presente capítulo se presentan estudios sistemáticos sobre material particulado con el objetivo de echar luz sobre su concentración, origen y caracterización.

La calle Junín se encuentra ubicada en el macrocentro de la Ciudad Buenos Aires. Es una arteria angosta perpendicular a la Av. Belgrano, en la cual, después de las primeras horas de la mañana, se establece un ritmo de circulación aproximadamente constante durante el resto del día.

El muestreador de material particulado (PM2.5-PM10-TSP) se emplazó junto con un monitor de CO desde diciembre de 1998, a comienzos del verano, hasta septiembre de 1999, a comienzos de la primavera. Los equipos se instalaron en el edificio de la Facultad de Farmacia y Bioquímica (UBA), en la cátedra de Química Analítica Instrumental ubicada en el tercer piso de la calle Junín al 900 (ver Fig. 6.1). Las mediciones fueron realizadas a una distancia horizontal de unos cuatro metros de la línea de tránsito vehicular y a 15 metros del nivel de la calle aproximadamente. Esta altura se encuentra por debajo de la altura media de la edificación existente en la zona.



Fig. 6.1: Mapa de la zona de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, indicando con una flecha el sitio de medida.

Se encontró que el 80% del material particulado respirable es de origen esencialmente carbonoso y corresponde a la fracción fina (PM<sub>2.5</sub>), con niveles que exceden normas usualmente aceptadas, con el consiguiente impacto negativo sobre la salud humana. Comparando los resultados obtenidos con datos registrados en São Paulo por otros autores se infiere que la formación de material particulado secundario (fino) de origen fotoquímico es menos probable en Buenos Aires. En consecuencia, la contaminación registrada es esencialmente primaria. El tránsito vehicular es responsable en mayor medida de la contaminación observada.

## 6.2 Monóxido de carbono y densidad horaria vehicular

La intensidad del tránsito se incrementa desde las 6:00 h., llegando a un máximo entre las 9:00 y las 10:00 h.; luego queda relativamente constante durante la tarde y decrece lentamente hasta la noche. Este comportamiento, ilustrado para un día particular (7 Julio de 1999) en la Fig. 6.2, es coincidente con los estudios estadísticos realizados durante varios años por la Secretaría de Transporte de la Nación. El promedio horario de la concentración de monóxido de carbono y la velocidad y dirección del viento pueden verse en la misma figura para este día en particular.

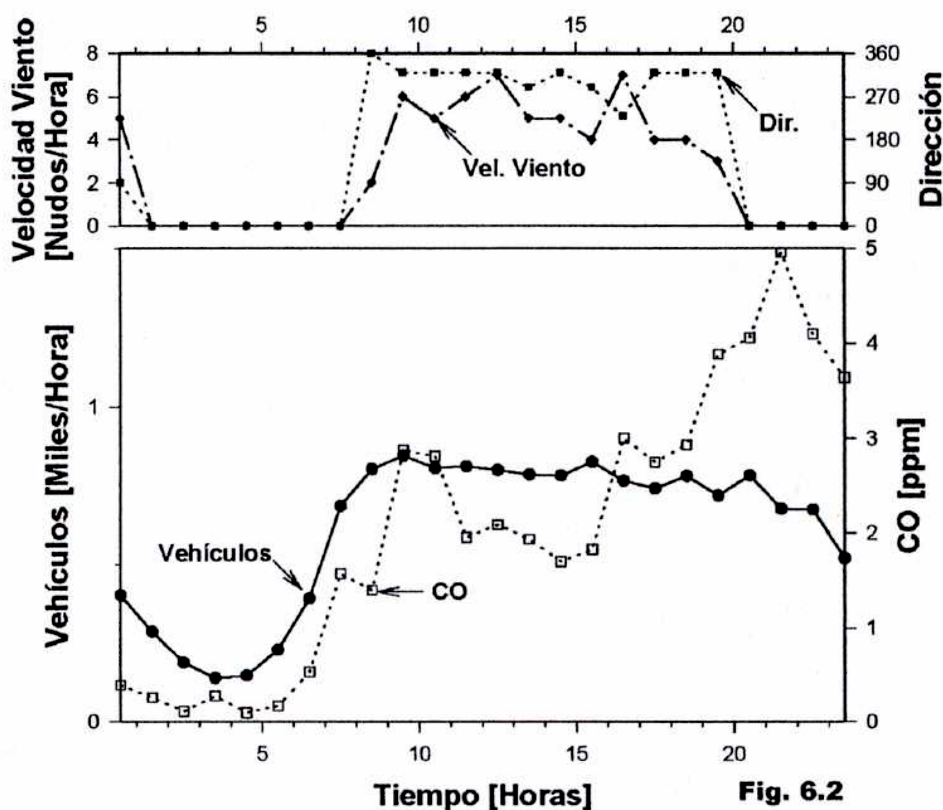


Fig. 6.2: Concentración promedio horaria de CO y densidad del tránsito para el 7 de Julio de 1999. La velocidad y dirección del viento se midieron en Villa Ortúzar.

Puede observarse que los niveles de monóxido de carbono siguen a la distribución del tránsito en el lugar, modulados por la velocidad y dirección del viento. Este comportamiento fue confirmado a través de mediciones sistemáticas durante todo el periodo de monitoreo. Un comportamiento similar se observa en la Av. Belgrano (Fig. 3.3) pero con diferencias en la forma del perfil de tránsito. Las diferencias en la

distribución horaria del tránsito es atribuible al hecho de que la calle Junín es perpendicular a las arterias de entrada y salida de la ciudad. Es una calle angosta que rápidamente llega a un nivel de saturación de tránsito. La Av. Belgrano es, por su parte, una arteria de entrada a la zona céntrica y se caracteriza por poseer dos picos de tránsito. El tránsito se reduce considerablemente en ambos sitios durante la madrugada.

### ***6.3 Material particulado y monóxido de carbono***

En la Fig. 6.3a se representa la concentración del promedio de 24 horas de PM<sub>2.5</sub> vs. la concentración de CO promediada paralelamente durante el mismo lapso, tomados en forma simultánea entre la primer semana de Abril y la última semana de Agosto de 1999. Si bien se observa cierta dispersión, la concentración de PM<sub>2.5</sub> claramente se correlaciona en forma lineal con los niveles de CO en el período mencionado.

Dado que la densidad promedio de tránsito puede considerarse aproximadamente constante en días laborables, la Fig. 6.3a refleja la respuesta a las diferentes condiciones meteorológicas. Debido a que el tiempo de residencia de PM<sub>2.5</sub> y CO en la atmósfera es alto, la velocidad del viento afecta la dilución de ambos contaminantes de igual forma. La relación lineal indica que son generados localmente por la misma fuente. La ordenada al origen, que podría deberse a la existencia de resuspensión de material particulado se discutirá más adelante.



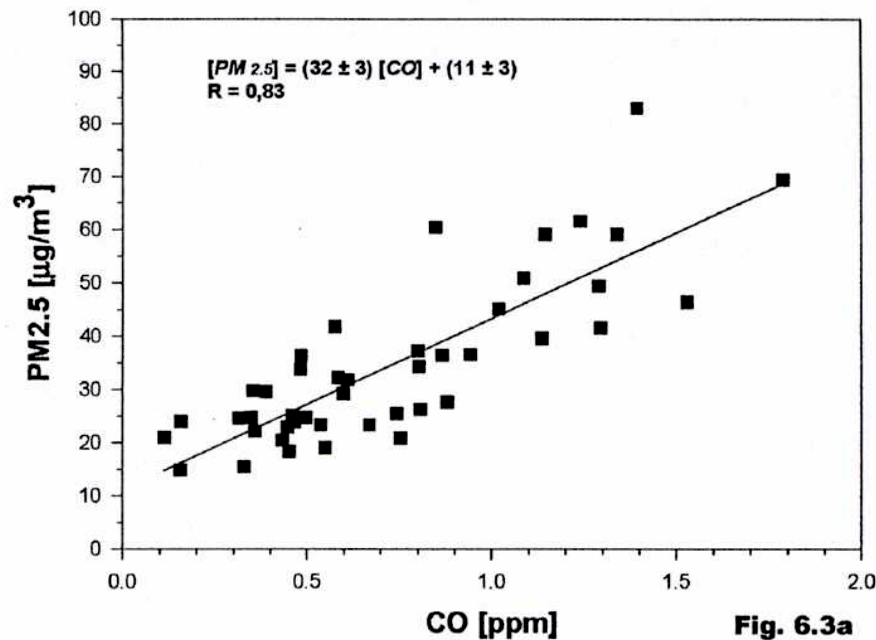


Fig. 6.3a: PM2.5 vs. CO para el período otoño – invierno de 1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

La regresión lineal entre PM2.5 y la concentración de monóxido de carbono proporciona para los promedios obtenidos en invierno:

$$[PM2.5] = (32 \pm 3)[CO] + (11 \pm 3) \quad R = 0.83 \quad [6.1]$$

donde  $R$  el coeficiente de correlación, con  $[PM2.5]$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $[CO]$  en ppm. Esta es la ecuación de la recta que se muestra en la Fig. 6.3a.

La regresión lineal incluyendo la velocidad del viento es:

$$[PM2.5] = (30 \pm 4)[CO] - (0.7 \pm 0.7)V + (17 \pm 6) \quad R = 0.82 \quad [6.2]$$

donde  $V$  es la velocidad del viento en km/h. El término de velocidad del viento posee una baja influencia comparado con el de monóxido de carbono y posee un 100% de error, por lo que se observa que la velocidad del viento no entra independiente en la correlación, reforzando el hecho de que durante este período PM2.5 y CO comparten las mismas fuentes y el viento interviene sólo modulando en forma similar ambas concentraciones.

En la Fig. 6.3b se muestra la correlación entre PM10 y CO para otoño - invierno (el mismo período que para PM2.5), siendo la regresión lineal obtenida:

$$[PM10] = (30 \pm 5)[CO] + (25 \pm 4) \quad R = 0.63 \quad [6.3]$$

La mayor ordenada al origen indica que la concentración de PM10 medida como promedio de 24 horas posee una contribución más importante de material resuspendido que la de PM2.5. Esto es debido a que el material resuspendido por acción del viento posee una componente importante perteneciente a la fracción gruesa (diferencia entre PM10 y PM2.5).

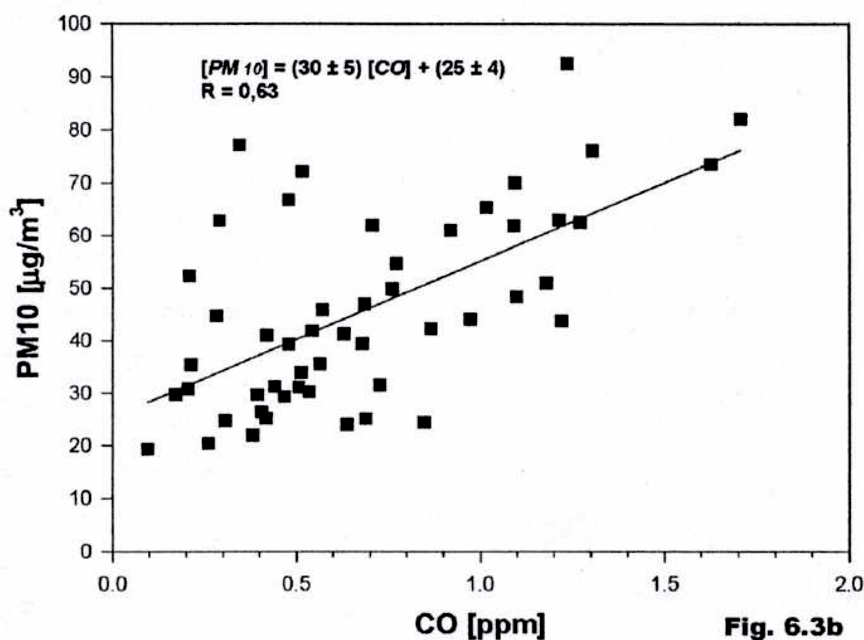


Fig. 6.3b: PM10 vs. CO para el período otoño – invierno de 1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

Los gráficos obtenidos durante el verano para material particulado vs. monóxido de carbono se muestran en las Figs. 6.3c y d. Si bien se observa un importante efecto de resuspensión, particularmente para PM10 la ausencia de correlación es evidente. Ello se debe a que en verano existe un notorio incremento en la velocidad del viento, la altura de la capa límite atmosférica y la temperatura promedio con respecto a otras estaciones del año (Mazzeo y Gassman, 1990). En este caso, los niveles de CO se mantienen

relativamente bajos (por debajo de 1 ppm), y el efecto de resuspensión es mucho más marcado.

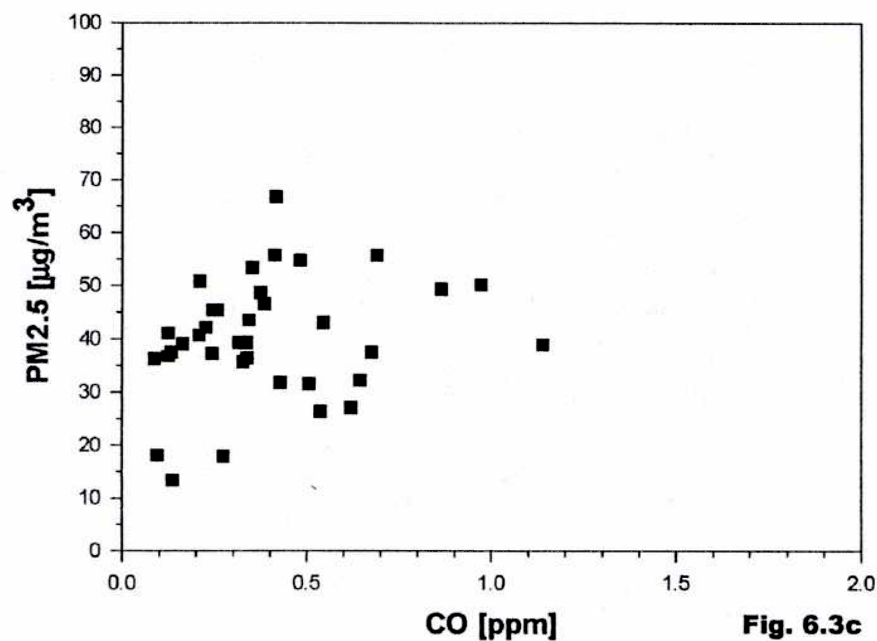


Fig. 6.3c: PM2.5 vs. CO para el período verano de 1998-1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

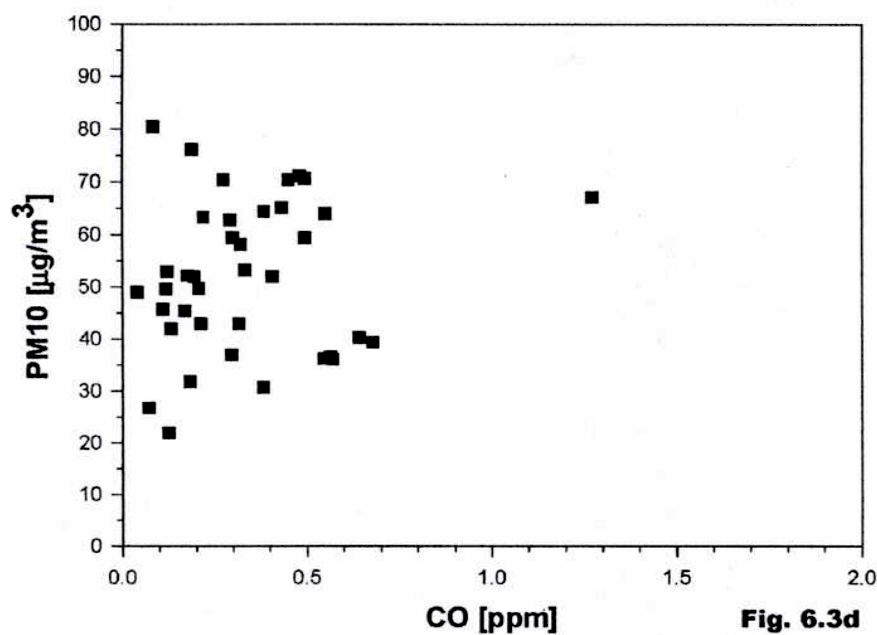


Fig. 6.3d: PM10 vs. CO para el período verano de 1998-1999 medido en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.



Estos gráficos son de interés desde el punto de vista de la toma de decisiones, dado que se producen altos niveles de PM2.5 y PM10 durante el verano aún con niveles bajos de CO.

En la Fig. 6.4 se grafican simultáneamente los promedios mensuales de PM2.5 y CO durante todo el período de medida. Puede observarse que, mientras que para CO se obtienen generalmente promedios mayores durante el invierno, los niveles de PM2.5 son aproximadamente constantes.

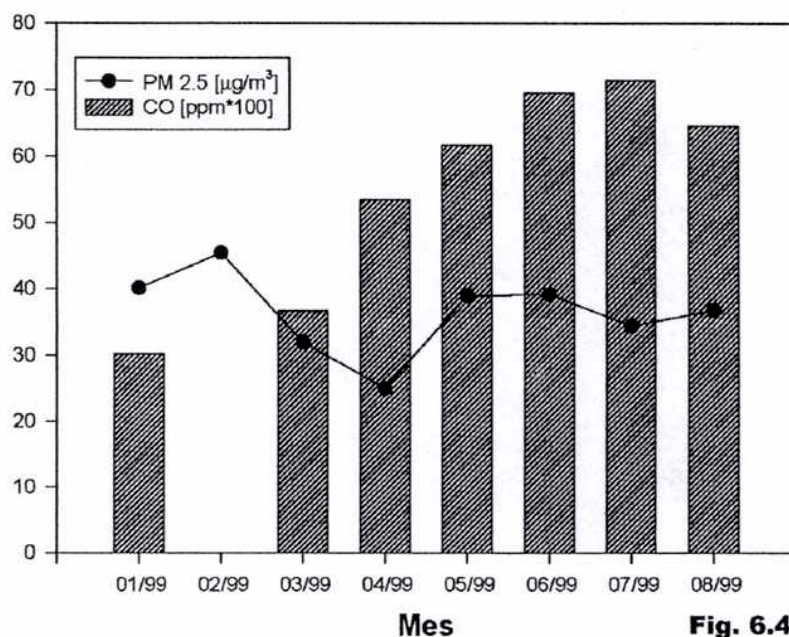


Fig. 6.4: Promedios mensuales de PM2.5 y CO medidos en la Facultad de Farmacia y Bioquímica en 1999.

#### 6.4 Distribución de frecuencias de material particulado

Los valores de las concentraciones promedio para los períodos de verano y otoño - invierno, para PM10 y PM2.5 y TSP se muestran en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1** Material particulado en la Ciudad de Buenos Aires

| Material              | Valores medios <sup>(a)</sup><br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Valor máximo<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Número de muestras |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|
| <i>Verano</i>         |                                                               |                                              |                    |
| PM2.5 <sup>(b)</sup>  | 41 $\pm$ 9                                                    | 67                                           | 45                 |
| PM10 <sup>(b)</sup>   | 52 $\pm$ 14                                                   | 80                                           | 45                 |
| TSP <sup>(c)</sup>    | 68 $\pm$ 22                                                   | 101                                          | 21                 |
| <i>Otoño-invierno</i> |                                                               |                                              |                    |
| PM2.5 <sup>(d)</sup>  | 33 $\pm$ 15                                                   | 83                                           | 45                 |
| PM10 <sup>(d)</sup>   | 44 $\pm$ 17                                                   | 92                                           | 53                 |

a) Los valores presentados son los promedios aritméticos sobre el correspondiente período con sus desviaciones estándar.

b) Medido entre la primera semana de Enero hasta la última semana de Marzo de 1999.

c) Medido durante Noviembre de 1998.

d) Medido durante la primera semana de Abril hasta la última semana de Agosto de 1999.

