

**SEGUNDO INFORME DE
CALIDAD DEL AIRE DE LA
CIUDAD DE SAN JOSE
AÑO 2004-2005**

**Licda. Susana Rodríguez Román
MSc. Jorge Herrera Murillo**

CONTENIDO

Presentación	2
Antecedentes	4
Material particulado	7
Sulfato en material particulado	16
Nitrato en material particulado	21
Dióxido de nitrógeno	25
Conclusiones	33
Bibliografía	34

PRESENTACIÓN

Desde el año 2003, el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Escuela de Ciencias Ambientales de la Universidad Nacional, a través de su Programa de Estudios de Calidad del Aire (PECAIRE), unió esfuerzos con la Sección de Parques de la Municipalidad de San José, para instalar en la ciudad de San José un sistema de monitoreo de algunos contaminantes criterio del aire, a saber, material particulado PM-10 y dióxido de nitrógeno, así como la concentración de aniones presentes en las partículas (como indicadores de la generación de contaminantes secundarios formados a partir de reacciones entre gases y partículas emitidas directamente a la atmósfera).

El presente informe describe y analiza las tendencias de la calidad del aire en la ciudad de San José durante el año 2004-2005.

Este documento plasma el esfuerzo de dos instituciones, que desarrollando un trabajo conjunto, han generado una base de datos sistemática, que permite conocer la calidad del aire en la ciudad capital, respondiendo en forma oportuna a las necesidades de información requerida por los tomadores de decisiones, tanto locales como nacionales, sirviendo de medio para orientar las políticas destinadas a garantizar una mejor calidad de vida para los ciudadanos del cantón central de San José.

Licda. Susana Rodríguez Román

MSc. Jorge Herrera Murillo

La calidad del aire en la ciudad de San José: antecedentes

El aire constituye uno de los elementos básicos para la sobrevivencia de todo ser vivo. Desde los tiempos más antiguos, el hombre ha sido consciente del peligro que representa un deterioro en la calidad de este componente. Sin embargo, en el ámbito mundial, la contaminación del aire es hoy un problema de primer orden. Este fenómeno se produce principalmente como consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas y nocivas para la salud humana y la naturaleza, resultantes de la acción del ser humano en su búsqueda por resolver sus crecientes necesidades de bienes y servicios impuestas por un patrón de crecimiento caracterizado por un uso intensivo de los recursos naturales.

En Costa Rica, después de los noventa se ha experimentado un deterioro de la calidad del aire, debido principalmente a las siguientes causas: incremento del tráfico vehicular de autos particulares, autobuses y camiones; sistemas de transporte público que no corresponden a las necesidades de los usuarios; mal estado de la flota vehicular nacional; mala calidad de los combustibles; falta de sensibilización de la población con respecto al problema y escasa coordinación institucional.

La ciudad de San José recibe el impacto de un 70% del tráfico vehicular del país y sus emisiones aportan un 75% de la contaminación del aire. De acuerdo con las estimaciones realizadas para el presente informe, se calcula que en el año 2003, el ritmo de crecimiento de la flota vehicular alcanzó un 11% anual; de continuar este patrón, se calcula que para el año 2007, la flota vehicular del país se duplicará, repercutiendo de forma proporcional en la demanda de combustibles del país. Por otra parte, mientras que en 1986 prácticamente la totalidad de los vehículos importados al país eran nuevos, a partir de los años 1987-1988 se inició un fenómeno en el cual la participación porcentual de vehículos usados con respecto al total de importados fue creciendo de 25 a 79%, en el año 2000 (1).

Desde el punto de vista ambiental, estos datos son preocupantes, debido a que al ingresar al país mayormente autos de cinco o más años de antigüedad, la edad promedio del parque automotor, aumenta. Según la Agencia Ambiental Europea “la edad promedio de la flota vehicular es por lo tanto una indicación

indirecta del rendimiento ambiental del transporte en carreteras”. Hay que hacer notar que la edad promedio de la flota va estar determinada por dos aspectos: la tasa de retiro, que se refiere al número de vehículos que salen de circulación y la edad de los mismos, y la edad promedio de los vehículos que se incorporan al parque automotor. Es posible afectar la segunda variable por medio de una política que promueva el ingreso de vehículos nuevos y reduzca la cantidad de los viejos.

A pesar de esto, la situación actual de la flota nacional ha sido provocada por las políticas existentes que favorecen y promueven la importación de vehículos usados al país. Tanto los impuestos de importación como los costos de operar un vehículo en el país desincentivan la importación de vehículos nuevos.

De acuerdo con los datos suministrados por la empresa RITEVE SyC (2), encargada de la revisión técnica vehicular en el país, se puede observar que la incidencia de rechazos en las pruebas de emisiones de gases de combustión, es mayor si el vehículo es más antiguo, tal como se observa en la figura 1.

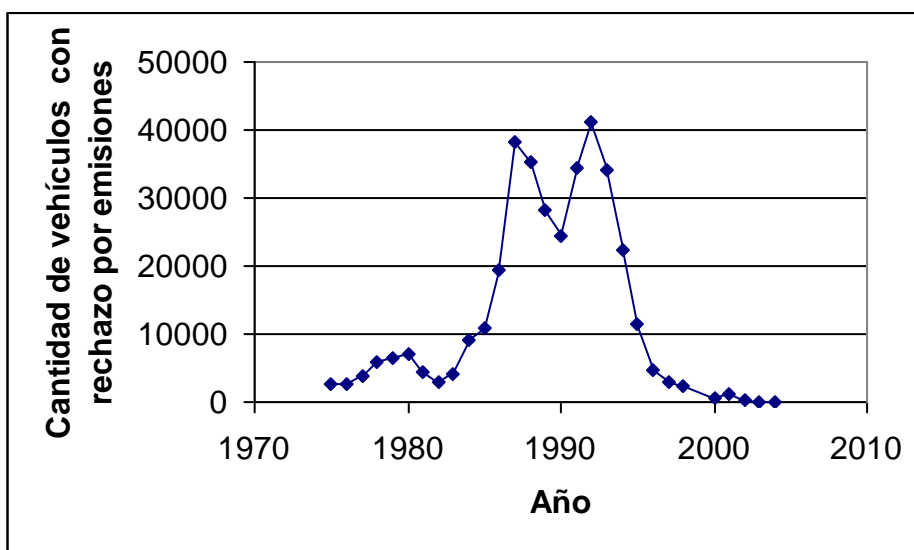


Figura 1. Incidencia de rechazos en la prueba de emisiones de gases para el 2004 por año del modelo. Fuente: RITEVE SyC, 2005.

Un aspecto que no se puede dejar de lado es la fuerte tendencia al alza en los precios del combustible en el mercado internacional, situación que ha motivado a los ciudadanos costarricenses a preferir vehículos que consumen diesel sobre los que poseen motores que operan con gasolina. Si se analiza la figura 2, se puede observar que en los últimos años se han incrementado las ventas anuales de diesel, a tal punto que en la actualidad se consume anualmente una mayor cantidad de éste que de gasolina.

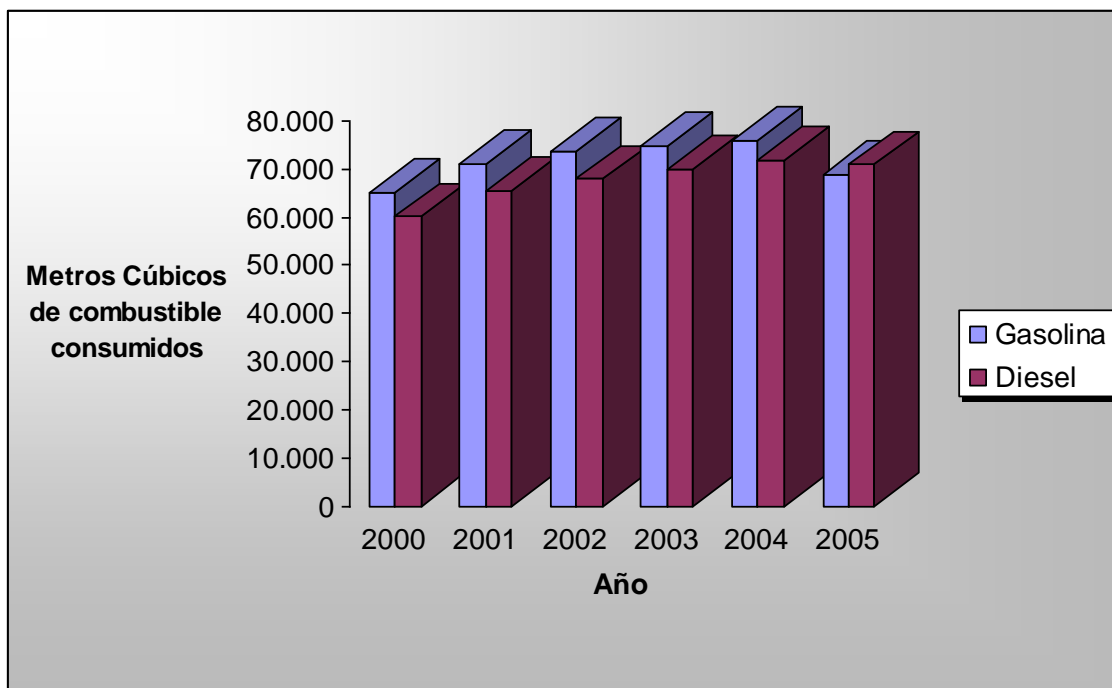


Figura 2. Variación en el consumo de combustible en el período 2000-2005. Fuente: RECOPE, 2005.

Las emisiones al aire producidas por los vehículos con motores de diesel son, en principio, las mismas producidas por los motores de gasolina, sin embargo, se sabe que los niveles de emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono son más bajas porque se produce una mayor eficiencia de combustión, pero las emisiones de material particulado y los óxidos de azufre son mayores. Esto se debe a que el combustible diesel tiene un mayor contenido de azufre, que en el caso del país supera algunos estándares internacionales.

Como es de conocimiento general, la contaminación del aire se define como la presencia en la atmósfera de gases, partículas y vapores, que han sido

incorporados directa o indirectamente al aire por el hombre o por fuentes naturales en cantidades suficientes, que pueden afectar en forma adversa animales, vegetación, materiales y al hombre mismo. Entre esta amplia gama de compuestos, se han seleccionado algunos que, por su importancia debido a la gran cantidad de fuentes que los generan y a lo adverso de sus efectos, se consideran contaminantes criterio.

A continuación se discuten y presentan los resultados obtenidos del monitoreo de algunos contaminantes criterio en la ciudad de San José, durante el período 2004-2005.

1. Material particulado

Uno de los principales indicadores de la calidad del aire es el material particulado suspendido en el aire. Las partículas son materiales sólidos o líquidos que viajan en el aire con dimensiones mayores a las moleculares, originadas desde una gran variedad de fuentes y que poseen un rango de propiedades morfológicas, químicas, físicas y termodinámicas muy variadas. La mayoría de las partículas se encuentran en estado sólido, pero también existen partículas en estado líquido. Otras pueden estar formadas por porciones sólidas rodeadas de coberturas líquidas (3).

La composición y el comportamiento de las partículas se encuentran relacionados con el gas que las rodea. A partir de este hecho, se define que un aerosol es una suspensión de partículas sólidas o líquidas en el aire, sin embargo, el término aerosol se usa a menudo para hacer referencia a las partículas suspendidas únicamente.

El material particulado puede ser primario o secundario. Las partículas primarias están compuestas por material emitido directamente a la atmósfera. Dentro de esta categoría se incluyen aquellas partículas generadas por procesos mecánicos y de combustión, así como las formadas por la condensación de vapores de alta temperatura. La concentración de partículas primarias depende de su velocidad de emisión, transporte, dispersión y remoción desde la atmósfera.

Las partículas secundarias son aquellas que se forman a partir de vapores condensables formados por reacciones químicas, donde están involucrados

precursores en fase gaseosa. Los procesos de formación de partículas secundarias pueden dar origen a partículas nuevas o a la adición de material particulado a partículas preexistentes (4).

La mayoría de las partículas de sulfato se forman a partir de la oxidación de dióxido de azufre y al igual que las partículas de nitrato son esencialmente secundarias. Los óxidos de nitrógeno reaccionan en la atmósfera para formar ácido nítrico gaseoso, el cual puede reaccionar con el amoníaco presente en la atmósfera para formar nitrato de amonio. Pero el ácido nítrico gaseoso también puede interactuar con partículas que contengan cloruro de sodio o carbonato de calcio, generando ácido clorhídrico o dióxido de carbono y nitrato de sodio o nitrato de calcio en forma de partículas.

La formación de aerosol secundario depende de la concentración de especies gaseosas reactivas, tales como ozono, radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno y condiciones atmosféricas determinadas como radiación solar y humedad relativa (3). Como resultado de esto, es muy difícil relacionar las concentraciones de partículas secundarias con sus precursores emitidos desde las fuentes.

Los procesos de sorción y volatilización pueden afectar la concentración y composición del material particulado, ya que algunos constituyentes semivolátiles pueden existir tanto en fase gaseosa como en forma de partícula. Esta distribución depende de condiciones atmosféricas como temperatura, concentraciones de aerosoles de otras especies, incluyendo el vapor de agua y la presión de vapor del constituyente. Algunos compuestos inorgánicos como el nitrato de amonio y compuestos orgánicos, incluyendo algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos son semivolátiles (4).