**Tabla 6.2** Material particulado en otras ciudades

| Sitio                        | Fecha                                                             | Material | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------|--------------------------|
| New York                     | 1977 (50 días)                                                    | TSP      | 70.5                     |
| Washington DC                | 1976 (verano)                                                     | TSP      | 65                       |
| Birmingham (Central)         | Promedio anual 1993                                               | PM10     | 26                       |
| Birmingham (Hodge Hill)      | 1995 Enero - Junio                                                | PM2.5    | 13                       |
| Liverpool                    | 1994 Promedio anual                                               | PM10     | 25                       |
| Buenos Aires, Calle Paraguay | 1997, invierno, promedio sobre 28 días laborables.                | PM2,5    | 37                       |
|                              |                                                                   | PM10     | 49                       |
| Buenos Aires, Isla Maciel    | 1997, invierno, promedio sobre 19 días laborables.                | PM2.5    | 35                       |
|                              |                                                                   | PM10     | 59                       |
|                              |                                                                   | TSP      | 116                      |
| Buenos Aires, Isla Maciel    | 1997, invierno, promedio sobre 27 días (incluye fines de semana). | PM2.5    | 35                       |
|                              |                                                                   | PM10     | 54                       |
|                              |                                                                   | TSP      | 101                      |

Fuente: Seinfeld y Pandis (1998); QUARG, (1996); Gidhagen et al., (1997).

La Tabla 6.2 permite una rápida comparación con valores obtenidos en diferentes ciudades. Los valores registrados en la calle Junín son similares a los medidos en un sitio cerca del microcentro (Calle Paraguay al 1500) y en Isla Maciel durante un corto periodo (en invierno) a través de una campaña promovida por el Banco Mundial en Junio de 1997 (Gidhagen et al., 1997).

Extrapolando los resultados, puede observarse que la concentración de PM<sub>2.5</sub> excede los estándares de US-EPA ( $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el promedio anual) en un factor dos y PM<sub>10</sub> excede el estándar local fijado por la Provincia de Buenos Aires,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el promedio anual. Cabe aclarar que no existen estándares locales para PM<sub>2.5</sub>.

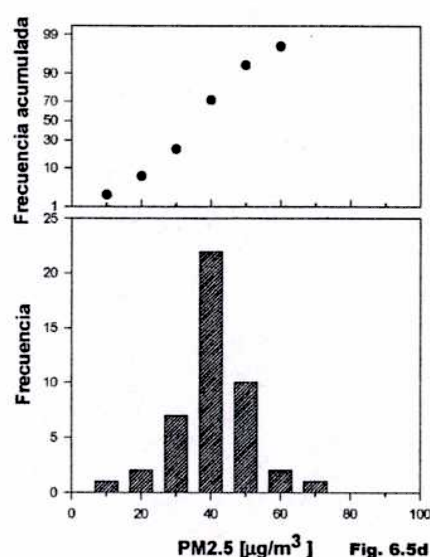
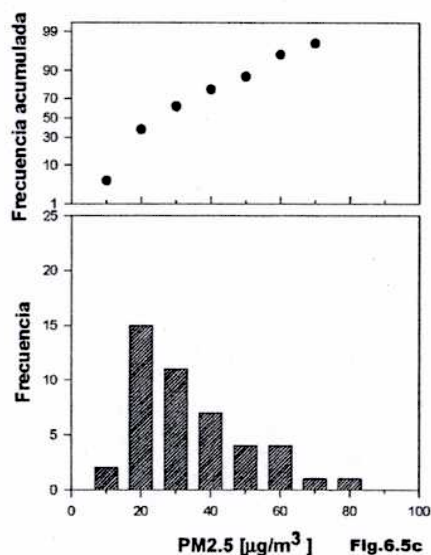
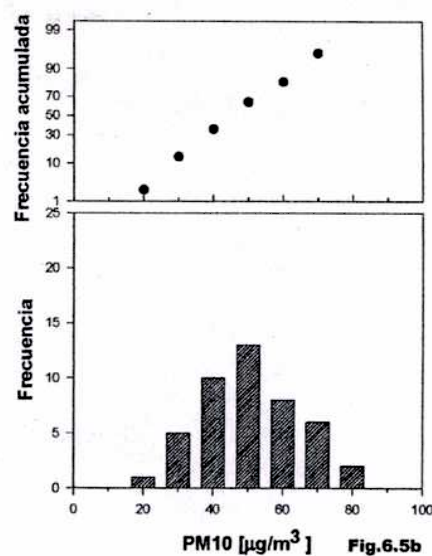
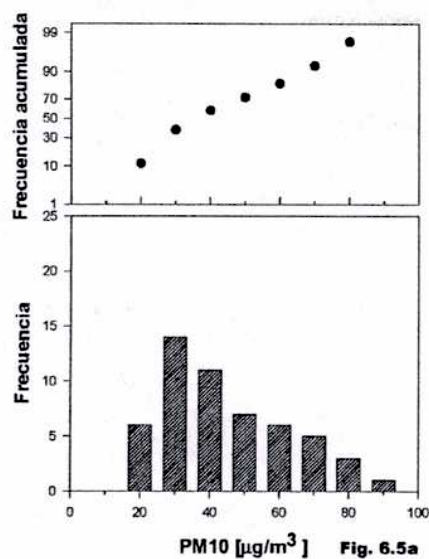


Fig. 6.5: Gráficos de frecuencias y de frecuencias acumuladas en escala de probabilidades de material particulado para: a) PM10, otoño – invierno de 1999; b) PM10, verano de 1998-1999; c) PM2.5, otoño – invierno de 1999 y d) PM2.5, verano de 1998-1999, medidas en la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

En las Figs. 6.5 a–d se muestran los histogramas de distribución de concentraciones de material particulado para los períodos otoño – invierno y verano y en la parte superior los respectivos gráficos de frecuencias acumuladas. Las distribuciones obtenidas en ambos períodos son diferentes. En verano se observa



aproximadamente una distribución gaussiana normal (Figs. 6.5b y 6.5d). En concordancia con esto, el gráfico de frecuencias acumuladas es lineal. De hecho, la escala de este gráfico se construye de modo tal de asegurar linealidad para una distribución exactamente normal y permite apreciar más fácilmente las desviaciones de este comportamiento y constituye una prueba estadística para corroborar o desestimar la normalidad de la distribución. Para los casos de distribuciones asimétricas se observan distintos comportamientos, dependiendo del tipo de asimetría.

En otoño – invierno la distribución es claramente asimétrica tanto para PM10 como para PM2.5 (Figs. 6.5a y 6.5c). Puede comprobarse en estos casos que las distribuciones son aproximadamente log-normal.

Es reconocido que no existe a priori razón alguna para esperar que las concentraciones de los contaminantes atmosféricos estén representadas por una distribución específica de probabilidades (Seinfeld y Pandis, 1998), no obstante lo cual existen diversas distribuciones de frecuencias que han sido útiles en la representación de datos atmosféricos. Tácitamente se supone generalmente que las distribuciones de contaminantes, ya sean gaseosos o particulados, son asimétricas y similares a la distribución log-normal o de Weibull. Debido a esta asimetría característica, existe mayor probabilidad de encontrar valores bajos (éstos son más frecuentes) que valores altos, comparativamente con las probabilidades que se obtendrían si la distribución fuera simétrica. Por su parte, las variables meteorológicas, especialmente la velocidad del viento y la altura de la capa de mezcla, suelen tener distribuciones asimétricas similares (Kenneth y Seinfeld, 1976).

Al establecer los límites permitidos, las autoridades competentes deben fijar un valor y un tiempo promedial al cabo del cual ese límite no debe ser superado, o sólo ser superado un número determinado de veces, en un período dado. Para esto deben establecer o suponer una distribución de frecuencias y usualmente se propone una distribución log-normal para los contaminantes atmosféricos. El tiempo promedial es el período que se toma para hallar el promedio (promedio de una hora, un día, etc.).

Si los datos de calidad de aire en un sitio tienen aproximadamente una distribución log-normal, puede usarse un modelo de tiempo promedial para establecer los máximos esperados a diferentes tiempos. Esto lleva a que (CEPIS, 1982):

- a) Las concentraciones de contaminantes se distribuyen en forma log-normal para todos los tiempos promediales.

- b) La concentración que corresponde a la mediana es proporcional al tiempo promedial elevado a un exponente, y así puede graficarse en escala doble logarítmica como una recta.
- c) La concentración máxima es inversamente proporcional al tiempo promedial elevado a un exponente, y así, graficado en escala doble logarítmica resulta también una línea recta.

En esta sección, particularmente en las figuras 6.5a - 6.5d se muestra que no es cierto que la distribución de frecuencias de las concentraciones de un contaminante deba permanecer constante a lo largo de todo el año. Este hecho sugiere que los criterios propuestos para el establecimiento de máximos permitidos deberían cambiar con las diferentes épocas del año.

Para el caso particular que se está analizando se verifica un cambio en la distribución de frecuencias con la época del año y por otra parte, el valor de los promedios para las diferentes épocas estudiadas no varía sensiblemente, por lo que las diferencias en las distribuciones deberán ser tenidas en cuenta a la hora de predecir máximos con tiempos promediales que abarquen más de una de estas épocas.

El hecho de que se encuentre una distribución normal en verano con promedios similares al período otoño - invierno (ver Figs. 6.5a - 6.5d) con una distribución marcadamente asimétrica (ver Tabla 6.1) sugiere que:

- a) El mecanismo que controla la concentración de los contaminantes se ha modificado ya sea por que haya cambiado el régimen de dispersión o la fuente.
- b) Se encuentran con mayor frecuencia valores más altos en verano, lo que determinaría exposiciones mayores.

Ello determina una característica distintiva de los contaminantes particulados respecto de los gaseosos en la Ciudad de Buenos Aires. Mientras que los promedios de estos últimos son mayores en invierno, al menos en este sitio de medida los promedios de los contaminantes particulados son similares y las exposiciones serían mayores en verano.

### **6.5 Relación entre los niveles de PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>**

Debido a que PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> no fueron medidos en forma simultánea sino en forma sistemáticamente alternada, sólo es posible comparar los promedios y la

distribución sobre un período definido. Cuando se considera todo el período, que comprende verano, otoño e invierno, se observa que el 80% de PM10 es PM2.5. Este es un resultado de alta relevancia desde el punto de vista de la salud, dado que las partículas más finas son las que poseen un mayor impacto negativo y poseen el mayor tiempo de residencia en la atmósfera.

La relación de 80% encontrada entre PM2.5 y PM10 puede compararse con las halladas en otras ciudades de Sud América, como São Pablo, Santiago de Chile, Río de Janeiro y Bogotá (Onursal y Gautam, 1997; Artaxo *et al.*, 1999). Para estas ciudades se encontró que el porcentaje de PM2.5 en PM10 oscila entre 40% y 60%, valores sistemáticamente inferiores a los encontrados para Buenos Aires. Para el caso de São Pablo el nivel absoluto de PM2.5 es similar al hallado en Buenos Aires durante el invierno, mientras que el de PM10 es mayor en Buenos Aires durante el verano (ver Tabla 6.3). Esto explica que la relación PM2.5/PM10 sea más baja en São Pablo que en Buenos Aires. Puede observarse algo similar cuando se compara Buenos Aires con Santiago de Chile, aunque en el caso de Santiago se dispone sólo de promedios anuales. Seguramente, la composición del material particulado es diferente en este caso dada la relevancia del *smog* fotoquímico en Santiago de Chile

**Tabla 6.3** Comparación entre Buenos Aires, São Paulo y Santiago de Chile

|            | Buenos Aires<br>(este trabajo)   | São Pablo<br>(Artaxo, 1999)      | Santiago de Chile<br>(Jorquera, 2000)          |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------|
| PM2.5      | 33 (invierno)<br>41 (verano)     | 30 (invierno)<br>15 (verano)     | 40 (promedio anual)                            |
| PM10       | 44 (invierno)<br>52 (verano)     | 76 (invierno)<br>24 (verano)     | 84 (promedio anual<br>entre diferentes sitios) |
| PM2.5/PM10 | 0.75 (invierno)<br>0.79 (verano) | 0.39 (invierno)<br>0.63 (verano) | 0.48                                           |

La relación entre PM2.5 y PM10 puede contrastarse, con las relaciones calculadas usando un modelo estadístico desarrollado para atmósfera urbana en EEUU y Europa por Jaenicke (Seinfeld and Pandis, 1998). Este modelo fue empleado también por Riley *et al.* (2002) en estudios de material particulado en ambientes cerrados para

describir el material proveniente desde el exterior. La distribución en número de partículas es descripta como la suma de tres distribuciones log-normales:

$$n_N^0(\log D_p) = \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \log \sigma_i} \exp \left[ -\frac{(\log D_p - \log \langle D_{p_i} \rangle)^2}{2 \log^2 \sigma_i} \right] \right\} \quad [6.4]$$

$$n_N^0(\log D_p) = \frac{dN}{d \log D_p} \quad [6.5]$$

donde  $N_i$  es la concentración numérica,  $\langle D_{p_i} \rangle$  es el diámetro medio de las partículas y  $\sigma_i$  es la desviación estándar del  $i$ -ésimo modo. La distribución en volumen (la cual es proporcional a la distribución en masa suponiendo densidad constante) puede obtenerse a partir de la distribución en número. Si  $N_i$ ,  $\langle D_{p_i} \rangle$  y  $\sigma_i$  ( $i = 1, 2$  y  $3$ ) se conocen, las relaciones PM10/TSP y PM2.5/PM10 pueden calcularse por integración de la distribución en volumen y compararse con los valores experimentales. Para el cálculo se utilizaron los valores de,  $N_i$ ,  $\langle D_{p_i} \rangle$  y  $\sigma_i$  sugeridos por Jaenicke y mencionados en Seinfeld and Pandis (1998) como válidos para aerosoles urbanos.

Los resultados obtenidos por integración usando la ecuación [6.4] arrojan que el 60% de TSP corresponde a PM10 y el 72% de PM10 corresponde a PM2.5. Estos valores presentan buena concordancia con los hallados en la calle Junín para la relación entre PM10 y PM2.5, considerando las limitaciones y aproximaciones realizadas en el cálculo. Así los valores obtenidos a través del modelo confirman que la relación entre PM2.5 y PM10 medida en Buenos Aires está estadísticamente en excelente concordancia con la encontrada para atmósferas urbanas en ciudades de Europa y Estados Unidos. El resultado del cálculo a través del modelo para TSP no puede ser comparado con los resultados experimentales obtenidos debido a que el período de medición de TSP es muy corto (durante Noviembre) y es por lo tanto poco representativo.

## 6.6 Iones y metales pesados

Sobre las partículas recolectadas se ensayó la presencia de diferentes aniones y cationes por cromatografía iónica (Apéndice VI). La Tabla 6.4 muestra los valores promedio hallados. Se analizaron 30 muestras distribuidas a lo largo de todo el período de medición.

Los resultados se analizan con referencia a los valores hallados para distintas ciudades de Inglaterra en una serie de estudios documentados sobre aerosoles urbanos (QUARG, 1996). La contribución relativa a la masa total por parte de los aniones de la fracción soluble analizados es muy importante respecto de la de los cationes. Por ejemplo, la suma de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  representa una contribución de aproximadamente 24% del total de la masa de  $\text{PM}_{10}$ . Esto es natural debido a que los aniones poseen un peso fórmula más elevado. Por otra parte, la sumatoria de equivalentes de aniones medidos es solo un 7% superior al número de equivalentes de cationes, lo que indica que se han caracterizado sustancialmente los aniones y cationes relevantes (Tabla 6.4). Esto además es indicativo de que en las condiciones de tratamiento de la muestra es poco importante la disolución de silicatos y aluminosilicatos presentes en el material particulado.

**Tabla 6.4 Aniones y cationes en  $\text{PM}_{10}$**

|          | Concentración<br>media<br>[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] | Intervalo de<br>concentración<br>[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] | Límite de<br>detección<br>[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] | Fracción de<br>la masa total<br>( $\text{PM}_{10}$ ) | Referencia* |
|----------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------|
| Cloruro  | 5.3                                                    | 3.9 – 6.7                                                     | 0.1                                                    | 8 %                                                  | 1 – 3       |
| Nitrato  | 4.1                                                    | 2.6 – 5.6                                                     | 0.1                                                    | 6 %                                                  | 2 – 10      |
| Sulfato  | 6.8                                                    | 3.8 - 11                                                      | 0.1                                                    | 10%                                                  | 5 – 10      |
| Fosfato  | < 0.2                                                  |                                                               | 0.2                                                    |                                                      |             |
| Fluoruro | < 0.1                                                  |                                                               | 0.1                                                    |                                                      |             |
| Sodio    | 2.3                                                    | 1.0 – 3.8                                                     | 0.1                                                    | 3.4%                                                 | 1           |
| Potasio  | 0.6                                                    | 0.5 – 1.3                                                     | 0.1                                                    | 0.8%                                                 | 0.1         |
| Amonio   | 2.6                                                    | 1.9 – 5.7                                                     | 0.2                                                    | 3.9%                                                 | 2 – 6       |

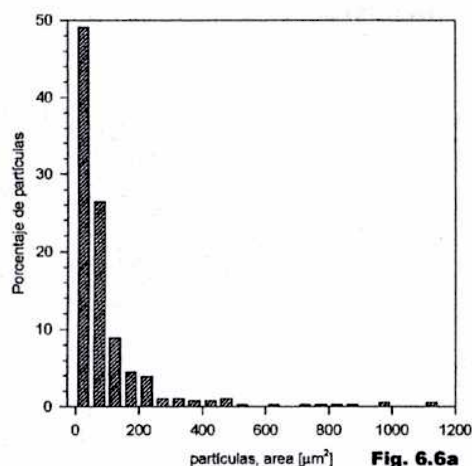
\*Concentración representativa de diferentes aniones y cationes en material particulado, tomado de QUARG, (1996).

Se determinaron además Pb, Fe, Ni, Cu y Zn por PIXE (Apéndice VI). El promedio de cuatro determinaciones de la concentración de Pb en la calle Junín fue de  $(0,048 \pm 0,008) \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para Fe, Ni, Cu y Zn se obtuvieron  $(0,086 \pm 0,007)$ ;  $(0,004 \pm 0,002)$ ;  $(0,007 \pm 0,002)$  y  $(0,027 \pm 0,002) \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente. Estos valores corresponden, en todos los casos, al promedio de cuatro muestras analizadas y los errores se indican a través de la desviación estándar y son más bajos que los registrados en Birmingham en el trabajo de referencia (QUARG, 1996) en aproximadamente un factor dos en todos los casos. Si bien el número de filtros analizados mediante esta técnica es pequeño, los resultados de las mediciones muestran una excelente concordancia con la observación del descenso en la concentración de Pb en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires a partir de la sustitución de las gasolinas con plomo en la década del 90. De hecho, un grupo de investigación de la Comisión Nacional de Energía Atómica midió en 1988 valores altos de Pb en el área urbana (Caridi et al., 1989), obteniendo resultados en el intervalo de 1 a  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , por encima de las regulaciones nacionales ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ver Estándares de Calidad de Aire). Diez años más tarde, el mismo grupo observó una significativa disminución en la concentración (Ozafrán et al., 1999) a través de medidas realizadas en diferentes sitios en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires durante siete días laborables y un fin de semana en Diciembre de 1998. La concentración media diaria medida fue menor que  $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en este último caso.

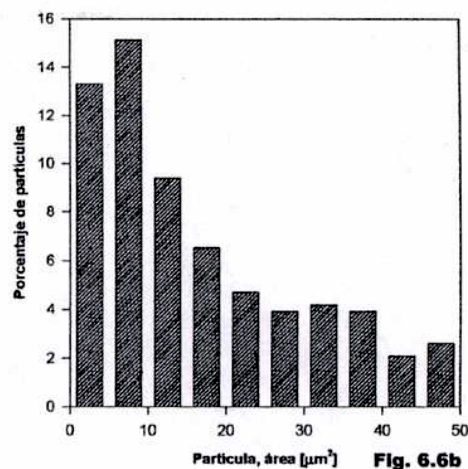
## ***6.7 Análisis microscópico del material particulado***

### ***6.7.1 Microscopía óptica***

Las microscopía óptica permiten observar partículas de área entre 3 y  $1200 \mu\text{m}^2$ , correspondiente a diámetros entre 2 y  $40 \mu\text{m}$ . El porcentaje mayor fue obtenido para partículas de área menor que  $100 \mu\text{m}^2$  (ver Fig. 6.6a). La distribución de áreas se corresponde con la publicada como típica para una atmósfera urbana por Sainfeld y Pandis (1998). Un detalle en el intervalo de partículas con superficie menor que  $50 \mu\text{m}^2$  (diámetro menor que  $8 \mu\text{m}$ ) puede apreciarse en la Fig. 6.6b. Se observa un máximo a alrededor de  $7 \mu\text{m}^2$ , que corresponde a diámetros de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$  suponiendo forma esférica.