El diámetro de una partícula se puede determinar geoméricamente a partir de microscopia óptica o electrónica, por su movilidad eléctrica o por su comportamiento aerodinámico. El diámetro es una propiedad obvia de una partícula esférica, sin embargo, muchas veces las partículas atmosféricas pueden ser cúbicas, cilíndricas o amorfas, debido a esto sus diámetros son a menudo descritos como diámetros equivalentes. Dos parámetros que son usados comúnmente como diámetros equivalentes son el diámetro de Stokes y el aerodinámico. El diámetro de Stokes D_p describe el tamaño de la partícula basado en la fuerza de arrastre aerodinámica impartida sobre una partícula

cuando su velocidad difiere de la del fluido en donde se encuentra contenida. Para una partícula esférica, D_p es igual al diámetro físico de la partícula, mientras que para partículas de forma irregular, D_p es el diámetro de una esfera equivalente que tendría la misma resistencia aerodinámica que la partícula en cuestión.

El diámetro aerodinámico D_a depende de la densidad de la partícula y se define como el diámetro de una partícula esférica, que posee una velocidad de sedimentación similar a la partícula en cuestión, pero con una densidad igual a 1 g/cm^3 . Partículas con el mismo tamaño físico y forma pero con diferentes densidades pueden tener el mismo diámetro de Stokes pero diferente diámetro aerodinámico (5).

Para partículas con diámetros aerodinámicos mayores a $0,5 \mu\text{m}$, el diámetro es una de las características más importantes, ya que determina el tiempo de residencia, la velocidad de deposición y los patrones de alojamiento en el sistema respiratorio de los seres humanos.

Existen tres criterios principales que se utilizan para clasificar las partículas de acuerdo con su tamaño: modal, basado en la observación de las distribuciones por tamaño en el ambiente y sus mecanismos de formación; dosimétrica, fundamentada en la capacidad de las partículas de penetrar en distintos compartimentos del sistema respiratorio; y muestreo selectivo de tamaño, que implica la recolección de partículas por debajo de un tamaño aerodinámico especificado, usualmente definido por el diámetro al cual un equipo muestreador tiene un 50% de eficiencia de recolección.

Las partículas PM-10 son todas aquellas que son recolectadas con un 50% de eficiencia con un muestreador de alto volumen, cuyo diámetro o punto de corte es de $10 \mu\text{m}$. La concentración de PM-10 en el aire es un indicador de los niveles de partículas presentes en el medio, que tienen la capacidad de ingresar a la zona torácica del sistema respiratorio.

Los principales constituyentes de los aerosoles atmosféricos son: sulfatos, nitratos, compuestos carbónicos, agua, iones hidronio, amonio, etc. Las composiciones promedio varían con el tamaño de la partícula, la localización geográfica y la época del año. El contenido de iones inorgánicos en el material particulado se analiza por cromatografía de intercambio iónico, mientras que el análisis de los metales presentes se realiza por fluorescencia de rayos X. Los

modelos de equilibrio iones inorgánicos predice que el agua es un constituyente importante de las partículas atmosféricas, sin embargo, las determinaciones del contenido de agua asociadas al material particulado son limitadas (5).

Para realizar el muestreo del material particulado respirable, se seleccionaron dos puntos de monitoreo ubicados en la ciudad de San José, que se caracterizan por ser categoría B, de acuerdo con la clasificación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (5). La categoría B se asigna a aquellos sitios donde se presenta una alta concentración de contaminantes con bajo potencial de acumulación, ubicado de 3 a 15 metros de una arteria de alto flujo vehicular con buena ventilación natural.

Primer sitio de muestreo

Localización: En las instalaciones de la Junta de Educación de San José, a 8 m de la carretera y 2,5 m sobre el nivel del suelo.

Segundo sitio de muestreo

Localización: En la esquina noroeste de la Catedral Metropolitana de San José, a 5 m de la carretera y 3 m sobre el nivel del suelo.

La campaña de muestreo se realizó en el período comprendido entre el 01 de setiembre del 2004 y el 30 de setiembre del 2005, para lo cual se recolectaron muestras tres veces por semana, los días lunes, miércoles y viernes.

Para la toma de las muestras se utilizaron dos muestreadores de aire de alto volumen marca Thermo Andersen, modelo MFC, en donde el aire ambiente es aspirado en forma simétrica (independientemente de la dirección del viento), durante 24 horas, a través de la abertura circunferencial ubicada en la parte superior del cabezal (Figura 3). Una vez dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de 9 boquillas impactadoras a una velocidad de $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ para después ser dirigido hacia la superficie de impactación. Debido a su momento, aquellas partículas que poseen diámetros

aerodinámicos mayores a $10\ \mu\text{m}$ quedan retenidas en la superficie de la cámara, mientras que las restantes poseen la suficiente inercia como para continuar a través de un sistema de 16 boquillas de diámetro especificado hacia un filtro de fibra de vidrio.

El equipo cuenta con una bomba de vacío, la cual se encuentra conectada a un sensor de masa que permite no solo seleccionar el flujo de aire, al cual se realiza el muestreo, sino que también regula la potencia de la bomba para mantenerla constante a través de todo el período de muestreo. Además, el muestreador tiene incorporado un cronómetro, con el fin de contabilizar el tiempo total de muestreo.

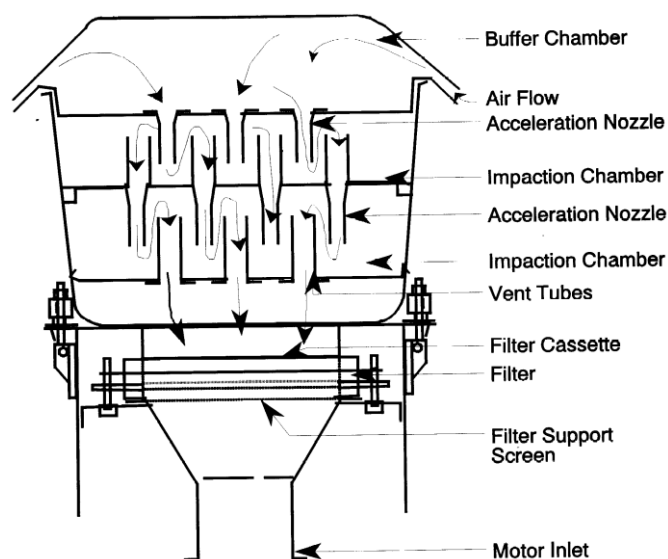


Figura 3. Esquema de un muestreador de aire de alto volumen empleado en la recolección de material particulado PM-10.

Una vez cada tres muestreos se realizó la calibración del flujo del muestreador de aire, comparando las lecturas de caída de presión generadas por el flujo al pasar por un orificio crítico calibrado VARIFLO modelo 454, con respecto a las indicaciones del equipo. Las mediciones de caída de presión se realizaron con dos manómetros de agua conectados al orificio y al equipo, respectivamente.

Para cada uno de los muestreos se tomaron registros de las condiciones promedio de temperatura y presión atmosférica con la ayuda de un anemómetro marca KESTREL, modelo 5000.

En la recolección de las partículas, se utilizaron filtros de fibra de vidrio marca Whatman (CAT No 1829932, Grado G653), los cuales cumplen con las siguientes características:

Tamaño: $(20,3 \pm 0,2)$ cm x $(25,4 \pm 0,2)$ cm.

Área expuesta: 406.5 cm².

Eficiencia de colección: 99% mínimo para partículas de $0,3$ μ m de diámetro.

Rango de la caída de presión: 5,6 a 7,2 kPa (42 a 54 mm Hg), a un flujo de $1,5$ m³_{ptr}/min a través del área expuesta.

pH: Con un rango de 6 a 10.

Pérdida máxima de material del filtro: 2.4 mg.

Resistencia a la tensión: 500 g para una tira de 2 cm de ancho.

Dichos filtros se acondicionaron al menos 24 horas en una desecadora bajo las siguientes condiciones: temperatura 15-30°C y humedad menor al 40% antes de ser pesados en balanza analítica, al inicio y después de la conclusión de los muestreos. El transporte de los filtros al campo se realizó en bolsas rotuladas con cierre hermético (6).

Al analizar los resultados obtenidos durante el período del monitoreo, se puede observar que para ambos sitios de muestreo (figuras 4 y 6) no se sobrepasa en ningún día de medición, la norma nacional para 24 horas que corresponde a 150 ug/m³. Sin embargo, al observar los promedios mensuales del punto ubicado en la Catedral Metropolitana, se puede notar que en los meses de julio a setiembre se iguala o supera la norma nacional que establece 50 ug/m³ como valor de comparación.

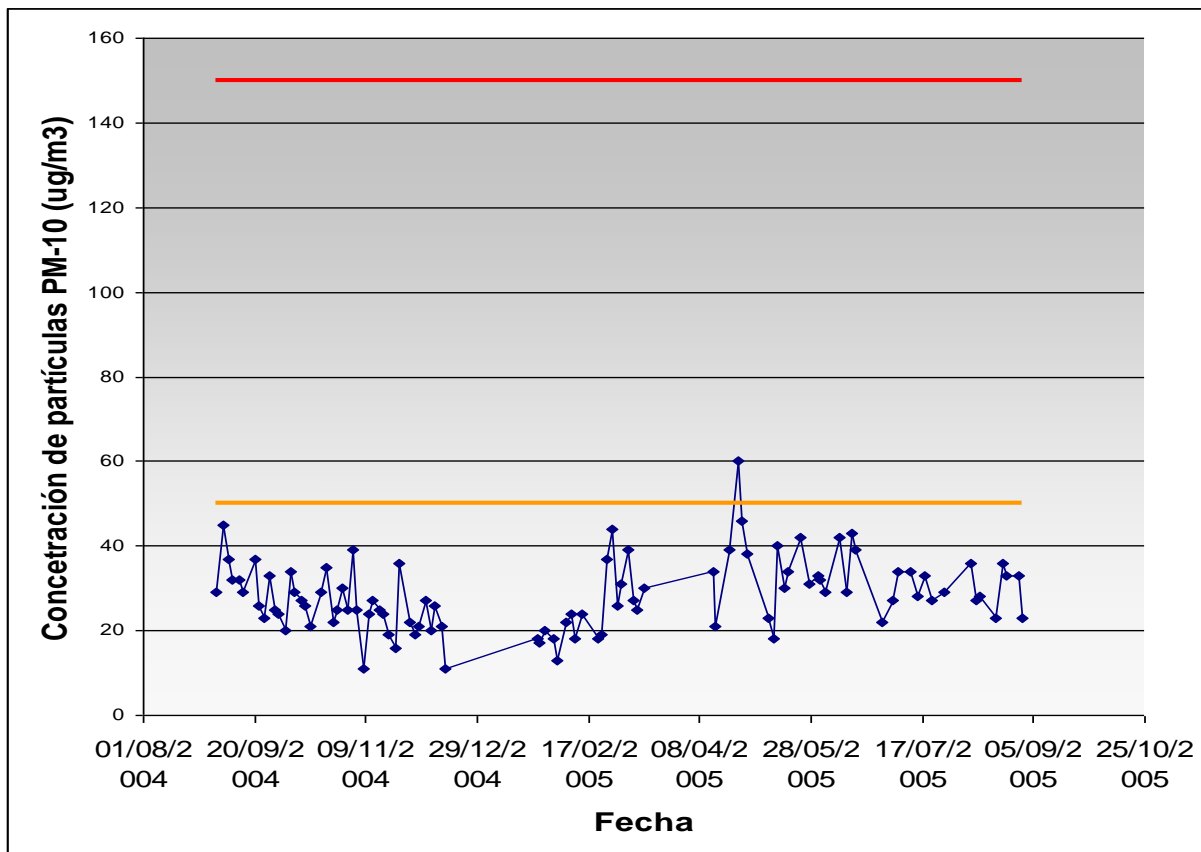


Figura 4. Variación de la concentración de material particulado PM-10 en el sitio de monitoreo ubicado en la Junta de Educación de San José durante el año 2004-2005.