**Fig. 6.6a**



**Fig. 6.6b**

Fig. 6.6: a) Distribución de áreas entre 3 y 1200  $\mu\text{m}^2$  (diámetros entre 2 y 40  $\mu\text{m}$ ), b) Detalle para partículas con área menor 50  $\mu\text{m}^2$  (diámetros menores que 8  $\mu\text{m}$ ). Las observaciones fueron realizadas sobre material particulado recogido en filtros *nucleopore* de 0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro.

### 6.7.2 Morfología y composición de partículas

Mediante utilización de microscopía electrónica de barrido (SEM, ver Apéndice VI) sobre filtros *nucleopore* fue posible observar partículas en la escala de los cientos de nanómetros. Estas imágenes confirman la forma aproximadamente esférica de las partículas más finas (ilustradas en la Fig. 6.7 y, como fondo, en la Fig. 6.8). Las imágenes SEM muestran que algunas partículas con dimensiones en torno a los cientos de nanómetros aparecen agrupadas en aglomerados, de un tamaño de unos 300 nm, como se observa en la Fig. 6.7.



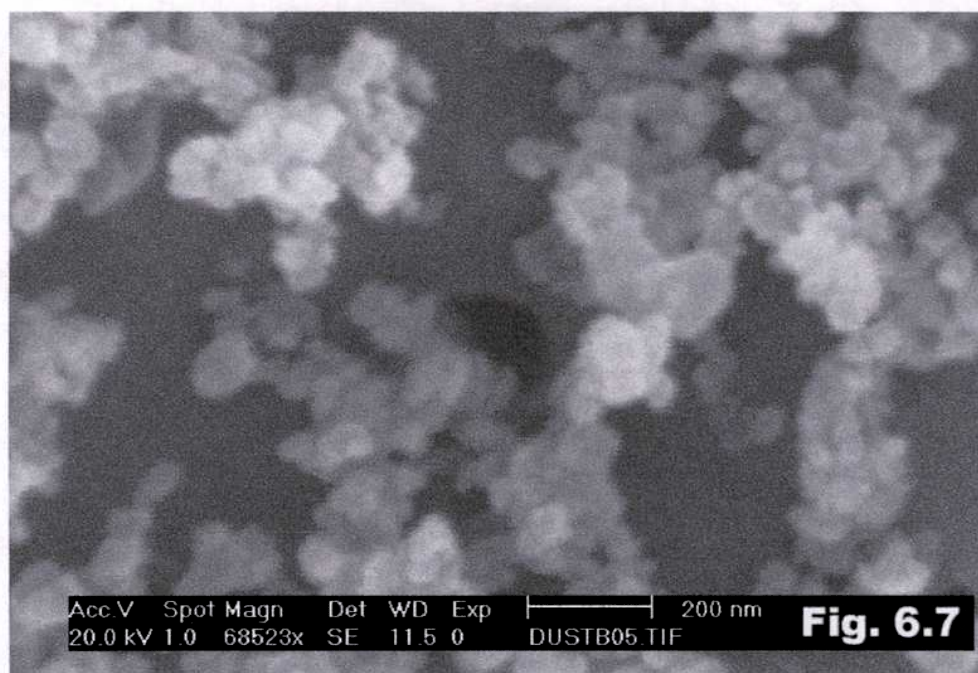


Fig. 6.7: Imagen obtenida por SEM de material particulado recolectado sobre filtro *nucleopore* de 0.2  $\mu\text{m}$ .

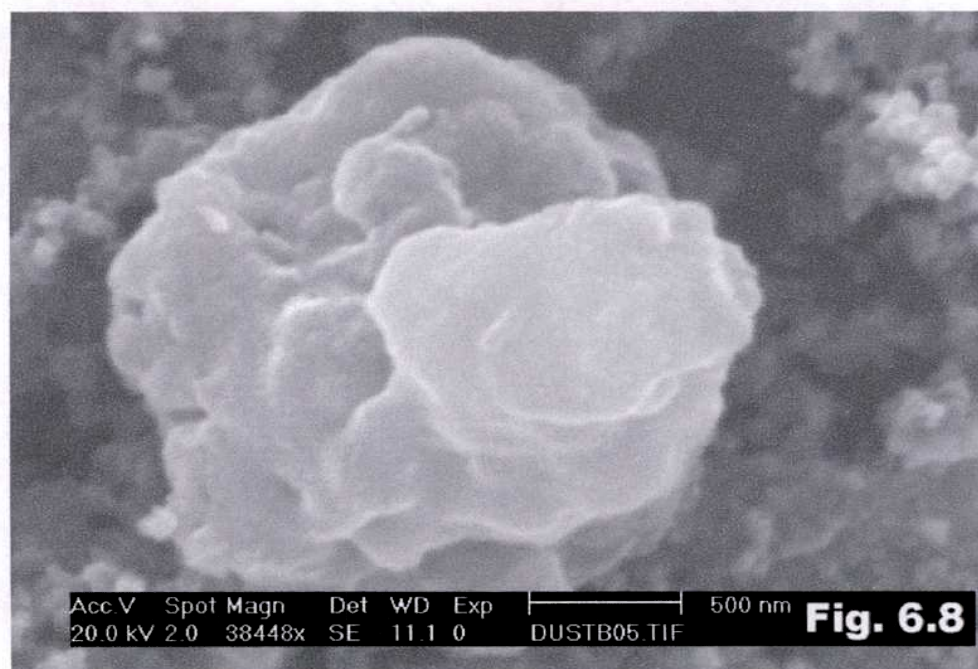


Fig. 6.8: Imagen obtenida por SEM de material particulado recolectado sobre filtro *nucleopore* de 0.2  $\mu\text{m}$ .

Se analizó también mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX, Apéndice VI) la composición de las partículas recolectadas sobre filtros *nucleopore*. Para algunas partículas el análisis revela la presencia de Al, Si, Na, K, O y Fe, indicando que la fuente de dichas partículas es material de la corteza terrestre, compuesto mayoritariamente por aluminosilicatos (Seinfeld y Pandis, 1998). La imagen SEM de una de dichas partículas es mostrada en primer plano en la Fig. 6.8.

A través de observaciones por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, Apéndice VI) se obtuvo una distribución de tamaños de partículas ultrafinas con forma esférica, en el intervalo de 100 - 300 nm, similar a la obtenida mediante SEM (ver Figs. 6.9 y 6.10).

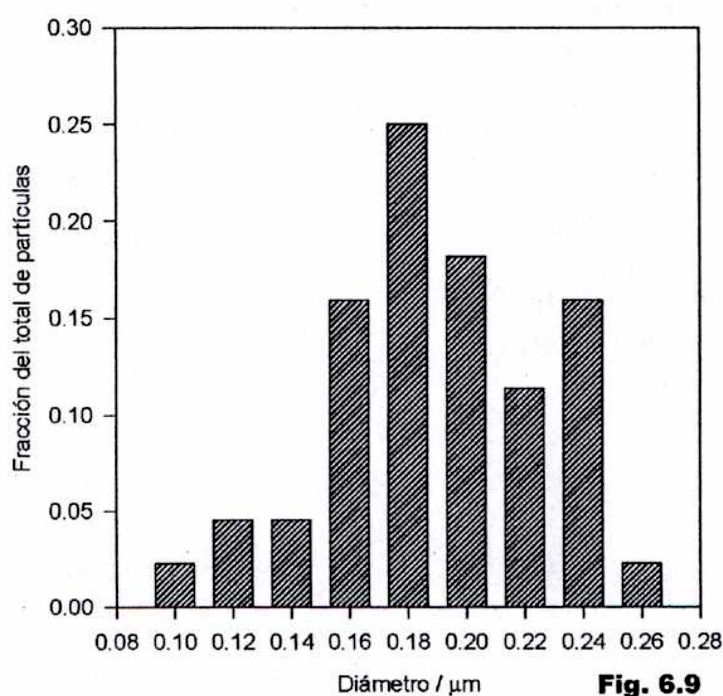
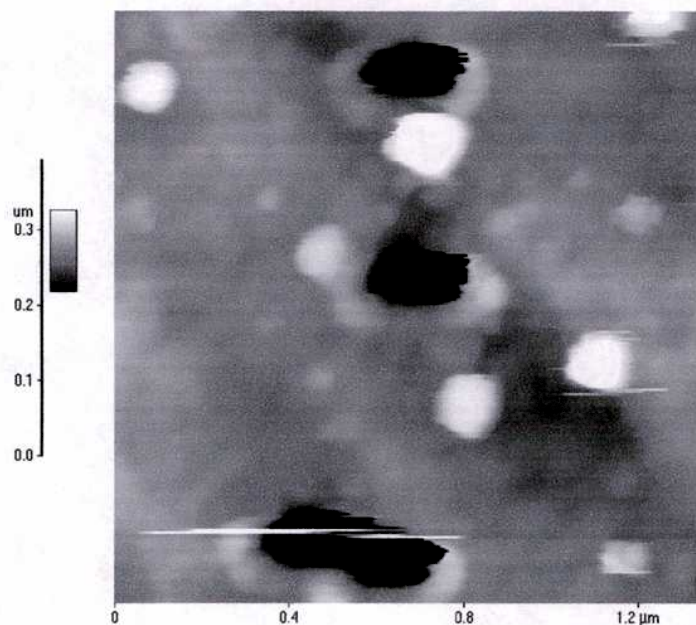


Fig. 6.9: Histograma de tamaño de partículas ultrafinas en el intervalo 100 – 300 nm obtenido por AFM de material particulado recolectado sobre filtro *nucleopore* de 0.2  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 6.10**

Fig. 6.10: Imagen obtenida por AFM, de material particulado recolectado sobre filtro *nucleopore* de 0.2  $\mu\text{m}$ , mostrando la morfología esférica de partículas ultrafinas.

Para material particulado recolectado sobre filtros de fibra de vidrio pudo observarse también por EDX que algunas de sus partículas están compuestas principalmente por carbono, con una morfología particular y diferente a las anteriores (ver Fig. 6.11, las partículas se observan sobre el reticulado del filtro).



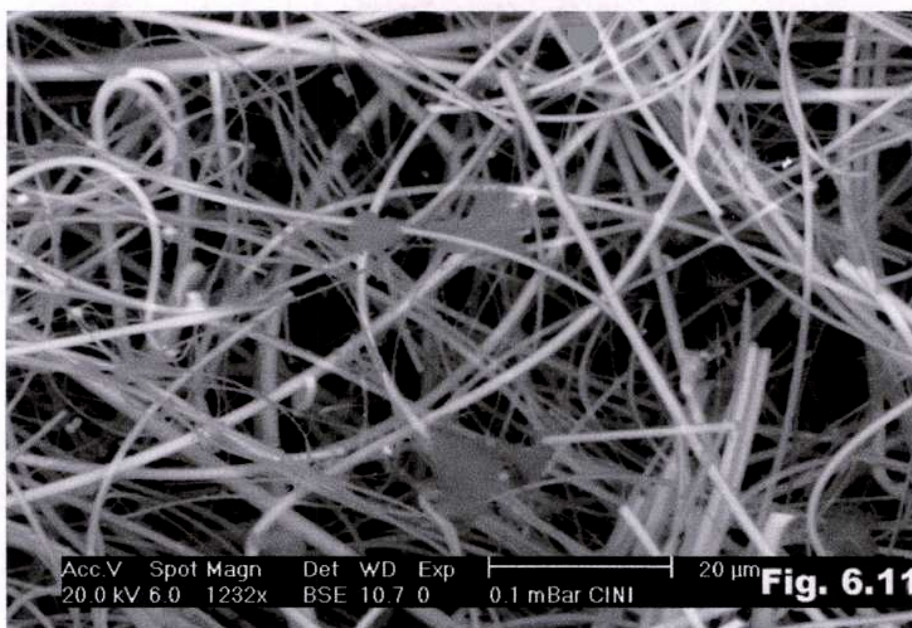


Fig. 6.11: Imagen obtenida por SEM a 1232x, detector de electrones retrodispersados, de material particulado recolectado sobre filtro de fibra de vidrio.

A partir de las observaciones por EDX se puede distinguir claramente entre diferentes tipos de partículas atmosféricas, tales como polvo de origen terrestre y partículas de carbón. Las fuentes y su relativa contribución fueron discutidas en las secciones anteriores.

## 6.8 Conclusiones

Los niveles de iones y metales pesados son similares a los medidos en otras grandes ciudades. En términos estadísticos, cerca del 30% de PM<sub>10</sub> está compuesto por sales solubles en agua, principalmente conteniendo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , teniendo como contra iones principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ . En particular, los niveles de cloruro y sodio son algo elevados, lo que sugeriría la posibilidad de que sal proveniente del mar esté jugando algún rol en la atmósfera de Buenos Aires. No obstante, dada la distancia que separa a Buenos Aires de la costa marítima, es probable que exista alguna otra fuente imposible de discriminar.

Con referencia al plomo, se confirma la observación del descenso de los niveles a valores aceptables ( $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , máximo como media aritmética, promediado sobre un cuatrimestre calendario, ver Estándares de Calidad de Aire) desde la introducción de las gasolinas reformuladas.

Ya se había demostrado que en la Avenida Belgrano la fuente principal de emisión de CO y de  $\text{NO}_x$  es el tránsito vehicular (ver Cap. 3). En el presente capítulo se demuestra que esto es válido también en otro sitio (calle Junín).

En forma adicional se encontró en invierno en la calle Junín una correlación lineal entre CO y  $\text{PM}_{2.5}$ . Ello demuestra que las emisiones del tránsito poseen un importante impacto en los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$ . Sumado a la emisión directa del tránsito la resuspensión parece jugar un rol importante. Esto se puede apreciar por el hecho de que la ordenada al origen difiere de cero y que los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  no decrecen en igual medida que el monóxido de carbono durante el verano.

Los niveles de monóxido de carbono y material particulado son fuertemente influenciados por los factores meteorológicos. Debido a las altas velocidades de viento en verano, los niveles de monóxido de carbono disminuyen significativamente, aumentando paralelamente la turbulencia. Ello imposibilita observar la correlación entre monóxido de carbono y  $\text{PM}_{2.5}$  para ésta época del año e incrementa la proporción de partículas resuspendidas, particularmente en el caso del  $\text{PM}_{10}$ .

Se observó además un cambio en la distribución de frecuencias de concentración de material particulado de la forma aproximadamente log-normal en otoño-invierno a normal en verano, tanto para  $\text{PM}_{10}$  como para  $\text{PM}_{2.5}$ .

La forma esférica del material particulado en la escala de los submicrometros fue confirmada a través de observaciones por SEM y AFM, siendo esta morfología característica del material generado a altas temperaturas, como el obtenido en motores a explosión.

Los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$  son altos comparados con los valores típicos en otras ciudades. Los niveles de concentración de  $\text{PM}_{2.5}$  se encuentran por encima del valor de alarma según lo indican las normas US-EPA y locales. Debido a esto, los niveles de  $\text{PM}_{2.5}$  deben ser considerados peligrosos, lo cual permite anticipar un impacto importante sobre la salud de la población debido a que las partículas finas son las más nocivas. Desafortunadamente, no se dispone de estadísticas médicas sobre alergias o enfermedades respiratorias al presente que puedan correlacionarse con la exposición a material particulado en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Los resultados sugieren además que la llamada fracción gruesa, que es la diferencia entre PM10 y PM2.5, posee una contribución importante de material proveniente del polvo resuspendido, el cual está mayoritariamente compuesto por aluminosilicatos. Esto está de acuerdo con la pequeña variabilidad estacional de los niveles de material particulado. Futuros estudios deberán incluir la caracterización completa del material con el objetivo de distinguir los diversos orígenes.

El mayor porcentaje de PM10 corresponde a las partículas más pequeñas, PM2.5. Esto está en excelente acuerdo con las predicciones del modelo establecido por Jaenicke para atmósfera típica urbana.

Es interesante destacar que los niveles de material particulado en Buenos Aires decrecen desde el verano al otoño-invierno, mientras que se observa un comportamiento opuesto para el caso de São Pablo (Tabla 6.3). Esto es probablemente debido a las diferentes características topográficas y meteorológicas. De hecho, São Pablo se halla rodeada de sierras y la ciudad se encuentra en un valle, mientras que Buenos Aires está localizada en una planicie. Por otra parte, el nivel de radiación solar en São Pablo es superior durante todo el año y particularmente en verano (Capítulo 5). En consecuencia Buenos Aires es más ventilada que São Pablo y es muy raro encontrar dos días consecutivos de calma durante el invierno (Capítulo 3). En general, la atmósfera de Buenos Aires es renovada cada día, los niveles de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno son muy bajos durante la noche a lo largo del año y la velocidad promedio del viento se incrementa significativamente en verano. Debido a estos factores, los relativamente más altos niveles de material particulado encontrados en verano respecto del invierno están de acuerdo con la existencia de material resuspendido.

La relación PM2.5/PM10 permanece aproximadamente invariable en verano e invierno en Buenos Aires, y es más elevada durante el verano que en el invierno en el caso de São Pablo (ver Tabla 6.4). Esto está de acuerdo con la descripción precedente, ya que las condiciones meteorológicas y topográficas de Buenos Aires son menos favorables que las que se encuentran en São Pablo para la formación de aerosoles de origen secundario, los cuales son típicamente finos. Se requiere una atmósfera que permita tiempos de residencia más largos para que ocurran las transformaciones fotoquímicas necesarias. La evaluación de la formación de aerosoles secundarios en la Ciudad de Buenos Aires requerirá futuros estudios. Dichos estudios deberán tener en cuenta la relevancia de la actividad fotoquímica en la formación de dicho tipo de

material (ver Capítulo 5) y deberán incluir la contribución en las emisiones de material carbonoso.



# *Capítulo 7*

*Puente Saavedra*

## 7.1 Introducción

Se eligió como sitio de estudio al puente Saavedra por sus características de paso obligado desde y hacia la capital en la zona norte. Conjuntamente con la Av. Libertador, la Av. Constituyentes y el acceso Norte, forman las únicas vías que comunican a la Ciudad Autónoma de Buenos Aires con la zona norte del Gran Buenos Aires. La Av. Maipú se caracteriza por ser una arteria de alto caudal de tránsito. En la Fig. 7.1 se indica la ubicación del sitio.

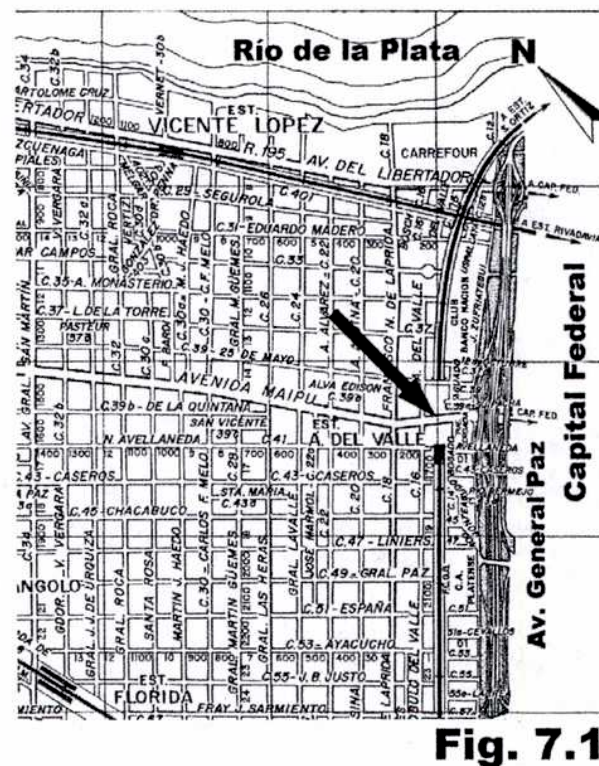


Fig. 7.1: Mapa de la zona de Puente Saavedra, indicando con una flecha el lugar de medida.

En esta ubicación se realizaron determinaciones continuas de monóxido de carbono como promedio de 24 horas durante el período de primavera - verano de 2001. Las medidas se efectuaron en Av. Maipú 169 en la vereda Noreste a aproximadamente 5 metros de altura. La toma de monóxido de carbono se ubicó hacia la calle a 1.5 metros

de la línea de edificación. El instrumento usado para la recolección de partículas se colocó a nivel de pared.

Se analizan en el presente capítulo con particular detenimiento los resultados obtenidos para monóxido de carbono en primavera – verano. Se propone un modelo descriptivo basado en la información obtenida para dicho gas en un corredor vehicular encajonado (*street canyon*) en condiciones de alta densidad de tránsito. Este modelo aplicado es compatible con el modelo de Johnson (Johnson et al., 1973, ver Capítulo 4).

## **7.2 Descripción simplificada**

La descripción simplificada utiliza la división de la dirección del viento en cuadrantes, en forma similar a la utilizada en el Capítulo 4. Esta división ordena los datos horarios de CO en cuatro grupos los que resultan correlacionados en forma directa con la densidad del tránsito e inversamente proporcional con la velocidad del viento. De forma tal que si la densidad de tránsito tiende a cero es de esperar que la concentración de CO tienda a cero o al nivel basal que se registre en la zona. Similarmente, si la velocidad del viento aumenta, disminuye la concentración de CO. En todo este análisis se han eliminado los datos correspondientes a las calmas, en cuyo caso la velocidad del viento no se encuentra definida. Basándose en estas consideraciones se pudo correlacionar las concentraciones halladas con el cociente  $T/u$ , donde  $T$  es la densidad de tránsito horaria y  $u$  la velocidad del viento. De acuerdo con este modelo y con resultados anteriores obtenidos en condiciones similares es posible establecer criterios para la predicción de niveles de CO (Ver Capítulos 3 y 4).

A partir de los datos de volumen de tránsito suministrados por la Municipalidad de Vicente López se extrajo información sobre el flujo vehicular correspondiente a cada día de la semana, según se indica en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1 Tránsito en Av. Maipú**

| Tránsito  | Desde Capital | Hacia Capital | Total<br>(Vehículos) |
|-----------|---------------|---------------|----------------------|
| Lunes     | 28895         | 24895         | 53790                |
| Martes    | 30105         | 30900         | 61005                |
| Miércoles | 31830         | 28435         | 60265                |
| Jueves    | 36500         | 30115         | 66615                |
| Viernes   | 38400         | 35070         | 73470                |
| Sábado    | 31240         | 22705         | 53945                |
| Domingo   | 25360         | 20595         | 45955                |

Por otra parte sólo se disponía del perfil horario para un día lunes en particular. Éste fue escalado para los otros días de la semana al valor de densidad total que se muestra en la Tabla 7.1. Se tomó como supuesto que todos los días de la semana, poseen el mismo perfil de tránsito y se estimaron los volúmenes horarios de acuerdo con el número total de vehículos para el correspondiente día de la semana (ver la Fig. 7.2).

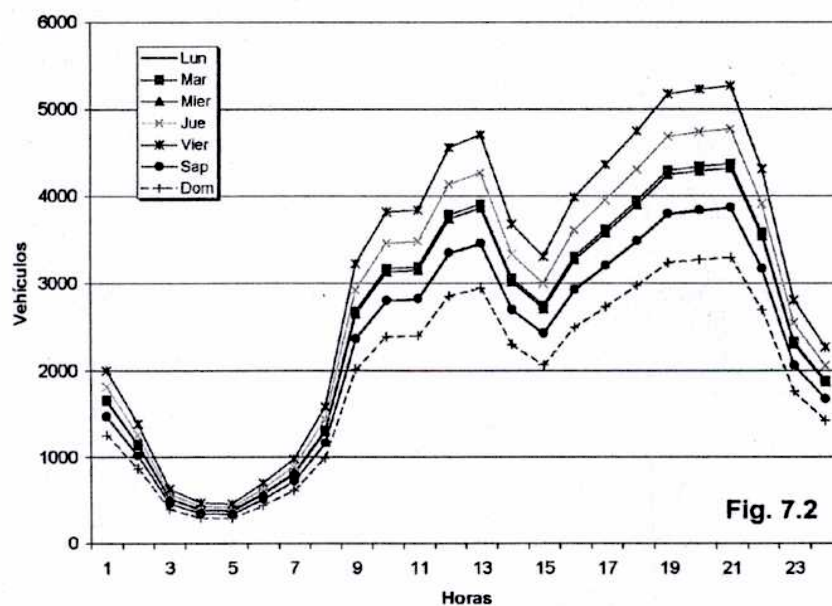


Fig. 7.2: Densidad de tránsito horaria correspondiente a cada día de la semana en la Av. Maipú



De estas estimaciones se obtuvieron los valores de tránsito para cada hora y día de la semana. En el análisis siguiente se excluyeron los fines de semana, debido a que se supone que durante ellos la forma del perfil diario no se mantiene.

Los promedios horarios de velocidad y dirección del viento fueron calculados con datos medidos cada cinco minutos mediante una central meteorológica ubicada a tal fin en la localidad de Carapachay, partido de Vicente López. A partir de los datos registrados se obtuvieron las velocidades de viento según las direcciones perpendicular y paralela a la Av. Maipú, las cuales se muestran en la Fig. 7.3 para el período 9/01/01 al 23/01/01.

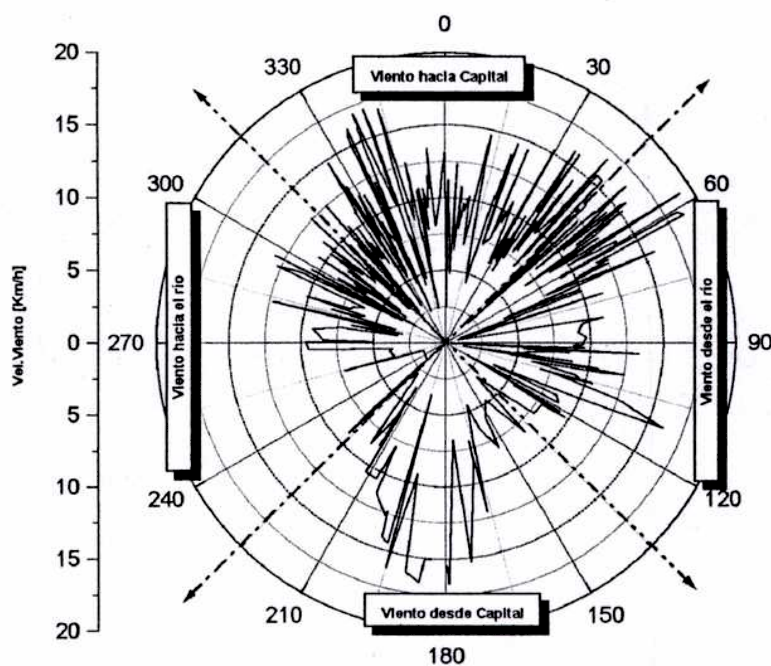


Fig. 7.3

Fig. 7.3: Velocidades de viento según las direcciones perpendicular y paralela a la Av. Maipú, para el período desde el 9 de Enero de 2001 al 23 de Enero de 2001.

Con estos datos fue posible analizar las mediciones horarias de monóxido de carbono en función de la densidad de tránsito total agrupándolas en cuatro sectores según la dirección del viento: dos perpendiculares a la Avenida Maipú, desde y hacia el

Río de la Plata, y dos paralelos, desde y hacia la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Figs. 7.4a, 7.4b, 7.4c y 7.4d respectivamente).

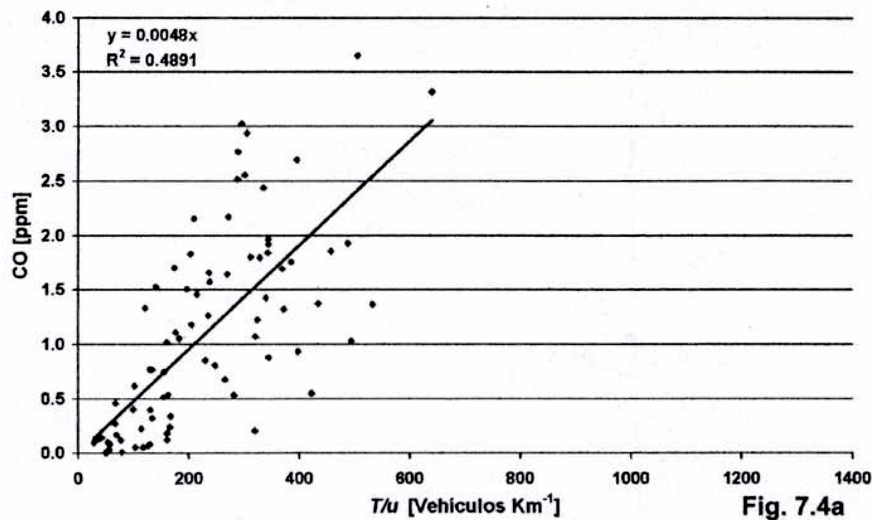


Fig. 7.4: Concentración de CO vs. densidad de tránsito total por unidad de velocidad de viento, clasificándolas según la dirección del viento en cuatro sectores: dos perpendiculares a la Avenida Maipú, a) desde y b) hacia el río, y dos paralelos, c) desde y d) hacia la Capital Federal, para velocidad del viento mayor o igual a 3 Km/h.

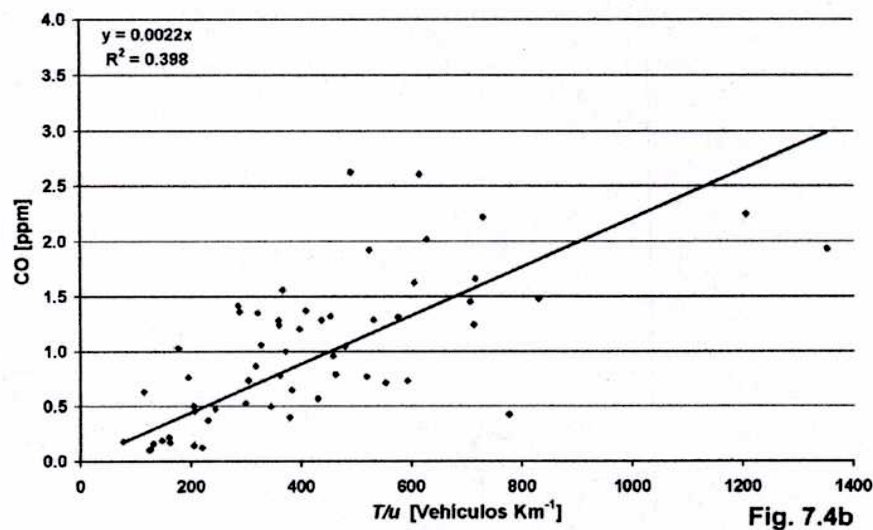


Fig 7.4b (Continúa)

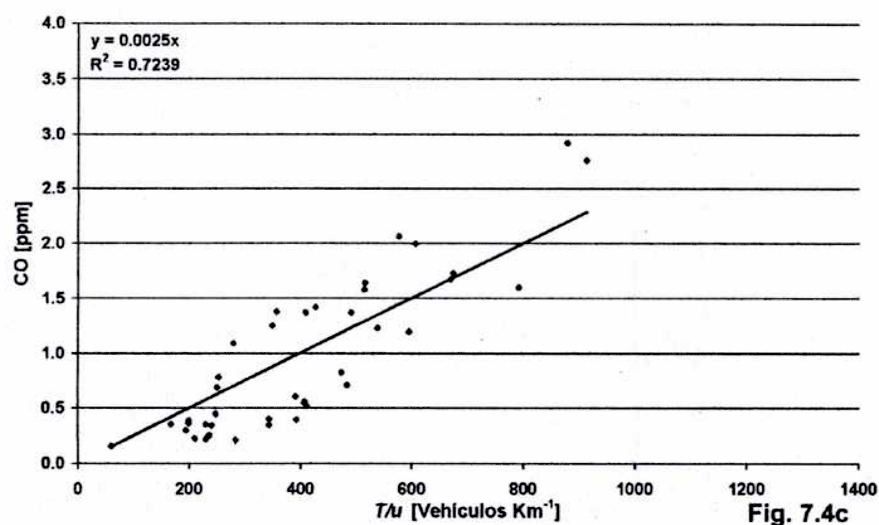


Fig. 7.4c

Fig 7.4c (Continúa)

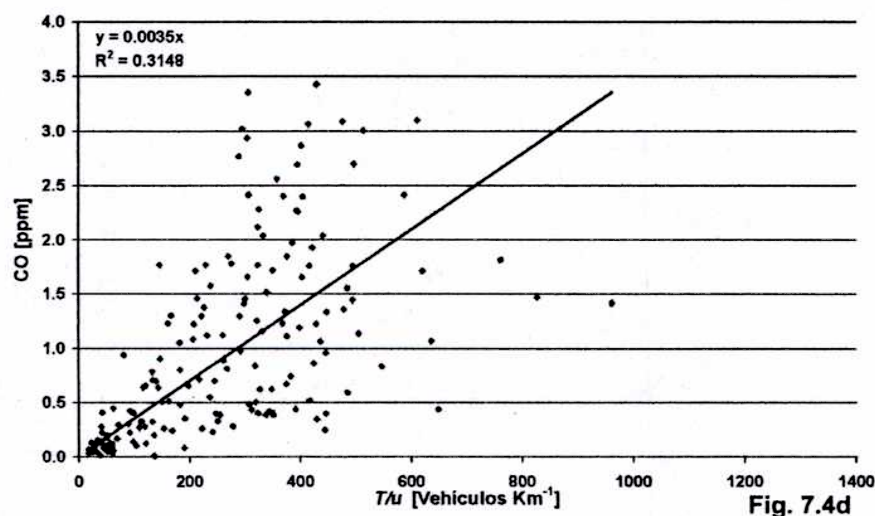


Fig. 7.4d

Fig 7.4d (Concluye)

A través de este análisis se pueden obtener las siguientes conclusiones:

a) En el período considerado los vientos predominantes fueron paralelos a la Av. Maipú hacia la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Fig. 7.4d). Los vientos desde el río y hacia el río tuvieron una frecuencia de ocurrencia similar entre sí (Figs. 7.4a y 7.4b).



En todos los casos aunque la dispersión es considerable la función  $[CO]$  vs.  $T/u$  puede representarse por una recta con ordenada al origen nula (Figs. 7.4a a 7.4d)

b) Para vientos provenientes del río, las concentraciones de monóxido de carbono son claramente mayores, en igualdad de condiciones, que para vientos dirigidos hacia el río (Fig. 7.4b). Esto se debe a que, dada la ubicación del sitio de medida en la vereda Este de la Av. Maipú, cuando el viento proviene del río son arrastrados los contaminantes de la avenida hacia el equipo de medición, mientras que cuando el viento se dirige hacia el río el viento llega primero al equipo sin arrastrar contaminantes desde la avenida.

c) Por otra parte, para las direcciones paralelas (Figs. 7.4c y 7.4d) se obtienen situaciones intermedias a las descriptas, con concentraciones similares de monóxido de carbono. Ello es igualmente esperable según los modelos corrientes sobre contaminación en calles encajonadas por edificios (*street canyon*). Sin embargo, pueden notarse concentraciones algo más altas cuando el viento sopla hacia la Capital Federal.

### 7.3 Conclusiones

Fue posible obtener una descripción simplificada que da cuenta de los efectos propios de una cavidad urbana a través de la relación  $T/u$ , separando las direcciones de viento en cuatro cuadrantes: dos paralelos y dos perpendiculares a la vía de circulación en estudio.

Claramente esto es válido para el caso en que el background es uniforme en todas las direcciones o éste no tiene un marcado peso en las concentraciones que se registran en el sitio de medición.

Por lo dicho en el punto b) del apartado anterior, el efecto marcado de *street canyon* permite observar una relación entre las pendientes cercanas a dos, que se traduce en una diferencia en la exposición para el peatón del doble según se encuentre en uno u otro lado de la avenida cuando el viento sopla en dirección perpendicular a la misma. Este hecho no se había podido observar claramente con anterioridad en la Av. Belgrano ni en la calle Junín ( ver Capítulos 4 y 6).

Otro hecho destacable es que tanto los vientos desde como hacia, la Capital, (vientos paralelos a la Av. Maipú), no dan cuenta de la proximidad de la Av. General Paz, observándose concentraciones algo superiores para viento hacia la Capital. Esto se

debe probablemente a la cercanía y la altura de la misma, que hace que el sitio de medida se encuentre por debajo de la pluma que genera esta importante arteria, lo que determinaría que no se vean diferencias marcadas con respecto a las direcciones paralelas de viento.

# *Capítulo 8*

*Discusión y  
conclusiones finales*

Las determinaciones realizadas sobre las concentraciones de CO, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> a lo largo del tiempo en diferentes sitios constituyen el primer estudio sistemático de la contaminación atmosférica en la Ciudad de Buenos Aires, realizado mediante una estación automática sobre varios contaminantes gaseosos.

Las mediciones en Ciudad Universitaria destacaron la marcada diferencia existente entre las masas de aire provenientes de zonas limpias (Norte y Noreste) y las provenientes de la zona urbana.

En la Av. Belgrano y en general en zonas de la ciudad de Buenos Aires con alta densidad de tránsito, los valores de las concentraciones de todas las especies consideradas son el resultado de la mezcla de emisiones vehiculares con masas de aire limpio. Las emisiones vehiculares son indudablemente la mayor fuente de CO y NO<sub>x</sub>. La velocidad relativamente alta del viento y la geografía plana de la ciudad no permiten la acumulación de los contaminantes durante la mayoría de los días. Esta situación cambia en el caso de producirse días continuos con vientos en calma. Durante el invierno, a medida que la temperatura disminuye, es más frecuente la estratificación térmica con capas de mezcla de baja altura durante las primeras horas del día y existe mayor probabilidad de encontrar condiciones meteorológicas desfavorables para la dispersión de los contaminantes gaseosos a lo largo del día.

La distribución de los promedios de las concentraciones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> medidas usando tubos pasivos no presenta grandes variaciones sobre la ciudad. Este hecho puede ser interpretado en términos de la capacidad de mezcla, como resultado de vientos moderados en direcciones variables, de la existencia de perfiles de emisión más o menos constantes en toda la ciudad o, en el caso de NO<sub>2</sub>, de la limitación de la concentración de este gas dada por la cantidad de ozono disponible en masas de aire limpio acarreadas por los vientos predominantes.

Las relativamente mayores concentraciones de NO<sub>2</sub> en el centro de la ciudad y de SO<sub>2</sub> en la zona aledaña a Dock Sud y la muy baja concentración de NO<sub>x</sub> observadas en el predio de Agronomía cuestionan la hipótesis de la eficiencia del mezclado horizontal como promediador de la contaminación gaseosa e indican que existen emisiones locales variables. En los sitios caracterizados por altas emisiones de NO<sub>x</sub> parece más razonable pensar que el mezclado vertical con masas de aire conteniendo mayores concentraciones de ozono genera una titulación parcial de NO de acuerdo con la cantidad de ozono disponible. Ello hace pensar además en la existencia de perfiles verticales de O<sub>3</sub> caracterizados por un fuerte aumento de la concentración de este gas

con la altura. Sin embargo, la existencia de intensos vientos en altura disminuye el tiempo de residencia de los contaminantes primarios, de modo que la producción fotoquímica de ozono es limitada, no registrándose fenómenos de *smog* fotoquímico.

En general, puede decirse que la atmósfera de la ciudad es, contrariamente a lo observado en otras grandes urbes, destructora de ozono más que productora de este gas. La determinación de perfiles de ozono en altura y a grandes distancias en sentido horizontal a favor del viento contribuiría a aclarar este aspecto. Otra tarea pendiente es la determinación de emisiones y concentraciones de hidrocarburos reactivos.

Se observaron perfiles diarios altamente repetitivos de CO (y concordantemente de NO<sub>x</sub>) durante los períodos de medición, en condiciones en que la distribución y la densidad del tránsito permanecen constantes. Este hecho condujo a proponer un modelo estadístico para la Av. Belgrano, el cual por un lado representa y explica el comportamiento de la concentración de CO con la densidad del tránsito y la velocidad del viento, y por otro lado permite predecir el valor medio diario de CO conociendo el valor medio diario de la velocidad del viento durante las horas de mayor emisión.

Por otra parte se aplicó un modelo de *street canyon* en la Av. Belgrano, que brinda una descripción adecuada para los promedios de concentración de contaminantes primarios y puede ser empleado para estimar tendencias en la concentración de CO y NO<sub>x</sub> en la zona céntrica de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Debe mencionarse sin embargo que los efectos típicos del cañón urbano no se observan nítidamente en el sitio estudiado.

Esta Tesis muestra que es posible obtener una adecuada descripción de los datos medidos, con un número relativamente pequeño de parámetros independientes de los detalles del lugar, cuando se toman tendencias promedio. En países como Argentina, donde la información ambiental es escasa y fragmentaria, los responsables del área pueden sacar ventaja de este tipo de ajustes para generar, por ejemplo, promedios horarios de emisiones para fuentes vehiculares, o estimar factores de emisión, sin tener un conjunto completo de datos sobre densidad de tránsito y características del parque automotor.