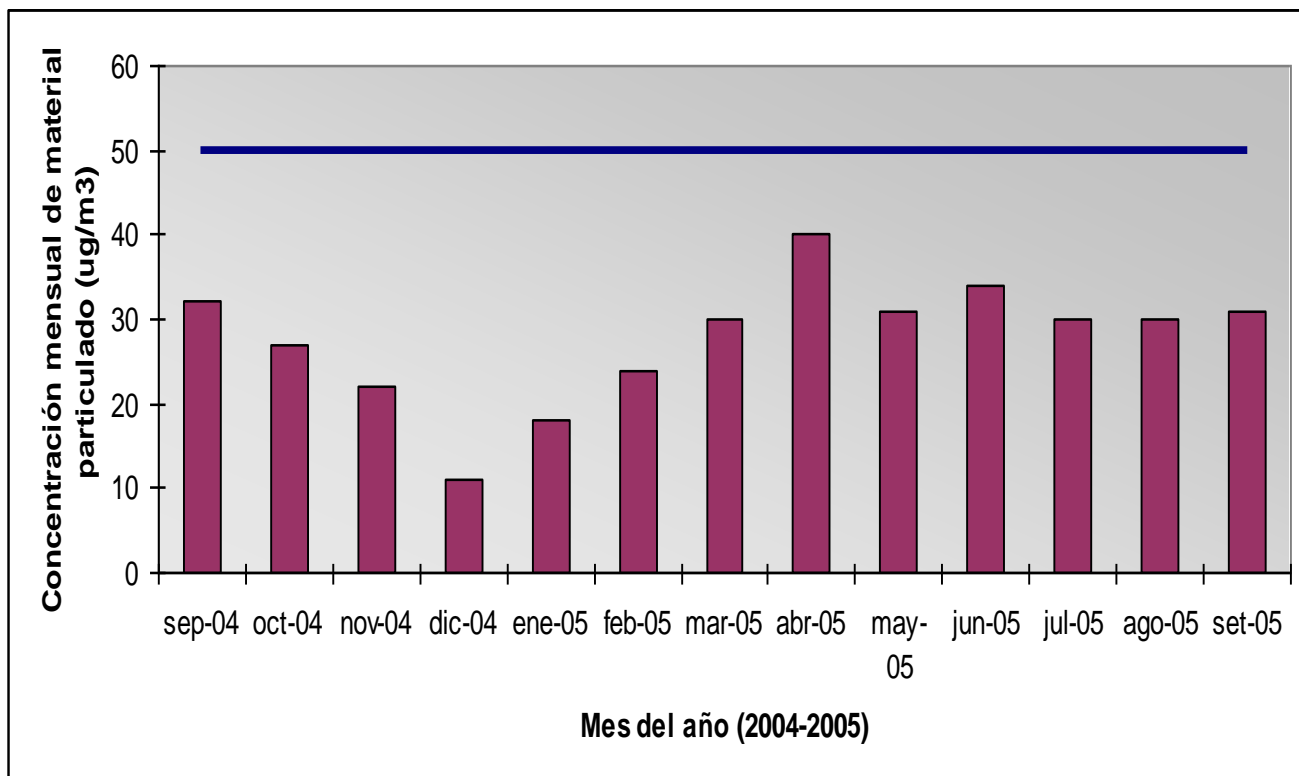


Figura 5. Variación mensual de la concentración de material particulado PM-10 en la Junta de Educación de San José durante el año 2004-2005.

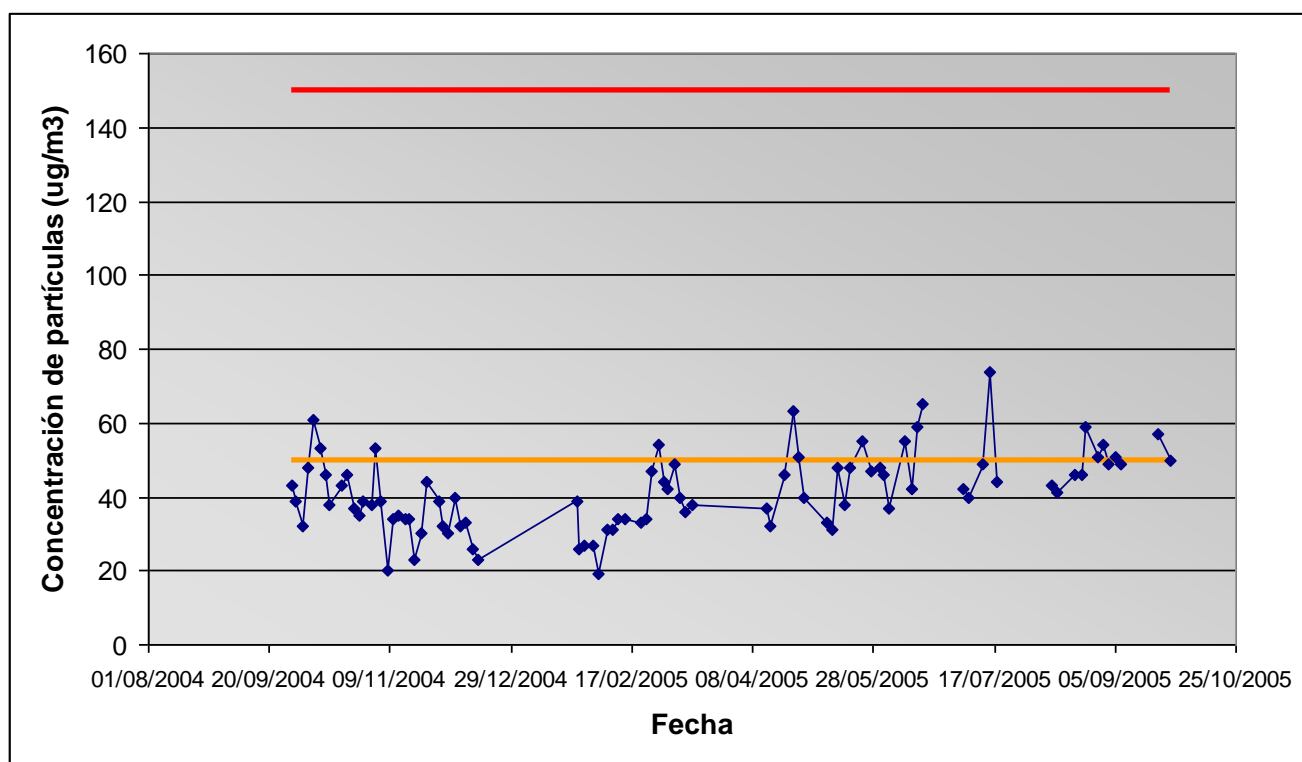


Figura 6. Variación de la concentración de material particulado PM-10 en el sitio de monitoreo ubicado en la Catedral Metropolitana de San José durante el año 2004-2005.