La relación CO/NO<sub>x</sub> hallada en el predio de Agronomía es similar, si bien algo mayor que la medida en la Av. Belgrano. Las variaciones mensuales y estacionales se corresponden con las descriptas para Av. Belgrano, siendo éstas moduladas por las condiciones meteorológicas predominantes. Se partió de la base de que, a perfiles de

emisión constantes, la periodicidad anual de los parámetros meteorológicos relevantes permite predecir un comportamiento similar año tras año.

Se ha podido observar la existencia de dos regímenes, con concentración alta de NO, como en la Av. Belgrano, y de concentración baja de NO, en el predio de Agronomía, en el que se hace evidente el aumento en la capacidad oxidante con el aumento de la concentración de O<sub>3</sub>. Este comportamiento es característico de áreas verdes. Se ha validado la relación directa entre la radiación solar total y la velocidad de fotólisis de NO<sub>2</sub> para el caso de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires en verano.

Los datos experimentales obtenidos en la calle Junín constituyen el resultado de la primer campaña de medición sistemática durante un largo período de PM10 y PM2.5 en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Un trabajo previo que informa material particulado en Buenos Aires (Kretzschmar, 1994) muestra solamente unas pocas medidas de TSP sin discriminar partículas respirables, registradas antes de 1986. En este trabajo se menciona que debido a la falta de datos la situación en Buenos Aires no es del todo clara. Es de esperar que esta Tesis pueda ser considerada como referencia para trabajos futuros sobre material particulado a realizarse en la región.

En la calle Junín, con referencia al plomo hallado en el material particulado, se confirma la observación del descenso de los niveles a valores aceptables (1,5 µg/m<sup>3</sup>, máximo como media aritmética, promediado sobre un cuatrimestre calendario, US-EPA), desde la introducción de las gasolinas reformuladas.

Se encontró una correlación lineal entre la concentración de monóxido de carbono y PM2.5 en invierno en la calle Junín. Ello demuestra que las emisiones del tránsito poseen un importante impacto en los niveles de PM2.5.

El problema más preocupante, de acuerdo con lo observado hasta el momento, es la alta concentración de material particulado respirable, principalmente material fino carbonoso. Los niveles de concentración de PM2.5 se encuentran cercanos o por encima del valor de alarma según lo indican las normas US-EPA. Debido a esto, los niveles de PM2.5 deben ser considerados peligrosos, lo cual permite anticipar un impacto importante sobre los habitantes, debido a que las partículas finas son las más nocivas para la salud. Los niveles de PM2.5 y PM10 son altos comparados con los valores típicos en otras ciudades. Desafortunadamente, no se dispone de correlaciones entre alergias o enfermedades respiratorias en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y la contaminación de su atmósfera.

Los resultados sugieren además que la llamada fracción gruesa, que es la diferencia entre PM10 y PM2.5, posee una contribución importante de material proveniente del polvo resuspendido, el cual está compuesto mayoritariamente por aluminosilicatos. Se observó además un cambio en la distribución, aproximadamente log-normal en otoño-invierno, a normal en verano, tanto para PM10 como para PM2.5. Ambas observaciones indican que el viento se comporta como fuente adicional de material particulado por resuspensión. Esto además está de acuerdo con la pequeña variabilidad estacional de los niveles de PM10 y PM2.5. Futuros estudios deberán incluir la caracterización completa del material con el objeto de distinguir los diversos orígenes.

El mayor porcentaje de PM10 corresponde a las partículas más pequeñas, PM2.5. El porcentaje de PM2.5 en PM10 está en excelente acuerdo con las predicciones del modelo establecido por Jaenicke para una atmósfera típica urbana en Europa y Estados Unidos pero difiere del hallado en otras ciudades de Latinoamérica.

En Puente Saavedra fue posible obtener una descripción simplificada de las concentraciones de CO, que da cuenta de los efectos propios de una cavidad urbana a través de la relación entre densidad del tránsito y la velocidad del viento ( $T/u$ ), separando las direcciones de viento en cuatro cuadrantes, dos paralelos y dos perpendiculares a la vía de circulación en estudio.

A pesar de la limitación espacial de los estudios realizados es posible afirmar que más que el monóxido de carbono, una de las principales componentes de la contaminación atmosférica desde el punto de vista sanitario en la ciudad es la presencia de material particulado, en especial su fracción fina.

Dada la limitada concentración promedio de NO<sub>2</sub> puede concluirse que la coloración de la atmósfera observada desde el río, el aire o los ingresos a la ciudad es debida a la presencia de material particulado de origen carbonoso proveniente del tránsito automotor. Intensos esfuerzos deberán ser dedicados a la correlación de la concentración de PM2.5 sobre la salud a largo plazo.

Los estudios deberán ser extendidos a la totalidad del Área Metropolitana de Buenos Aires, aunque es de esperar que se evidencien fenómenos de contaminación similares a los observados en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Es evidente que este propósito no podrá ser resultado de la iniciativa propia de ningún centro de investigaciones con recursos limitados sino que supone la replicación del instrumental conformando una red amplia de monitoreo. El presente estudio puede guiar la decisión



acerca de qué medir y dónde, de modo de no multiplicar innecesariamente la inversión de medios económicos y recursos humanos. Cabe destacar que, aunque el primer aspecto pudiera no ser limitante, la existencia de recursos humanos capacitados en el tema es muy escasa y a este aspecto se debería apuntar especialmente.

## ***Apéndice***

## Apéndice I

### Analizador de ozono

-Principio de funcionamiento del analizador automático (Monitor Labs ML9812):

El ozono posee una fuerte banda de absorción en el ultravioleta, alrededor de los 254 nm. El analizador de ozono mide la absorción en esta banda, llegando su sensibilidad a concentraciones tan bajas como 0,5 ppbV.

El instrumento es esencialmente un fotómetro de simple haz, por el cual pasa en forma alternada “aire cero” (aire de referencia exento de O<sub>3</sub>) y aire proveniente del exterior (muestra a ser medida). El aire cero es generado internamente en el equipo a partir de aire ambiente, pasándolo por un catalizador (*scrubber*) que tiene como misión eliminar el ozono que posee el aire entrante.

La celda de absorción es tubular, construida en vidrio con ventanas de cuarzo. La fuente de emisión es una lámpara de mercurio de baja presión y como detector se utiliza un fotodiodo de vacío de dióxido de silicio del tipo *solar blind*.

Durante el ciclo de referencia el aire entrante pasa previamente por el *scrubber*, el cual elimina el ozono midiéndose la intensidad de luz incidente ( I<sub>0</sub> ). En forma alternada se mide la intensidad que se obtiene con aire ambiente ( I ).

A través de la relación que establece la ley de Lambert Beer es posible determinar la concentración de ozono,

$$[O_3] = \left( \frac{-1}{\alpha l} \ln \frac{I}{I_0} \right) \left( \frac{T}{273} \right) \left( \frac{760}{P} \right) \frac{10^6}{L}$$

donde:

[O<sub>3</sub>] = concentración de ozono en ppmV.

α = coeficiente de absorción del ozono a 254 nm, equivalente a 308 atm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> a 0°C y 760 torr.

l = paso óptico en cm.

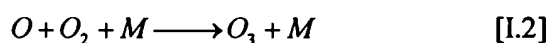
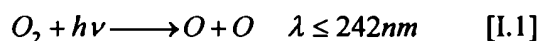
T = temperatura de la muestra.

P = presión de la muestra.

L = factor de corrección por pérdidas de ozono.

Existe una gran cantidad de compuestos que absorben radiación a 254 nm, incluyendo entre otros al SO<sub>2</sub> e hidrocarburos aromáticos. El *scrubber* elimina selectivamente al O<sub>3</sub> sin modificar los compuestos que interfieren. Por lo tanto la relación de intensidades  $I/I_0$  es función solamente de la concentración de ozono. El microcontrolador del equipo y la electrónica asociada controlan y miden corrigiendo por temperatura y presión, para lo cual dispone de los correspondientes sensores. Esto permite el uso del equipo en condiciones ambientales diferentes a la cual ha sido calibrado.

El instrumento posee un generador interno de ozono por disociación fotoquímica de oxígeno molecular. El oxígeno absorbe luz ultravioleta de aproximadamente 185 nm. Esta energía es suficiente para disociar la molécula de oxígeno en dos átomos que reaccionan con oxígeno molecular para formar ozono.



Como fuente de luz de 185 nm se utiliza una lámpara de vapor de mercurio a baja presión. Esta lámpara difiere de la utilizada para la medida de absorción del ozono en el tipo de material utilizado para su construcción. Las lámparas de UV llamadas "libres de ozono" son opacas a 185 nm y son utilizadas como fuentes para la medición de la absorción del ozono, mientras que las construidas en cuarzo sintético (transparentes a 185 nm) se utilizan en la generación del ozono.

La corriente de aire a ser ozonizado es pasada previamente por una membrana de 5,0 micrones y un *scrubber* con el objeto de introducir al ozonizador aire exento de material particulado y ozono. Se mide la salida del generador de ozono y se la compara contra la salida de un segundo *scrubber* que es tomado como referencia (aire cero).

En la Figura I.1 se muestra un esquema simplificado del equipo. Mayores detalles pueden encontrarse en los manuales del fabricante, tanto en el del usuario como en el de mantenimiento (Monitor Labs, 1994). La descripción de los procedimientos de calibración se detalla en el Apéndice IV y en (US-EPA, 1993).

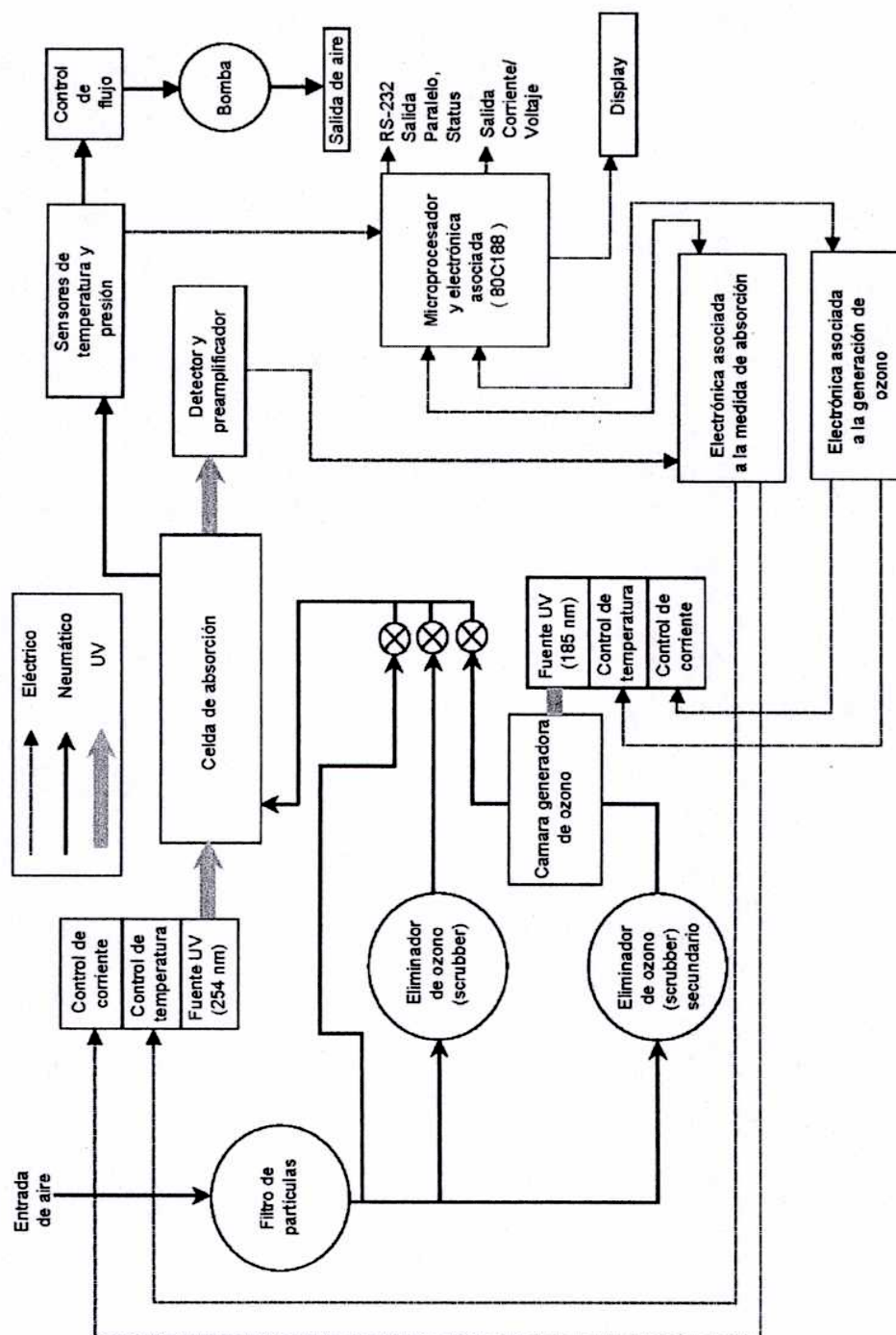


Fig. 1.1: Esquema del equipo analizador de O<sub>3</sub>.

## ***Apéndice II***

### ***Analizador de monóxido de carbono***

**-Principio de funcionamiento analizador automático (Monitor Labs ML9830)**

La detección se realiza por absorción de radiación infrarroja de longitud de onda cercana a los 4,7 micrones donde el CO absorbe en forma característica. El analizador utiliza una técnica que es comúnmente llamada de "correlación de filtro gaseoso" porque se utilizan dos celdas conteniendo CO y N<sub>2</sub> respectivamente, soportadas en un disco que gira a una frecuencia constante. Este disco sirve para interponer alternadamente los filtros en el camino óptico. El disco, sirve además como máscara para la medición del cero instrumental en condiciones de ausencia de radiación.

Luego del filtro de correlación la radiación pasa por una celda de múltiples reflexiones por la que circula el aire ambiente y por un filtro de banda que limita el ancho de banda a la zona de absorción del monóxido de carbono, alcanzando finalmente el detector.

La celda de múltiples reflexiones completa en cuatro pasajes un camino óptico cercano al metro. El aire que circula por ella es previamente filtrado por una membrana de Teflon de 5,0 micrones. El caudal es controlado y mantenido en un litro por minuto.

El 100% de transmisión se obtiene mediante un catalizador (*scrubber*) que consiste en una malla de platino mantenida a 90 °C, que asegura la conversión completa de CO a CO<sub>2</sub> en el intervalo de 0 a 200 ppm, dejando como remanente sin convertir menos de 0.1 ppm y opera sin inconvenientes aún en presencia de un 2% de vapor de agua.

Un esquema simplificado del equipo se encuentra en la figura II.1, mayores detalles pueden encontrarse en los manuales del equipo (Monitor Labs, 1994). La descripción de los procedimientos de calibración se encuentra en el Apéndice IV y en (US-EPA, 1993).

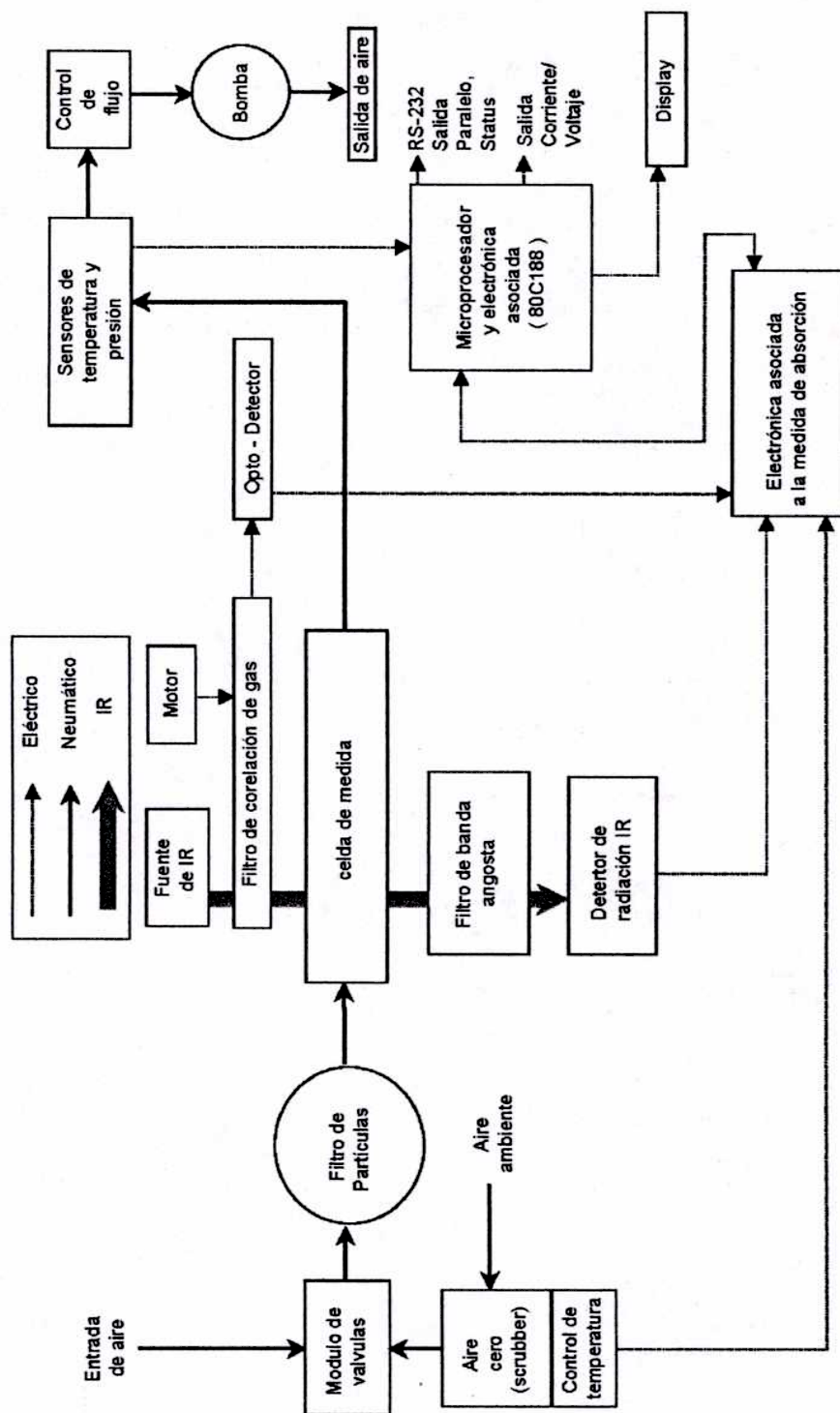


Fig. II.1: Esquema del equipo analizador de CO.

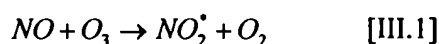


### ***Apéndice III***

#### ***Analizador de óxidos de nitrógeno***

-Principio de funcionamiento analizador automático (Monitor Labs ML9842A)

Las moléculas de NO reaccionan con ozono para formar moléculas de NO<sub>2</sub> en su estado excitado según la reacción:



Las moléculas excitadas de NO<sub>2</sub> decaen a estados de menor energía emitiendo radiación en una banda ancha entre los 500 y los 3000 nm, con máximo de emisión a 1100 nm aproximadamente.

El análisis de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia es reconocido como la técnica directa más adecuada. El método se basa en la detección de luminiscencia de las moléculas de NO<sub>2</sub> en su estado excitado producida por la reacción entre el NO y el ozono en una celda a baja presión.

La intensidad de emisión es directamente proporcional a la concentración de NO en la muestra.

El equipo de monitoreo de óxidos de nitrógeno opera por detección de quimiluminiscencia y permite determinar en forma simultánea NO y NO<sub>2</sub>. Posee un microprocesador que es capaz de controlar los ciclos neumáticos y de medida, permitiendo utilizar un sistema de un canal de medida simple para la determinación y discriminación de los óxidos de nitrógeno. Completan el equipo un conversor de NO<sub>2</sub> a NO (*Molycom*), una celda de reacción, un detector (fotomultiplicador) y la electrónica de control correspondiente.

El sistema neumático del equipo alterna muestras de aire provenientes directamente del exterior o previamente pasadas por un catalizador a base de molibdeno (*Molycom*) el cual se encuentra a 320°C, que convierte el NO<sub>2</sub> en NO. De esta forma es posible medir el NO presente en el aire y la suma de NO + NO<sub>2</sub> como NO<sub>x</sub>.

El instrumento realiza estos ciclos de medición intercalando medidas de *background*, las cuales son descontadas de las medidas anteriores.

Una característica importante a destacar es que las determinaciones de NO y NO<sub>x</sub> corresponden a un mismo volumen de gas, midiéndose la muestra dividida en dos

porciones iguales en forma secuencial, retrasando una de estas porciones en un *loop* mientras se determina NO. Finalizada esta medida se procede a la medición de NO<sub>x</sub> con la porción que esta aguardando (circulando por el *loop*) que ha pasado por el catalizador y que pertenecía a la misma porción de aire antes analizada. Esto da consistencia a la medida de NO<sub>2</sub>, que es obtenida como diferencia de las dos mediciones antes descritas.

En la figura III.1 se muestra un esquema simplificado del equipo. Mayores detalles pueden encontrarse en los manuales del fabricante, tanto en el del usuario como el de mantenimiento (Monitor Labs, 1994). La descripción de los procedimientos de calibración se encuentra en el Apéndice IV y (EPA, 1993).

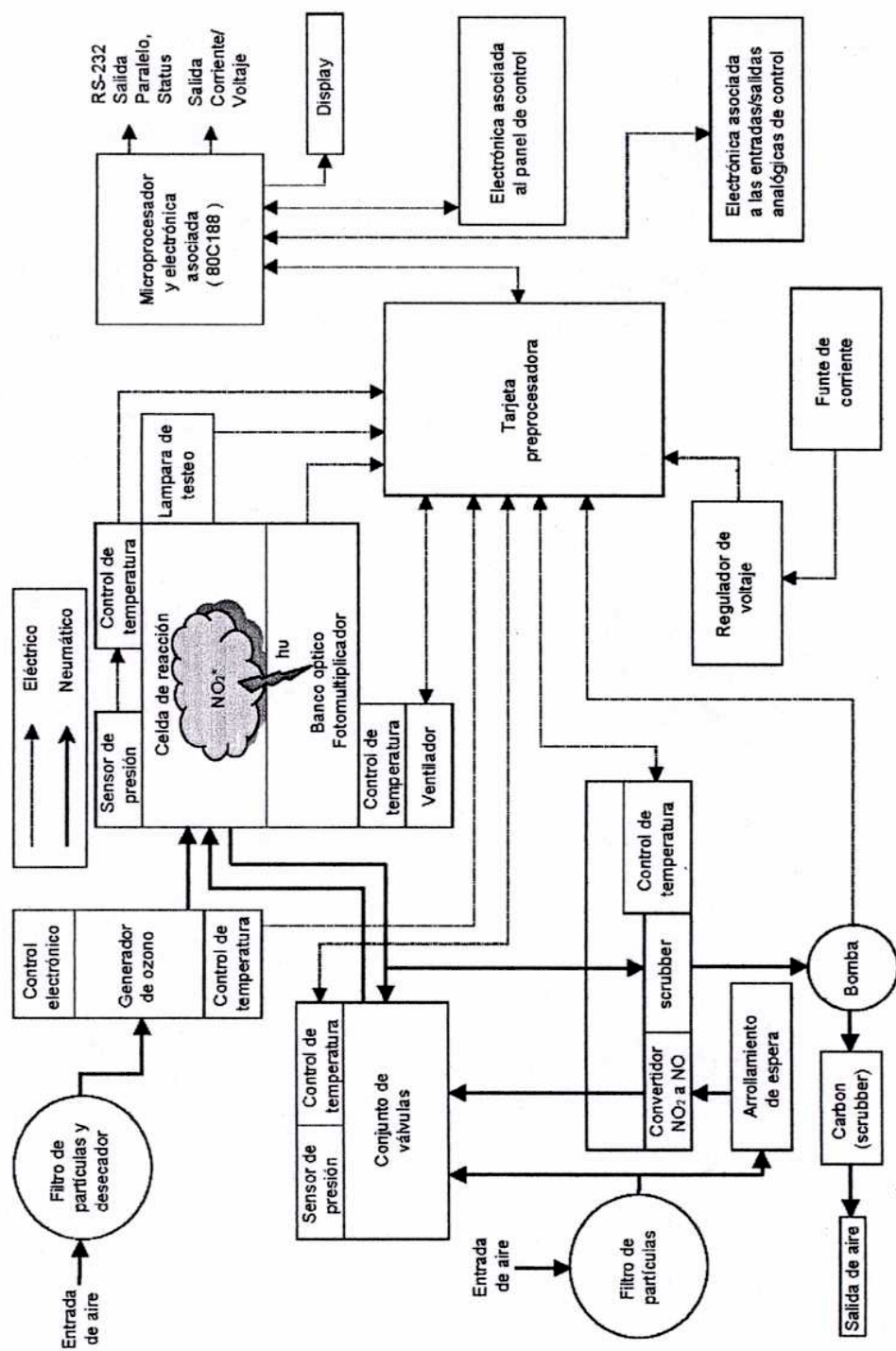


Fig. III.1: Esquema del equipo analizador de NO<sub>x</sub>.

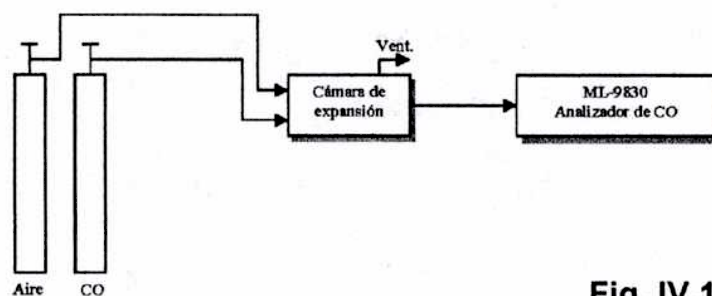
## ***Apéndice IV***

### ***Calibraciones de los equipos analizadores de gases***

#### ***IV.1 Calibración del analizador de monóxido de carbono (ML 9830)***

La calibración del equipo de monitoreo de monóxido de carbono, cuyo principio de funcionamiento fue explicado en el Apéndice II, consiste en establecer el cero instrumental que corresponde a aire cero (aire exento de CO, lo cual corresponde a [CO] menor que 0,01 ppm para este equipo) y la respuesta a una concentración dentro del ámbito dinámico lineal del mismo, cercana a las concentraciones que van a ser medidas. Se utilizaron dos cilindros de gas a presión, uno conteniendo aire cero y otro conteniendo una mezcla de CO en aire con una concentración de 10ppm  $\pm$  5% producido por la firma Scott Specialty Gases bajo el número de producto # 4-66-(III).

En la Fig. IV.1 se muestra un esquema de calibración para el monitor de monóxido de carbono. Tanto el aire de referencia como el patrón de monóxido de carbono se introducen alternativamente en una cámara de expansión con un caudal constante y levemente superior al consumido por el equipo, 1 litro/mim. La cámara de expansión se ubicó previamente a la entrada del equipo, eliminando el exceso de gas para mantener la presión constante en la entrada del equipo. Normalmente la salida del exceso de gas se mantiene bajo un cierre hidráulico con la menor altura posible de agua, permitiendo observar y asegurar en todo momento que la dirección del flujo es la correcta. Para evitar el ingreso de agua al equipo, se intercala un frasco lavador vacío con suficiente capacidad para retener todo el líquido que eventualmente pueda ser reabsorbido. Por otra parte, manteniendo el caudal en exceso en los valores más bajos posibles se evita producir sobrepresión en la entrada del equipo y el consiguiente desperdicio de gas de calibración.

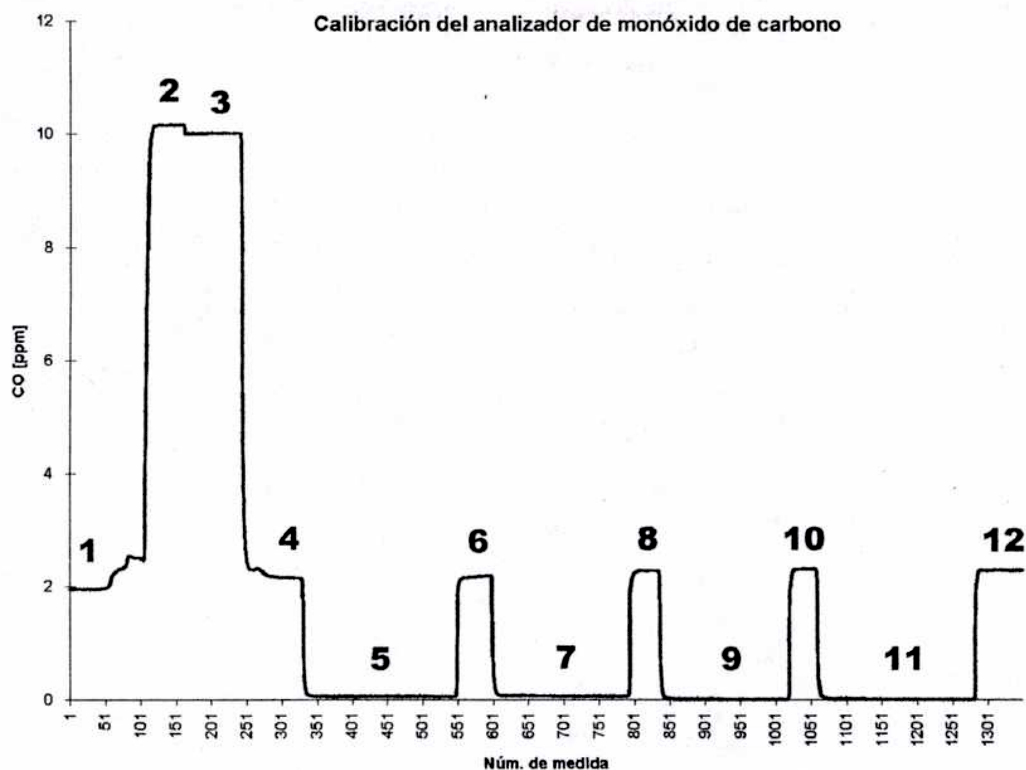


**Fig. IV.1**

Fig. IV.1: Esquema de calibración del analizador de CO.

El equipo mismo tiene la posibilidad de generar aire exento de monóxido de carbono, lo cual se logra haciendo pasar el aire ambiente a través de un catalizador que posee una malla de platino calefaccionada a 70 °C para la conversión catalítica de CO a CO<sub>2</sub>. El empleo de aire cero o de referencia es necesario para comprobar el correcto funcionamiento a través del tiempo del sistema catalítico interno, de modo tal que su eficiencia de conversión de CO supere el 99.9%. Haciendo circular por el catalizador aire que contenga 10 ppm de CO debe obtenerse la misma lectura que para aire cero. Se pudo comprobar que el aire comprimido de calidad industrial resulta adecuado para la calibración del cero del equipo, ya que no se obtienen diferencias cuando se lo hace circular por el catalizador o no. En todo momento se obtuvieron lecturas por debajo de la sensibilidad del equipo (0.02ppm).

En la Fig. IV.2 se muestra una calibración típica del analizador. En el eje de las abscisas se indica el número de medidas, las cuales se registraron a una velocidad de doce por minuto. En esta gráfica pueden destacarse las siguientes zonas: 1, 4, 6, 8, 10 y 12, en las que se muestra la medición de aire ambiente, que en esta oportunidad exhibía un contenido de CO cercano a 2 ppm; 5, 7, 9, y 11, haciendo circular el aire por el catalizador; y 2 y 3 inyectando gas patrón de concentración 10 ppm. La diferencia entre la zona 2 y 3 es debida al ajuste interno efectuado por el instrumento a partir del valor correcto del estándar suministrado como información externa.



**Fig. IV.2**

Fig. IV.2: Registro de la secuencia de calibración del equipo analizador de CO.

Cabe mencionar que la cámara de expansión y las uniones son de materiales inertes tales como vidrio borosilicato, acero inoxidable (SS 316) y Teflon. Dado que el monóxido de carbono posee baja reactividad, se utilizó una válvula de regulación de presión a la salida del tubo de gas construida en bronce, de similares características que las utilizadas corrientemente en cilindros de aire comprimido.

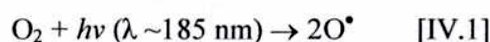
#### ***IV.2 Calibración del analizador de ozono (ML 9812)***

La calibración del equipo de monitoreo de ozono, cuyo principio de funcionamiento fue explicado en el Apéndice I, se realizó en dos formas diferentes, una en forma independiente y otra en forma simultánea con el equipo de óxidos de nitrógeno (ver IV.3). En esta sección se describen las primeras calibraciones que se efectuaron



sobre este equipo en forma independiente, que permitieron, además, calibrar el generador de O<sub>3</sub> que este instrumento posee internamente.

Con el empleo de una lámpara de mercurio de baja presión, alimentada por una fuente de alta tensión, es posible generar O<sub>3</sub> según el esquema:



Para regular la intensidad de la lámpara se utilizó un circuito que permite aplicar pulsos a través de un triac, cuya frecuencia y simetría se controla. De esta manera se puede obtener la estabilidad requerida en la lámpara, estableciendo diferentes regímenes de funcionamiento y producción de ozono.

La calibración consiste en alimentar con aire conteniendo ozono en forma simultánea, tanto el equipo de medición como una celda biamperométrica. En la Fig. IV.3 se muestra el esquema correspondiente. Un detalle de la celda biamperométrica utilizada se encuentra en la Fig. IV.4.

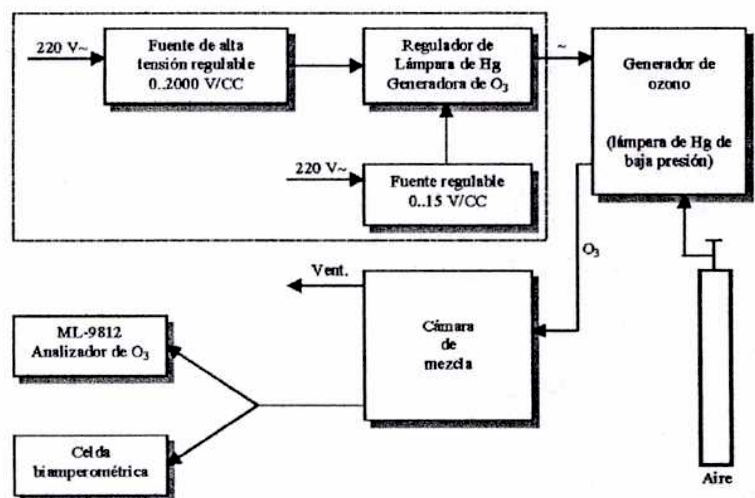


Fig. IV.3

Fig. IV.3: Esquema de calibración del analizador de O<sub>3</sub>.



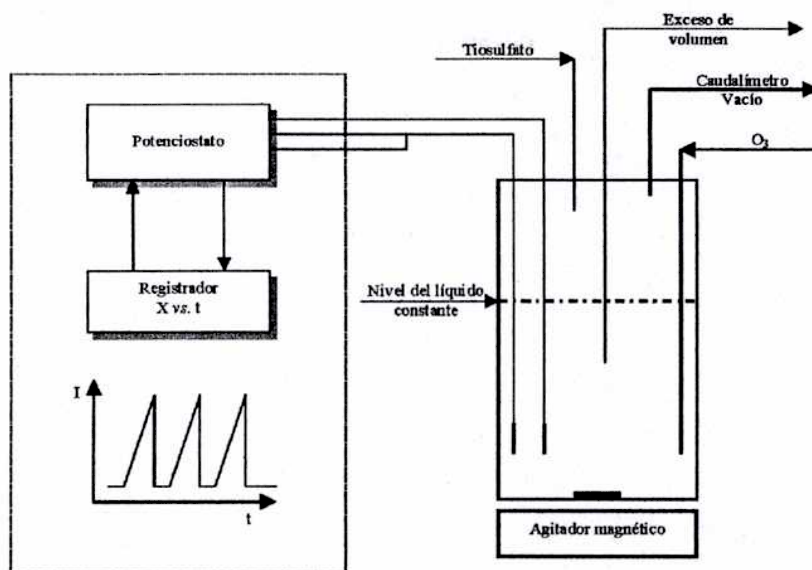
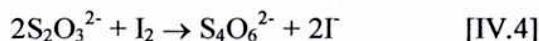
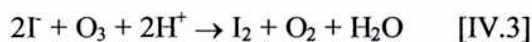


Fig. IV.4

Fig. IV.4: Detalle de la celda biamperométrica.

La titulación biamperométrica se basa en la valoración del  $I_2$  generado por la reacción [IV.3] a partir de  $I^-$  en exceso, mediante su reducción con  $S_2O_3^{2-}$  manteniendo el pH en 7 con un buffer de  $H_2PO_4^{1-}/HPO_4^{2-}$ .



Inicialmente se agrega un volumen conocido ( $1 \text{ cm}^3$ ) de una solución valorada de  $S_2O_3^{2-}$ . Mientras éste se encuentra en exceso no se registra corriente entre los microelectrodos. Cuando comienza a acumularse  $I_2$  por agotamiento del  $S_2O_3^{2-}$  se ve un aumento sostenido en la corriente.

Por repetidas adiciones de volúmenes de  $S_2O_3^{2-}$  es posible medir el tiempo que tardan en despolarizarse los electrodos, que es equivalente al tiempo que tarda en consumirse el  $S_2O_3^{2-}$ . Se registra la intensidad de corriente versus el tiempo, conjuntamente con el caudal de gas que se hace pasar por la celda.

Conociendo la cantidad de equivalentes  $S_2O_3^{2-}$  que se han introducido en la celda se puede calcular la concentración de  $O_3$  en el gas que se ha pasado durante el tiempo que demanda la despolarización de los electrodos.

En todo momento se requiere mantener el nivel del líquido constante, extrayendo antes de la adición de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  un volumen igual de líquido de la celda. Esto se hace para mantener constante la columna de líquido y con ello la sobrepresión que debe vencer el gas al pasar por la celda. La concentración de  $\text{O}_3$  calculada es corregida por la presión y temperatura.

Para asegurar una corriente de polarización reproducible se aplica un potencial de 0,15V con un potencióstato entre los dos microelectrodos de platino. Simultáneamente a estas determinaciones se mide la concentración de  $\text{O}_3$  con el monitor, registrando los valores como promedio de un minuto luego de asegurar la estabilidad de la lámpara en la generación de  $\text{O}_3$ , lo cual se hace por simple lectura en el monitor.

Una vez efectuada la calibración y calculado el valor correcto de  $[\text{O}_3]$ , esta es ingresada al monitor como un factor de calibración. La calibración es repetida hasta obtener una concordancia mejor que el 1% entre los valores hallados por titulación y los medidos por el monitor.

La calibración se realiza para comprobar el correcto funcionamiento del generador interno de ozono que posee el instrumento. Una vez que se ha efectuado esta verificación, es posible calibrar el equipo con el empleo de éste generador, sin necesidad de utilizar una calibración externa.

#### ***IV.3 Calibración del analizador de óxidos de nitrógeno (ML 9841A)***

La calibración del equipo de monitoreo de óxidos de nitrógeno, cuyo principio de funcionamiento fue explicado en el Apéndice III, se realiza en forma simultánea a la calibración del equipo monitor de  $\text{O}_3$  y puede ser empleada como alternativa de calibración externa del equipo de  $\text{O}_3$  descrita en la sección IV.2.

En la Fig. IV.5 se muestra un esquema del equipo accesorio utilizado para realizar la calibración. Con este diseño experimental se generan mezclas de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  de diferentes concentraciones por dilución y titulación en fase gaseosa de  $\text{NO}$  con  $\text{O}_3$ .