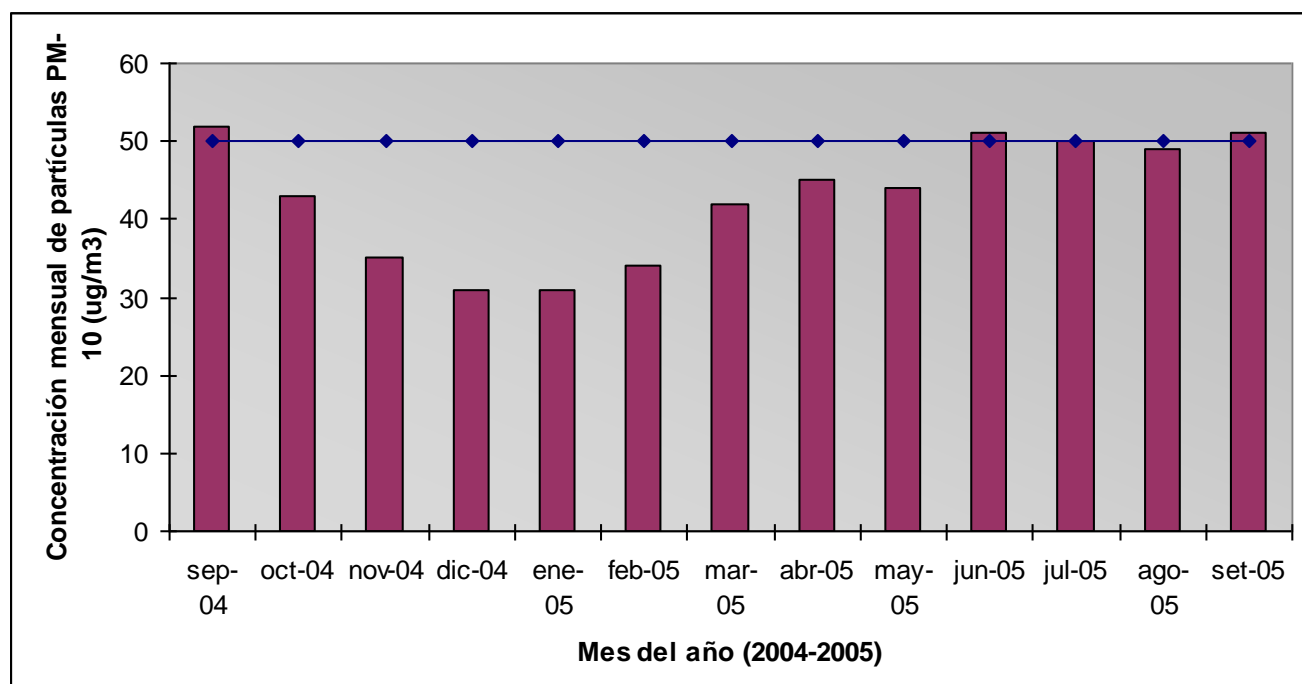


Figura 7. Variación mensual de la concentración de material particulado PM-10 en la Catedral Metropolitana de San José durante el año 2004-2005.

Casualmente este período coincide con el recrudecimiento de la crisis en los precios del petróleo en el ámbito internacional, situación que ha propiciado una tendencia de los ciudadanos a preferir vehículos que utilicen diesel como combustible.

Si se compara el promedio anual para la Catedral Metropolitana y la Junta de Educación de San José, 43 ug/m^3 y 28 ug/m^3 , con la tendencia registrada en años anteriores, se puede observar una ligera disminución, sin embargo, es importante aclarar que para el período setiembre del 2004 – setiembre del 2005, se cuenta con mediciones continuas durante los doce meses.

Al tomar de referencia los promedios encontrados en el período mayo – setiembre del 2004 con el correspondiente mayo – setiembre del 2005, se puede decir que no hay diferencia significativa entre los valores, debido a la incertidumbre propia de las mediciones, por lo que se podría concluir que la concentración de las partículas PM-10 se mantuvo hasta cierto punto constante, como se muestra en la figura 8.

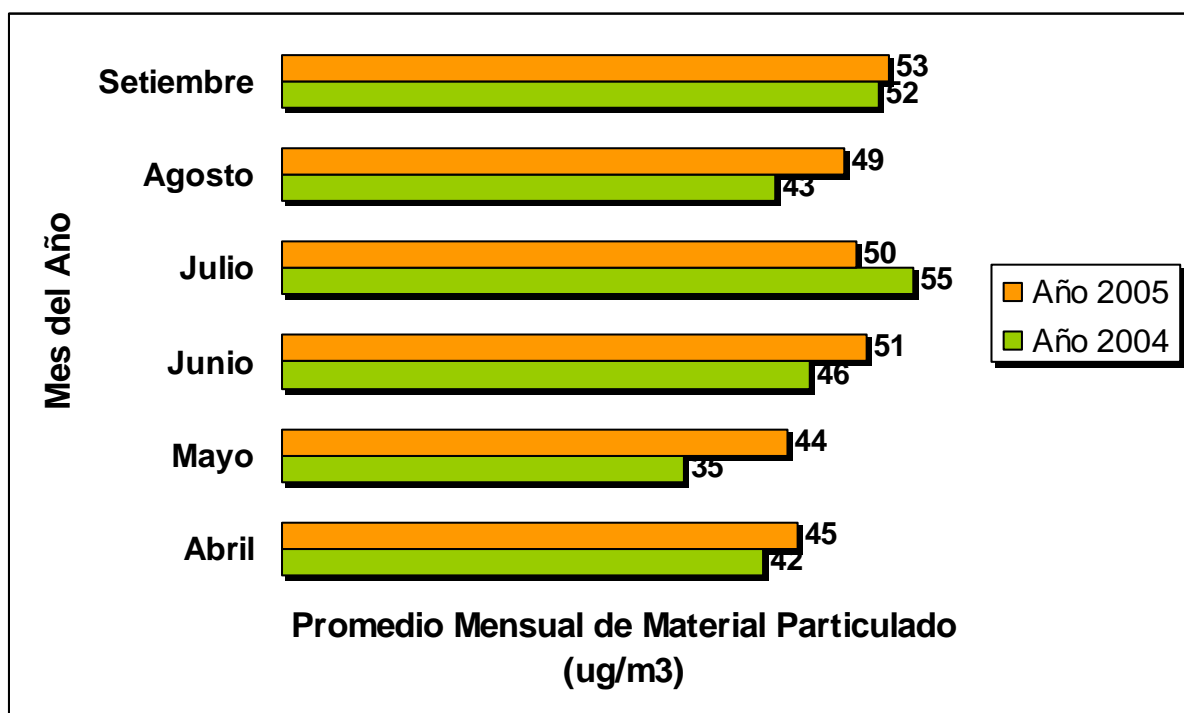


Figura 8. Comparación de promedios mensuales de concentración de material particulado PM-10 obtenidos en los años 2004 y 2005, para el sitio de monitoreo ubicado en la Catedral Metropolitana.

Tal como se mencionó anteriormente, además de realizar mediciones de la concentración másica, se evaluó la composición fisicoquímica del material particulado, con el fin de obtener los niveles de sulfato, nitrato, cloruro presentes mediante una extracción acuosa de una porción de los filtros, la cual se inyectó en un cromatógrafo de intercambio iónico con supresor de ionización. El objetivo de realizar estos análisis es medir en forma aproximada el efecto de las reacciones atmosféricas que generan material particulado secundario a partir de gases, que son emitidos directamente tanto desde fuentes primarias fijas como móviles, sobre la calidad del aire.

1.1. Sulfatos

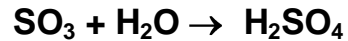
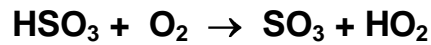
La identificación de las fuentes de sulfato es importante para entender el proceso responsable de la composición y distribución de tamaño de los iones sulfato encontrados en el material particulado. El sulfato ambiental puede ser tanto de origen primario como secundario. El sulfato primario se refiere a aquel emitido directamente a la atmósfera como sulfato particulado, o como SO_3 o H_2SO_4 en fase gaseosa, los cuales rápidamente forman núcleos y se condensan para formar partículas. El sulfato secundario se refiere al material formado por la conversión de gas a partícula a través de una reacción química del dióxido de azufre u otros gases que contienen azufre, para formar SO_3 , H_2SO_4 o SO_4^{2-} en disolución. La mayoría del sulfato encontrado en la troposfera es secundario, formado a partir de dióxido de azufre (7, 8, 9).

La oxidación atmosférica del dióxido de azufre se produce tanto por reacciones en fase gaseosa como en fase líquida.