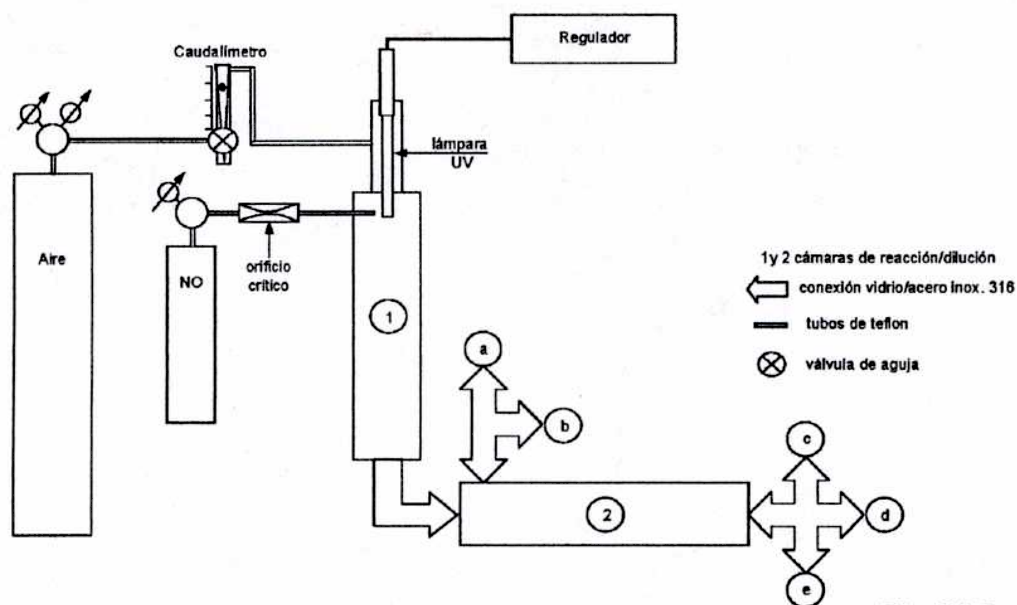


Fig. IV.5

Fig. IV.5: Esquema de calibración del analizador de  $\text{NO}_x$ .

Se utiliza un tubo de aire comprimido exento tanto de  $\text{O}_3$  como de  $\text{NO}_x$  y uno de  $\text{NO}$  que posee una concentración de 10 ppm en nitrógeno de la firma Scott Specialty Gases, Inc.

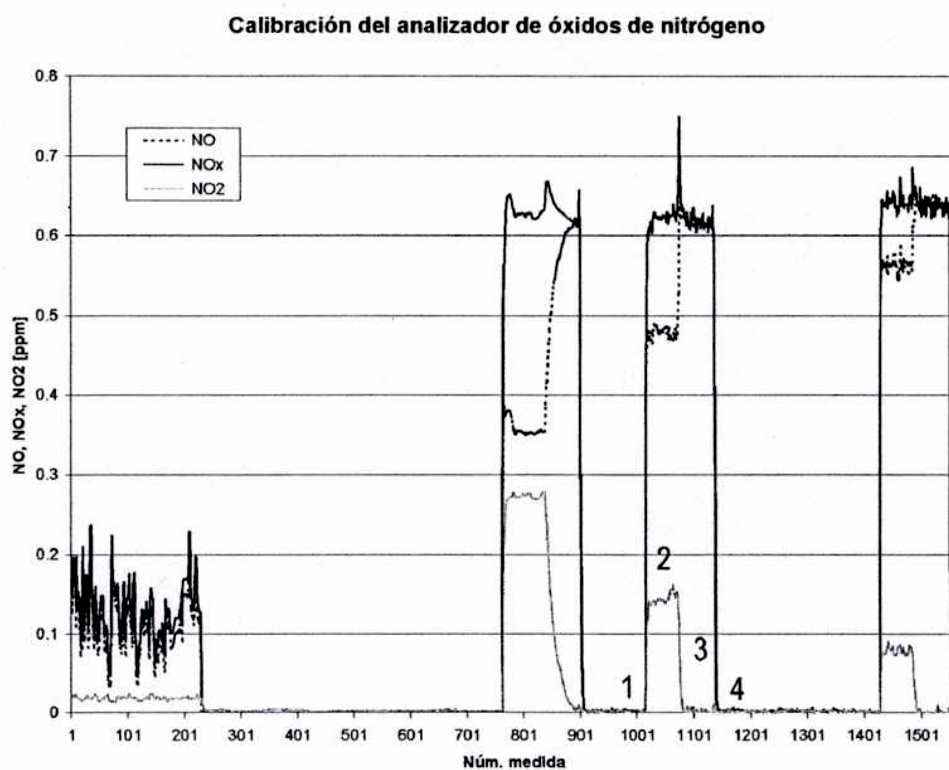
De acuerdo al esquema de la Fig. IV.5 es posible inyectar por a y b dos caudales suplementarios de dilución y extraer la mezcla de gases producidos por c, d y e. El caudal de aire es regulado por una válvula de aguja y medido por un caudalímetro. Por su parte el caudal de  $\text{NO}$  es regulado a través de un orificio crítico.

Normalmente la secuencia de calibración es la siguiente:

- 1) Se abre el cilindro de aire estableciendo un caudal estable, manteniendo el cilindro de  $\text{NO}$  cerrado. Se enciende la lámpara de mercurio y se espera que la misma se estabilice, lo cual es constantemente monitoreado a través de las lecturas de  $[\text{O}_3]$  en el equipo respectivo. Una vez estabilizada la lámpara se conoce el valor de  $\text{O}_3$  generado y se puede determinar el cero del equipo de  $\text{NO}_x$ , ya que en estas condiciones el  $\text{O}_3$  se encuentra en exceso y si hubiera algo de  $\text{NO}$  en el aire de entrada, éste sería convertido cuantitativamente en  $\text{NO}_2$ .

- 2) Luego se abre el tubo de NO. En estas condiciones parte del NO es transformado a NO<sub>2</sub> restando una parte equivalente de O<sub>3</sub>. Se espera que se estabilice el sistema y se monitorea este nuevo estado.
- 3) Se apaga la lámpara de generación de O<sub>3</sub>, cayendo la concentración de este gas a cero. Se monitorea en esta nueva condición después de alcanzarse la estabilización del sistema.
- 4) Finalmente se cierra el cilindro de NO, monitoreando este último estado, similar al estado de partida pero con el generador de ozono apagado.

En cada una de las diferentes etapas se miden los caudales para obtener los factores de dilución a ser empleados en los cálculos, la presión y la temperatura del sistema.



**Fig. IV.6**

Fig. IV.6: Registro de la secuencia de calibración del equipo analizador de NO<sub>x</sub>.

En la Fig. IV.6 se señala una de las secuencias etapas (1, 2, 3 y 4) anteriormente descritas. Las replicaciones de la secuencia se realizan ajustando la concentración de  $O_3$  a diferentes valores.

La diferencia en cuanto a la forma de respuesta de la curva de NO y  $NO_2$  que se observa en la gráfica para la primera secuencia, comparada con las dos restantes, se debe a que en la toma de los datos de esta secuencia se encontraba habilitado un filtro digital tipo Kallman que posee el equipo de monitoreo de  $NO_x$ , el cual tiene como misión disminuir el ruido de la señal. Puede observarse que el equipo responde más lentamente debido a la utilización de este filtro y, por lo tanto, es aconsejable deshabilitarlo, de tal forma que el tiempo de respuesta sea lo más pequeño posible frente a los cambios de concentración de los gases de calibración, consiguiendo la estabilización de las lecturas más rápidamente.



## Apéndice V

### Software de adquisición, control y validación de datos

Debido a la necesidad de automatizar la adquisición de datos y el control de los equipos de medición de gases, se desarrolló el software necesario para la realización de estas tareas. Se utilizó una computadora personal dedicada para cubrir dichas funciones.

La comunicación entre cada equipo y la computadora personal es establecida a través de una interfase RS-232. Los tres equipos de la firma Monitor Labs. poseen dos salidas RS-232 que permiten conectar dichos equipos a través de cables preparados a tal fin en forma escalonada, como se muestra en la Fig. V.1 (ver línea de datos).

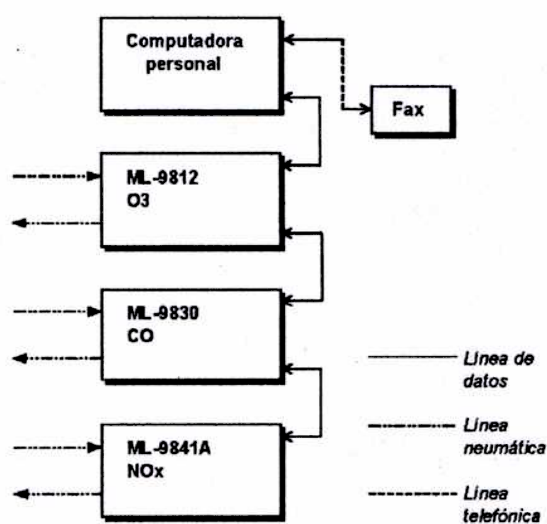


Fig. V.1

Fig. V.1: Esquema de comunicación de los analizadores.

La comunicación digital a través del canal RS-232 es posible debido a la existencia de un protocolo común en los equipos y a la electrónica de tres estados característica de esta conexión, lo que permite que todos los equipos permanezcan en línea utilizando un único canal físico de comunicación.

Previo al establecimiento de la red cada instrumento es programado en forma independiente con un número diferente, el cual servirá de identificador para que pueda ser reconocido. De esta manera, la entrada en línea de los monitores puede ser manejada obteniendo únicamente la respuesta del equipo solicitado sin producirse ambigüedades, permitiendo establecer la comunicación punto a punto con los diferentes equipos en la forma que se predetermine en el software.

Se utilizó el protocolo de comunicación desarrollado por la firma fabricante de los instrumentos, éste es el formato nativo de los instrumentos y el más simple de utilizar por esta circunstancia.

El software se compone de tres módulos, codificados en su mayor parte en LabWindows 2.1 de la empresa National Instrument Corp. y compilado con QuickBASIC 4.5 de Microsoft Corp. Se desarrolló un modulo central, el cual tiene por misión:

- 1) Tomar las mediciones de los diferentes equipos a un intervalo predeterminado, conjuntamente con la información del estado del equipo.
- 2) Guardar esta información conjuntamente con la hora en un archivo independiente para cada equipo.
- 3) Gestionar la apertura y cierre de archivos de datos en forma diaria dando nombres consistentes a los archivos generados.

El módulo principal del programa es el encargado de guardar las mediciones efectuadas y esencialmente transforma una computadora personal en un *data logger*, además grafica en tiempo real los valores que se van obteniendo en los diferentes instrumentos, a través de tres trazas visualizadas en la pantalla.

El segundo de los módulos tiene como objeto fijar los diferentes parámetros programados en el módulo principal, determinando sus valores por defecto, permitiendo la modificación de los mismos según sea conveniente, por ejemplo: se establecen a través de este modulo los diferentes parámetros de comunicación del puerto serie como, número de puerto, número de interrupción correspondiente al puerto, velocidad, paridad, etc. Establece el tiempo de latencia con que se comunicará el programa con cada equipo, con qué frecuencia se guardaran los datos, se establecen los diferentes parámetros de graficación y otros valores que son tomados por el modulo principal. Este segundo módulo genera un archivo que tiene como misión transferir esta información al módulo principal estableciendo todos los parámetros al iniciarse el módulo principal.

Finalmente se cuenta con un tercer módulo encargado de comunicarse vía fax a un número telefónico predeterminado, enviando datos descriptivos de funcionamiento de los equipos que permiten establecer en forma remota si los equipos han funcionado correctamente, cuántos valores se han guardado y qué promedios se han obtenido. Esta comunicación se ha establecido con una frecuencia de 24 hs y se fijó la medianoche para que se realizara la transmisión, momento en que es programado el equipo de CO para determinar el cero del instrumento.



Al reiniciar el día se guardan los diferentes estados y parámetros internos de los diferentes equipos para su posterior utilización en el control de los mismos, lo que es efectuado durante la validación posterior de los datos obtenidos.

Conjuntamente con la evolución en el tiempo que ha sufrido el software de adquisición, el cual tuvo diferentes versiones a lo largo de su empleo, se desarrollaron diferentes rutinas la mayoría en Q-BASIC y en FoxPro/Lan 2.4 y FoxBase de la firma Fox Holdings con el objeto de permitir la validación y el tratamiento de las mediciones, producir los promedios requeridos de datos validados según fuere necesario y brindar resultados estadísticos en general.

El análisis final de los datos obtenidos se complementa con el empleo de herramientas estándar como planillas de datos y diferentes programas que permiten la graficación y visualización.

## ***Apéndice VI***

### ***Técnicas para la determinación de material particulado***

#### ***VI.1 Muestreo***

Se utilizó un equipo para la toma de muestras portátil de bajos volúmenes, tipo MiniVol (Airmetrics, Springfield, OR, USA), para la recolección de material particulado total (TSP), PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> (Baldauf et al., 2001; Pleasant, 1994). El mismo dispone de impactadores con 10  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>), y 2.5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) de diámetro aerodinámico de corte. Si se opera el muestreador sin impactador es posible la recolección de material total suspendido (TSP).

Un tubo toma aire desde el alojamiento para los filtros hasta una bomba de doble diafragma, provista de un eliminador de pulsos. Desde la bomba, el aire es forzado a circular a través de un flujímetro convencional y finalmente el aire es retornado a la atmósfera. El caudal se fija en 5 l/min y es mantenido durante todo el ciclo de muestreo, el cual por lo general es de 24 hs. El equipo dispone de un *relay* programable de control que permite encender y apagar la bomba al final del período de muestreo. Los impactadores fueron utilizados selectivamente para tomar muestras de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> por lo que durante un período de 24 hs solamente pudo recolectarse un tipo de material. Una valoración sobre la precisión asociada con la frecuencia de muestreo puede ser consultada en el artículo de Rumburg et al. (2001).

Posteriormente fue adquirido un segundo equipo de muestreo idéntico, lo que permitió recolectar dos tipos de material particulado simultáneamente. Se comprobó que ambos equipos no mostraban diferencias significativas al tomar muestras del mismo tipo de material durante iguales períodos en un mismo sitio.

#### ***VI.2 Acondicionamiento de filtros y protocolo de pesada***

Para el muestreo de material particulado se emplearon diferentes tipos de filtro dependiendo de los experimentos realizados. Se utilizaron filtros de fibra de vidrio para

determinaciones por cromatografía iónica. Para los experimentos de PIXE se emplearon filtros Nucleopore, para las determinaciones por microscopía de barrido electrónico (SEM) se utilizaron tanto filtros de fibra de vidrio como filtros Nucleopore.

Los filtros de fibra de vidrio (Whatman, code #1851047 o Schleicher & Schull, GF10, code #10370319, ambos de 47mm de diámetro) fueron mantenidos en un desecador en cajas de Petry plásticas por un intervalo mínimo de 24 hs. El material desecante (sílica gel con indicador de humedad) fue cambiado todas las semanas como rutina aunque el indicador nunca mostrara el color rosa característico de agotamiento. Estos filtros (referenciados como filtros no expuestos) fueron pesados en una microbalanza (Sartorius, modelo MX1000P) que posee una precisión de  $\pm 1 \mu\text{g}$ . Las mediciones de masa fueron realizadas a temperatura ambiente. La humedad ambiente no fue controlada pero esta se encontró en todo momento entre 30 y 50%. Los filtros son manejados lo más rápidamente posible realizándose tres determinaciones consecutivas. Si la diferencia entre las tres determinaciones es menor a  $5 \mu\text{g}$ , el promedio se informa como valor de la medida. De lo contrario, se realizaron dos determinaciones adicionales y el promedio de las tres últimas mediciones es considerado siempre que la diferencia entre estas tres últimas se encuentre dentro de los  $5 \mu\text{g}$ . La desviación estándar obtenida por este procedimiento fue de aproximadamente  $3 \mu\text{g}$ .

Después de pesados, los filtros no expuestos se colocaron en sus correspondientes casetes y guardados en las cápsulas de Petry hasta su transporte al lugar de medida. Se tuvo especial cuidado en la manipulación de los filtros, empleando una espátula plana para ensamblar los casetes y ubicar correctamente el filtro en los mismos. Se utilizaron cajas para el transporte hasta la estación de medida, asegurándose que los filtros permanecieran en posición horizontal. Todas las medidas de precaución fueron tomadas con objeto de evitar el maltrato de los filtros y con él, causar la pérdida de material de los mismos. Después de colectado el material en los filtros, éstos fueron almacenados en un desecador por 24 hs y luego pesados exactamente en las mismas condiciones que los filtros no expuestos.

Algunos filtros no expuestos fueron transportados (cada semana) al lugar de medida, instalados en el MiniVol y retirados del mismo después de 5 minutos,

regresándolos al laboratorio y pesados nuevamente con el objeto de establecer pérdidas de peso debido al posible desmembramiento producido en el material del filtro.

La desviación estándar total, considerando el procedimiento descrito anteriormente, es de aproximadamente 10µg, lo que implica una desviación estándar de 1,5 µg/m<sup>3</sup> para las medidas de concentración de material particulado medido durante un período de muestreo de 24 hs.

### ***VI.3 Cromatografía iónica***

Se determinaron las concentraciones de Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sobre material particulado (PM10) colectado en filtros de fibra de vidrio (ver Cap. VI).

Los filtros fueron sonicados en un volumen conocido de agua (25ml) durante 30 min. Las soluciones obtenidas fueron analizadas por cromatografía iónica con un equipo DIONEX DX-100. Se requirieron dos columnas, una aniónica (AS4A) y una catiónica (CS10). Los límites de detección para los analitos se encuentran por debajo de 0.2 µg/m<sup>3</sup>. En Weiss, (1995), puede hallarse información en general sobre técnicas de cromatografía iónica y en particular sobre la determinación de aniones y cationes.

Ampliación sobre la temática de aerosoles y metodología analítica aplicable a estos materiales, se encuentra en la bibliografía general y especialmente en: Spurny et al., 1999; Spurny et al., 2000 o Harrison y Van Grieken, 1998.

### ***VI.4 Microscopías***

Las mediciones, de tamaño y el establecimiento de la distribución en número del material particulado, pueden efectuarse por microscopías ópticas o electrónicas. Por microscopías ópticas se pueden apreciar partículas desde aproximadamente 0.4 µm hasta varios cientos de micrones, con el empleo de los microscopios electrónicos se pueden observar partículas desde aproximadamente 0.001 µm. Las partículas se deben encontrar sobre la superficie de algún sustrato adecuado evitando que estas se encimen, formando una única capa, para permitir la correcta observación. Por otra parte, los sustratos que actúan de soporte del material particulado deben tener una rugosidad de un orden de magnitud menor

que el tamaño de partículas más pequeñas que se desee observar. Además, en el caso de las microscopías electrónicas los soportes deben ser capaces de permanecer suficiente tiempo en condiciones de alto vacío, calor y bombardeo electrónico sin degradación apreciable (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Con el empleo de microscopías electrónicas se obtiene información de la composición, ya sea con el empleo de microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*) o, usando SEM (*scanning electron microscopy*) combinado con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDX, *energy-dispersive X-Ray detector*). El haz electrónico causa que la muestra emita rayos X de fluorescencia los cuales poseen energías características de los elementos que componen la muestra. De esta forma es posible obtener mapas de composición elemental a medida que el haz electrónico recorre la muestra.

La combinación de SEM con EDS (*energy-dispersive spectrometry*) ha sido utilizado para el estudio de material particulado (Anderson et al., 1996; McMurphy et al., 1996; Ganor et al., 1998).

Las imágenes SEM fueron obtenidas con un equipo Phillips XL-30 (20 Kv) que cuenta con un detector de rayos X por dispersión de energía (EDX) perteneciente al Centro de Investigación, Fundación para el Desarrollo Tecnológico, Organización Techint, Argentina.

Se utilizaron filtros de membrana de policarbonato marca *Nucleopore* (code #115100, de 45 mm de diámetro) como sustrato para la toma de muestra de material particulado, los cuales son adecuados para las observaciones de este material por SEM. Se requiere previamente a las observaciones que las muestras sean recubiertas con una capa metálica conductora para estas experiencias los recubrimientos se realizaron con oro.

La técnica de AFM (Atomic Force Microscopy) ha sido utilizada sólo en unos pocos trabajos en la exploración de tamaños y morfología del material particulado por ejemplo en Friedbacher et al. (1995). En estas técnicas generalmente no se llega a resolución en escala atómica, pero es posible obtener información en la escala micrométrica y nanométrica bajo condiciones ambientales, estableciendo una clara ventaja frente a las microscopías electrónicas, las cuales necesitan para ser empleadas someter a la muestra a alto vacío. Trabajos como el de Pósgai et al. (1998) examinan la pérdida de agua que ocurre en el

material particulado cuando es sometido a alto vacío por estudios combinados por técnicas de TEM y AFM.

Las observaciones de microscopías de fuerza atómica AFM fueron realizadas en un microscopio marca Auto Probe CP en modo contacto en el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Se adquirieron imágenes en modo topográfico y señal error a una velocidad de barrido entre 0.5 y 2 Hz en condiciones ambientales (Köllensperger et al., 1999). Las muestras para AFM fueron tomadas sobre filtros nucleopore de 0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro.

Las observaciones bajo microscopía óptica fueron realizadas en un microscopio marca Leica modelo DMRX. Las imágenes se tomaron a través de una cámara de video acoplada al microscopio y se utilizó una PC bajo entorno Windows, con el programa Mocha Image Analysis de la firma Jandel Scientific.

#### ***VI.5 Espectroscopia de emisión de rayos-X inducidos por partículas (PIXE)***

El empleo de PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) permite analizar elementos más pesados que el sodio. En este método, la muestra es bombardeada con un haz de partículas, usualmente fotones, los cuales excitan los elementos en la muestra de manera similar que en las técnicas XRF (*X-ray Fluorescence*), causando la emisión de rayos X de longitud de onda característica de los elementos bombardeados. Existe una variedad de métodos similares, los cuales utilizan otros iones tales como partículas  $\alpha$  para bombardear el blanco e inducir la producción de rayos X. Similarmente a lo que ocurre con las técnicas XRF los elementos más livianos (número atómico menor a 10) no son fácilmente medidos, no obstante por medición del *backscattering* de las partículas  $\alpha$  usadas en el bombardeo y midiendo la pérdida de energía sufrida por éstas pueden ser medidos átomos livianos, ejemplos de aplicaciones de estas técnicas aplicadas a material particulado se encuentran en Chan et al. (1997).

Se determinaron por espectroscopia PIXE Fe, Ni, Cu, Zn, y Pb sobre muestras de PM<sub>2.5</sub> (ver Capítulo 6). El material fue recolectado sobre filtros *Nucleopore*, y utilizados como blanco de un haz iónico de  $^{16}\text{O}$  producido en un acelerador Tandem (Ozafrán et al.,

1999). El tiempo de recolección de material fue reducido a una pocas horas para evitar inconvenientes de autoabsorción por el material en la superficie del filtro. El límite de detección para el caso de metales pesados es alrededor de  $2 \text{ ng/m}^3$ , dependiendo del metal analizado. El uso de espectroscopía PIXE ha sido informado para el caso de São Paulo (Castanho y Artaxo, 2001) y Santiago de Chile (Jorqeda et al., 2000; Artaxo et al., 1999).



## ***Bibliografía***

Anderson J. R., Buseck P. R., Patterson T. L., 1996. Characterization of the Bermuda Tropospheric Aerosol by Combined Individual - Particle and Bulk - Aerosol Analysis. *Atm. Environ.* 30, 319-338.

Aramendia P. F., Fernández Prini R. J., Gordillo G., 1995. ¿Buenos Aires en Buenos Aires? *Ciencia Hoy*, 6, 55-64.

Artaxo P., Oyola P., Martínez R., 1999. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B*, 150, 409-416.

Bahe F. C., Schurath U., Becher K. H., 1980. The frequency of NO<sub>2</sub> photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer. *Atm. Environ.* 14, 711-718.

Bajano H., Dawidowski L., Gómez D. R., Rey F. C., 1999. Incorporating constraints to electricity generation in the city of Buenos Aires. Fourth International Congress on Energy, Environment and Technological Innovation, Rome, Italy.

Baldauf R. W., Lane D. D., Marotz G. A., Wiener R. W., 2001. Performance evaluation of the portable MiniVol particulate matter sampler. *Atm. Environ.* 35, 6087-6091.

Barker J. R., 1995. A Brief Introduction to Atmospheric Chemistry, in *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, J.R. Backer, ed., World Scientific, Singapore.

BOM, 2004. Bureau of Meteorology Australian Government, <http://www.bom.gov.au/lam/glossary/beafort.shtml>.

Borthagaray J. M., Fernández Prini R., Igarzábal de Nistral M. A., San Román E., Tudino M., 2001. Diagnóstico Ambiental del Área Metropolitana de Buenos Aires: Sistema de Información Ambiental. FADU, Universidad de Buenos Aires. ISBN: 950-29-0667-5.

Bower J. S., Broughton G. F. J., Stedman J. R., 1994. A winter NO<sub>2</sub> smog episode in UK. *Atm. Environ.* 28, 461-475.

BWEA, 2004. The British Wind Energy Association. <http://www.bwea.com/ref/beaufort-scale.html>.

Campbell G. W., Stedman J. R., Stevenson K., 1994. A survey of nitrogen dioxide concentrations in the United Kingdom using diffusion tubes, July-December 1991. *Atm. Environ.* 28, 477-487.

Caridi A., Kreiner A. J., Davidson J., Davidson M., Debray M., Hojman D., Santos D., 1989. Determination of Atmospheric Lead Pollution of Automotive Origin. *Atm. Environ.* 23, 2855-2856.

Carpenter L. J., Clemitshaw K. C., Burgess R. A., Penkett S. A., Cape J. N., Mc Fadyen G. G., 1998. Investigation and evaluation of the  $\text{NO}_x/\text{O}_3$  photochemical steady state. *Atm. Environ.* 32, 3353-3365.

Castanho A. D. A., Artaxo P., 2001. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atm. Environ.*, 35, 4889-4902.

CEPIS, OMS, OPS, 1982. Análisis e interpretación de datos de vigilancia del aire, GEMS Sistema mundial de vigilancia del medio ambiente, documentos técnicos IX, Lima, Perú. Edición original en inglés: Analysing and interpreting air monitoring data (WHO offset Publication Num. 51), 1981.

CETESB, 1994. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria do Meio Ambiente, Brasil.

Chan Y. C., Simpson R. W., Mctainsh G. H., Vowles P. D., 1997. Characterisation of chemical species in  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  aerosols in Brisbane, Australia. *Atm. Environ.*, 31, 3773-378.

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2004. Legal y Técnica, Boletín oficial, [www.buenosaires.gov.ar/areas/leg\\_tecnica/](http://www.buenosaires.gov.ar/areas/leg_tecnica/).

Costa M., Baldasano J., 1996. Development of a source emission model for atmospheric pollutants in the Barcelona area. *Atm. Environ.* 30, 309-318.

Croxford B., Penn A., 1998. Siting considerations for urban pollution monitors. *Atm. Environ.* 32, 1049-1057.

Dawidowski, L., Gómez, D., Reich, S., 1997. Guía metodológica para la evaluación del impacto ambiental atmosférico. Honorable Cámara de Diputados de la Nación. Comisión Nacional de Energía Atómica.

DRI-STI, 2000. Desert Research Institute and Sonoma Technology, Inc., [www.arb.ca.gov](http://www.arb.ca.gov).

Economopoulos A. P., 1993. A Guide to rapid source inventory techniques and their use in formulating environmental control strategies. Environmental Technology Series Assessment of Sources of Air, Water and Land Pollution. World Health Organization (WHO/PEP/GETNET/93.1-A and 93.1-B), Geneva.

Fern M., 1991. A sensitive diffusional sampler. Report of the Swedish Environmental Research Institute, Göteborg.

Finlayson B. J., Pitts J. N. Jr., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications, Academic Press.

Finlayson B. J., Pitts J. N. Jr., 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Wiley – Interscience Publication, New York.

Friedbacher G., Grosserbauer M., Meslmani Y., Klaus N., Hignatsberger M. J., 1995. Investigation of environmental aerosol by atomic force microscopy. *Anal. Chem.*, 67, 1749-1754.

Galmarini S., 1997. Turbulent Transport of Nitrogen Oxides in the Atmospheric Boundary Layer. Universiteit Utrecht.

Ganor E., Levin Z. and Van Grieken R., 1998. Composition of Individual Aerosol Particles above the Israelian Mediterranean Coast during the Summer Time. *Atm. Environ.* 32, 1631-1642.

Gidhagen L., San Román E., Gómez D., Von Baer D., Ferm M., 1997. World Bank Project ARG96/019/B/01/99, Pollution Managment Project. The air quality situation in the Gran Buenos Aires area – a diagnostic study including recommendations on future air quality monitoring. Final Report.

Goldan P. D., Trainer, M., Kuster, W. C., Parrish, D. D., Carpenter, J., Roberts, J. M., Yee, J. E., Fehsenfel, D., 1995. Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon monoxide, and nitrogen oxides in an urban basin in Colorado: implications for emission inventories. *Journal of Geophysics Research* 100, 22771-22783.

Golder D., 1972. Relations among stability parameters in the surface layer. *Bound. Layer Meteor.* 3.

Gómez D. R., 2001. Evaluación de la Iniciativa de Aire Limpio para el Área Metropolitana de Buenos Aires. Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina. Informe Final, diciembre de 2001.

Hanna S., 1982. A review of atmospheric diffusion models for regulatory applications. Technical Note No. 177, WHO-No. 581, World Meteorological Organization, Geneva.

Harrison R. M., Deacon A. R., Jones M. R., 1997. Sources and Process Affecting Concentrations of PM10 and PM2.5 Particulate Matter in Birmingham (UK). *Atm. Environ.*, 31, 4103-4117.

Harrison R. M., Van Grieken R. E., 1998. Atmospheric Particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 5.

Heal M. R., Cape J. N., 1997. A numerical evaluation of chemical interferences in the measurement of ambient nitrogen dioxide by passive samplers. *Atm. Environ.* 31, 1911-1923.

Hogo H., Gery M. W., 1988. Users Guide for Executing OZIPM-4 with CBM-IV or Optional Mechanisms. Volume 1. Description of the Ozone Isopleth Package – Version 4, EPA/600/8-88/073a, US-EPA, Research Triangle Parck, NC.

Holzworth, G. C., 1967. Mixing depths, wind Speeds and air pollution for selected locations in the United States. *J. Appl. Meteor.* 6, 1039-1044.

IUPAC, 2001a. Data Sheet NO<sub>x</sub>24. Subcomité on Gas Kinetic Data Evaluation; <http://www.iupac-kinetic.ch.com.ac.uk/>.

IUPAC, 2001b. Data Sheet PNO<sub>x</sub>4. Subcomité on Gas Kinetic Data Evaluation; <http://www.iupac-kinetic.ch.com.ac.uk/>.

Johnson W., Ludwing F. L., Dabberdt W. F., Allen R. J., 1973. An urban diffusion simulation model for carbon monoxide. *Journal of Air Pollution Control Association* 23, 490-498.

Jorquera, H., Palma W., Tapia J., 2000. An intervention analysis of air quality data at Santiago de Chile. *Atm. Environ.*, 34, 4073-4084.

Kenneth E. B., Seinfeld J. H., 1976. On frequency distributions of air pollutant concentrations. *Atm. Environ.* 10, 941-950.

Kewley D. J., 1980. The effect upon the photostationary state relationship when clean air and photochemical smog mix. *Atm. Environ.* 14, 1445-1448.

Köllensperger G., Friedbacher G., Kotzick R., Niessner R., Grasserbauer M., 1999. In-situ atomic force microscopy investigation of aerosols exposed to different humidities. *Fresenius J. Anal. Chem.* 364, 296-304.

Kretzschmar J. G., 1994. Particulate Matter Levels and Trends in Mexico City, Sao Paulo, Buenos Aires and Rio de Janeiro. *Atm. Environ.*, 28, 3181-3191.

Kuttler W., Strassburger A., 1999. Air quality measurements in urban green areas – a case study. *Atm. Environ.* 33, 4101-4108.

Laborato M., Fochesatto J., Quel E., 1996a. Preliminary backscatter lidar measurements of atmospheric boundary layer and clouds in Buenos Aires. *Proc. of I.G.A.R.S.S.*, 1, 4-6.

- Lavorato M., Fochesatto J., Quel E., Flamant P. H., Pelon J., 1996b. Monitoring of cirrus, clouds and planetary layer in Southern Hemisphere at Buenos Aires for climate application in: Asmann A., Neuber R., Rairoux P., Wandinger U. (Eds.), *Advances in Atmospheric Remote Sensing with Lidar. Selected papers of the 18th International Laser Radar Conference (ILRC)*, Berlin.
- Mage D., Ozolins G., Peterson P., Webster A., Orthofer R., Vandeweerd V., Gwynne M., 1996. Urban air pollution in megacities of the world. *Atm. Environ.* 30, 681-686.
- Maldonado C., Bullin J., 1977. Modeling carbon monoxide dispersion from roadways. *Environmental Science and Technology* 12, 1071-1076.
- Mársico A. D., 1974. Estudio de las condiciones de higiene del aire de la ciudad de Buenos Aires. Editorial de la Universidad de Buenos Aires (Eudeba). Buenos Aires.
- Mazzeo N. A., Gassmann M. I., 1990. Mixing heights and wind direction analysis of urban and suburban areas of Buenos Aires city. *Energy and Buildings* 15-16, 333-337.
- Mazzola M. D., Gavarotto M. C., Petcheneshky T., 1991. Calidad del aire en el Área Metropolitana de la Ciudad de Buenos Aires, Ministerio de Salud Pública de la Nación, Buenos Aires.
- McMurry P. H., Litchy, Huang P. F., Cai X., Turpin B. J., Dick W.D., Hanson A., 1996. Elemental Composition and Morphology of Individual Particles Separated by Size and Hygroscopicity with the TDMA. *Atm. Environ.* 30, 101-108.
- Monitor Labs, 1994. User Manuals, Parts #98300068, #98415026 and #9812004.
- Monn Ch., Carabias V., Junker M., Waeber R., Karrer M., Wanner H. U., 1997. Small-scale Spatial Variability of PM<sub>10</sub> and Nitrogen Dioxide. *Atm. Environ.*, 31, 2243-2247.
- Moretton J., 1996. Contaminación del aire en la Argentina. Editorial Universo. Buenos Aires.



Necco G.V., 1980. Curso de cinemática y dinámica de la atmósfera. Editorial Universitaria de Buenos Aires, EUDEBA. Buenos Aires.

Olcese L. E., Palancar G. G., Toselli B. M., 2001. An inexpensive method to estimate CO and NO<sub>x</sub> emissions from mobile sources. *Atm. Environ.* 35, 6213-6218.

Onursal B., Gautam S. P., 1997. Contaminación Atmosférica por Vehículos Automotores. Experiencias recogidas en siete centros Urbanos de América Latina. Banco Mundial, oficina Regional de América Latina y el Caribe, Departamento Técnico. Washington DC.

OPS, 1982. Red Panamericana de Muestreo de la Contaminación del Aire (RED PANAIRE), Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), Organización panamericana de la Salud Oficina Sanitaria Panamericana, Oficina Regional de la Organización Mundial de la Salud. Informe Final 1967 – 1980. Serie técnica Núm. 23, Lima, Perú.

Ortiz, E. 2000. Sinopsis de la gestión de la calidad de aire y ruido en la ciudad de Buenos Aires. Presentado en el Taller Iniciativa de Aire Limpio para Ciudades de América Latina, Buenos Aires, Abril 2001.

Ozafrán M. J., Vázquez M. E., Burlón A., Buhler M., Cardona M. A., Debray M. E., Hojman D., Keske J. M., Kreiner A. J., Levinton G., Menendez J. J., Naab F., Stoliar, P., Davidson M., Davidson J., 1999. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols in the City of Buenos Aires. *International Journal of PIXE*, 9, 21-28.

Pasquill, F., 1961. The estimation of the dispersión of windborne material. *Meteor. Mag.* 90, 33-49.

Pleasant M., 1994. Philadelphia Diesel Particulate Monitoring Study. Available at Man Tech Environmental Technology Inc (USA).

Pósgai M., Xu H., Anderson J. R. and Buseck P. R., 1998. Wet and Dry Sizes of Atmospheric Aerosol Particles: An AFM - TEM Study, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1907-1910.

Qin Y., Chan L. Y., 1993. Traffic source emission and street level air pollution in urban areas of Guangzhou, South China (PRC). *Atm. Environ.* 27B, 275-282.

QUARG, 1996. Airborne Particulate Matter in the United Kingdom. Third report of the Quality of Urban Air Review Group (QUARG). Available from the Institute of Public and Environmental Health, University of Birmingham, UK.

Renner R., 2004. Redrawing the Dose-Response Curve. *Environmental Science & Technology*, 90A - 95A.

Riley W. J., Mckone T. E., Lai A. C. K., Nazaroff W. W., 2002. Indoor Particulate Matter of Outdoor Origin: Importance of Size-Dependent Removal Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 200-207.

Rumburg B., Alldredge R., Claiborn C., 2001. Statistical distribution of particulate matter and the error associated with sampling frequency. *Atm. Environ.*, 35, 2907-2920.

SCOS, 2000. Southern California Ozone Study, SCOS97 - NARSTO, Weekend effect, [www.arb.ca.gov/aqd/weekendeffect/weekendeffect.htm](http://www.arb.ca.gov/aqd/weekendeffect/weekendeffect.htm).

Seinfeld J. H., 1995. Chemistry of ozone in the urban and regional atmosphere. In: Backer, J.R., (Ed.), *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry. Advances Series in Physical Chemistry*, Vol. 3. World Scientific, Singapore.

Seinfeld J. H., Pandis S. N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, New York.

Sillman S., 1995. New developments in understanding the relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban atmospheres. In: Backer, J.R., (Ed.), *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry. Advances Series in Physical Chemistry*, Vol. 3. World Scientific, Singapore.

Sini J. F., Anquetin S., Mestayer P., 1996. Pollutant dispersion and thermal effects in urban street canyons. *Atm. Environ.* 30, 2659-2677.

Sjödín Å., Sjöberg K., Svanberg P., Backström H., 1996. Verification of expected trends in urban traffic NO<sub>x</sub> emissions from long-term measurements of ambient NO<sub>2</sub> concentrations in urban air. *The Science of Total Environment* 189/190, 213-220.

Spurny K. R., 1999. *Analytical Chemistry of Aerosols*, Edited by Kvetoslav Rudolfg Spurny, Lewis Publishers.

Spurny K. R., 2000. *Aerosol Chemical Processes in the Environment*, Edited by Kvetoslav Rudolfg Spurny, Lewis Publishers.

SW-EPA, 1990. *Light Vehicles and Cleaner Air. More Stringent Emission Requirements*, Report 3750, Sweden.

Ulke A. G., Mazzeo N. A., 1998. Climatological aspects of the day time mixing height in Buenos Aires city, Argentina. *Atm. Environ.* 32, 1615-1622.

US-EPA, 1985. *Compilation of air pollutant emission factors*, AP-42. Environmental Protection Agency, Research triangle Park, USA.

US-EPA, 1993. *Code of Federal regulations*, US-EPA, Subchapter C: Air Programs, Part 50.

US-EPA, 1995. *User's guide for the industrial source complex dispersion models*, EPA-454/B-95-003b. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, USA.

US-EPA, 2000. *Ozone isopleth plotting program, research version (OZIPR)*. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, USA.

Vadoulakis S., Fisher B. E. A., Gonzalez-Flesca N., Pericleous K., 2002. Model sensitivity and uncertainty analysis using roadside air quality measurements. *Atm. Environ.* 36, 2121-2134.

Vadoulakis S., Fisher B. E. A., Pericleous K., Gonzalez-Flesca N., 2003. Modelling air quality in street canyons: a review. *Atm. Environ.* 37, 155-182.

Vassallo J., Oficialdeguy O., Arselli C., 1999. Emisiones gaseosas de automotores. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 46, 57-61.

Wayne R. P., 1999. *Chemistry of Atmospheres. An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their satellites*. Second Edition. Oxford University Press.

Weaver C. S., Balam M., 1997. Preparation of the air quality component of the Argentina Pollution Management Project, Final Report. Engine, Fuel, and Emissions Engineering, Inc., Sacramento, CA.

Weiss, J., 1995. *Ion Chromatography*, second Edition Weinhein, New York, Besel, Germany.

WHO, 2000. *Guidelines for the Air Quality*. World Health Organization, Geneva

World Bank Project ARG 96/019/B/01/99 Final report November 1997. *The Air Quality Situation in the Grand Buenos Aires Area*.

World Bank, 1995. Argentina. *Managing environmental pollution: issues and options*. Report No. 1470-AR, Document of the Environment an Urban Development Division of the World Bank.

Yamartino R. J., Wiegand G., 1986. Development and evaluation of simple models for the flow, turbulence and pollutant concentration fields within an urban street canyon. *Atm. Environ.* 20, 2137-2156.

Zilintinkevich S. S., 1972. On the Determination of the Height of the Ekman Boundary Layer, *Boundary Layer Meteorology*, 3, 141-145.