1.1.1. Oxidación del dióxido de azufre en fase gaseosa

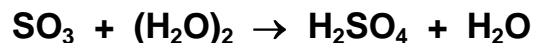
La oxidación de dióxido de azufre en fase gaseosa ocurre a través de una secuencia de reacciones que se inicia con la reacción entre el SO_2 con el radical hidroxilo:





El ácido sulfúrico subsecuentemente se adiciona a partículas existentes o puede formar núcleos para dar origen a nuevas entidades. En años recientes se ha encontrado evidencia de la ocurrencia de este mecanismo en la atmósfera a partir de mediciones simultáneas de la concentración de OH^\cdot y ácido sulfúrico (12).

La reacción del SO_3 ha sido recientemente estudiada por Kolb et al. (13), quienes encontraron que ésta es de segundo orden con respecto al vapor de agua y proponen que la reacción tiene lugar entre el trióxido de azufre con un dímero de vapor de agua:



1.1.2. Oxidación del dióxido de azufre en fase líquida

El contenido de agua líquida en la atmósfera, w_L , se puede expresar en gramos de agua por metro cúbico de aire o en forma de fracción volumétrica adimensional L. Los valores típicos de contenido de agua líquida se encuentran comprendidos entre 0,1 y 1 g/m^3 para nubes, 0,05 y 0,5 g/m^3 para neblina y solamente 10^{-5} y 10^{-4} g/m^3 para aerosoles (12).

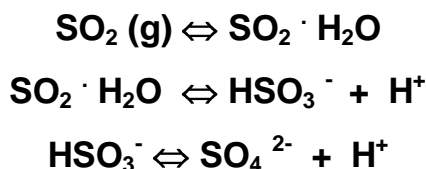
Para disoluciones diluidas, la distribución de un reactivo gaseoso A entre la fase gas y la acuosa está dada por la Ley de Henry:

$$[\text{A}] = H_A P_A$$

donde P_A es la presión parcial de A en fase gaseosa, $[\text{A}]$ es la concentración en el equilibrio de A en fase acuosa y H_A es el coeficiente de la Ley de Henry para la especie A. H_A puede ser vista como la constante de equilibrio para la reacción:



Algunos gases, después de disolverse en fase acuosa, se ionizan y establecen un sistema de equilibrio químico en fase líquida. Por ejemplo, para el SO_2 tenemos:



$$H_{SO_2} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{P_{SO_2}}$$

$$K_{s1} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[SO_2 \cdot H_2O]}$$

$$K_{s2} = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_3^-]}$$

K_{s1} y K_{s2} son la primera y segunda constantes de disociación para el SO_2 . Si se considera que el azufre total disuelto en estado de oxidación IV como una entidad a la cual se le va a denominar S (IV),

$$[S(IV)] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_4^{2-}]$$

Las tres especies están en equilibrio, por lo tanto $[S(IV)]$ cambia solamente cuando el dióxido de azufre se transfiere de la fase gaseosa a la acuosa. El azufre total disuelto S(IV) puede ser expresado como una función del pH y la presión parcial del dióxido de azufre sobre la disolución, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$[S(IV)] = H_{SO_2} P_{SO_2} \left[1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s2}}{[H^+]^2} \right]$$

La ecuación anterior se puede expresar en forma similar a la Ley de Henry como sigue:

$$[\text{S (IV)}] = H_{\text{S(IV)}}^* P_{\text{SO}_2}$$

El coeficiente modificado de la Ley de Henry relaciona el S (IV) total disuelto con la presión de vapor del SO₂ sobre la disolución. El coeficiente efectivo de la Ley de Henry siempre es mayor que el coeficiente de la Ley de Henry, indicando que las especies en disolución enriquecen su solubilidad en fase acuosa (14).

De acuerdo con lo descrito anteriormente, la disolución de dióxido de azufre en agua origina la formación de tres especies químicas: SO₂ hidratado (SO₂ · H₂O), el ion bisulfito (HSO₃⁻) y el ion sulfito (SO₃²⁻). En el rango de valores típicos de pH de la atmósfera (2 a 7), la mayoría del S (IV) se encuentra en la forma del ion bisulfito, mientras que a pH bajo (pH < 2) todo el S (IV) se encuentra como SO₂ · H₂O. A valores de pH altos (pH > 7), la especie predominante es el ion sulfito (13).

Por lo tanto, durante una reacción que consuma alguna de las tres especies, el correspondiente equilibrio en fase acuosa se restablece rápidamente. La disociación del dióxido de azufre disuelto aumenta su solubilidad en fase acuosa.

Se han identificado distintos mecanismos para la transformación de S (IV) a S (VI), algunos de los cuales involucran especies como ozono (O₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), oxígeno (catalizado por Mn²⁺ y Fe³⁺), radical hidroxilo, CH₃OOH, HO₂, NO₃, HCHO y Cl₂⁻ (14).

En las figuras 9 y 10, se puede observar que durante los meses de febrero a setiembre del año 2005 se presentó un fuerte incremento en los promedios mensuales de concentración de sulfato presente en el material particulado con respecto al año 2004.

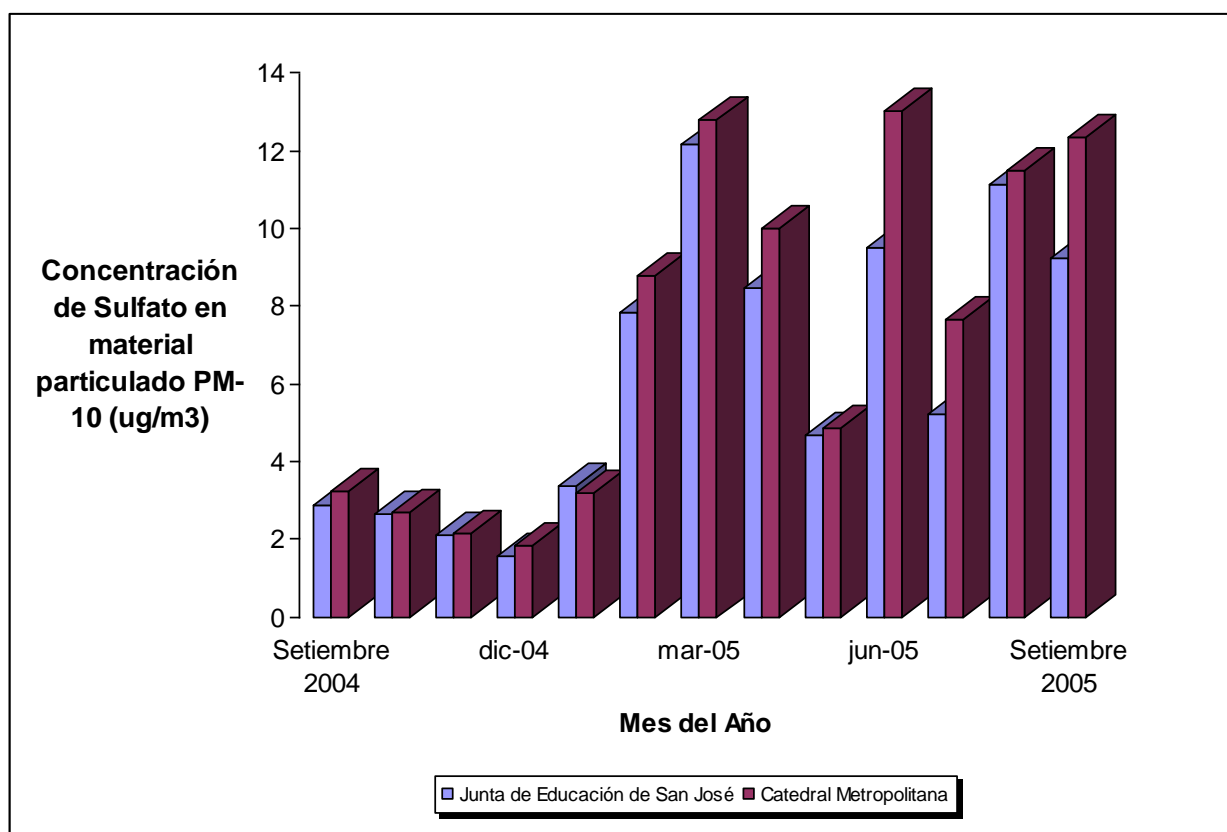


Figura 9. Variación mensual de la concentración de sulfato presente en el material particulado PM-10 recolectado en los dos sitios de muestreo durante setiembre del 2004 a setiembre del 2005.

Vale la pena rescatar que generalmente, las mayores concentraciones de sulfato en el material particulado se presentan en meses poco lluviosos (marzo y junio del 2005), hecho que se puede explicar debido a que la eliminación de dióxido de azufre mediante su transformación química a ácido sulfúrico y su incorporación en las precipitaciones es casi nula durante estos períodos, predominando la deposición seca mediante la formación de material particulado.

El comportamiento registrado durante el tercer trimestre del año 2005 pudiera estar relacionado con el incremento en el consumo del diesel como combustible, debido a los altos precios de la gasolina. Es importante tener presente que el contenido de azufre en el diesel es superior al de la gasolina, por lo que se puede estar presentando mayor cantidad de emisiones de dióxido de azufre al aire por parte del parque automotor con el cambio en la preferencia de uso del combustible.

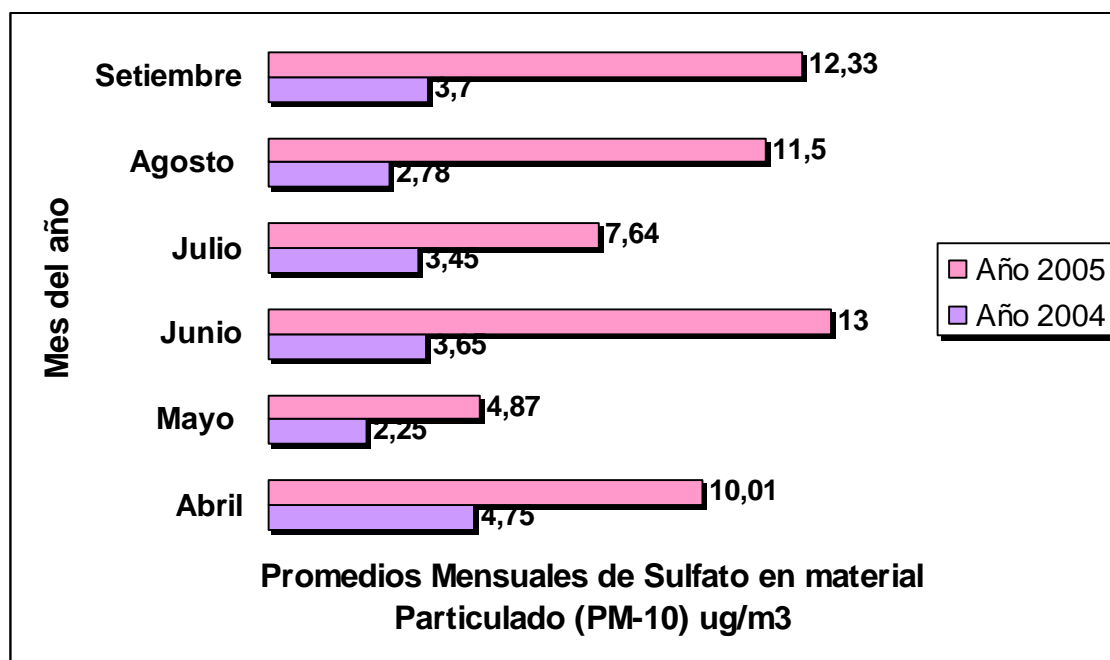


Figura 10. Comparación de los promedios mensuales de sulfato presente en el material particulado durante los años 2004 y 2005.

1.2. Nitratos

En forma análoga al sistema del azufre, las fuentes de nitratos en los aerosoles se pueden clasificar como primarias, fase gaseosa y fase líquida. Sin embargo, las fuentes primarias de emisiones de nitratos son muy pocas, por lo que el presente análisis se va centrar en los mecanismos de generación *in situ* en la atmósfera. Una vez que el ácido nítrico se forma, su reacción con amoníaco en fase gaseosa puede dar origen a la formación de partículas de nitrato de amonio. El ácido nítrico puede reaccionar también con sales de cloruro o carbonato, produciéndose el ácido y el material particulado.

1.2.1. Reacciones en fase gaseosa

El mecanismo principal de generación de nitratos en fase gaseosa es la reacción entre el radical hidroxilo y el dióxido de nitrógeno para formar HNO₃:

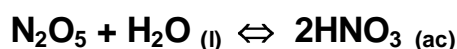
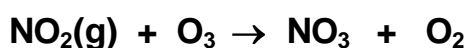


Aquí, como en el caso de dióxido de azufre, el mecanismo y la velocidad de la reacción en fase gaseosa está bien establecida a partir de estudios de laboratorio (14) y la principal fuente de incertidumbre en la descripción de la velocidad de la reacción es la concentración de las especies reaccionantes, principalmente el radical hidroxilo.

La reacción del radical hidroxilo con el NO_2 es aproximadamente 10 veces más rápida que la reacción con el SO_2 (8). Por lo tanto, el NO_2 es convertido a HNO_3 y hasta que la mayoría del NO_2 ha reaccionado, se produce la conversión de SO_2 a H_2SO_4 .

1.2.2. Reacciones en fase líquida

Un segundo mecanismo para la formación de ácido nítrico es la siguiente secuencia de reacciones:



La reacción del N_2O_5 con el vapor de agua se caracteriza por ser lenta, pero la reacción con agua condensada, en gotas de neblina o en y sobre la superficie de partículas húmedas es muy rápida (10). La reacción de N_2O_5 con agua líquida es rápida e irreversible.

1.2.3. Otros mecanismos de reacción

Durante el día, al NO_3 le puede ocurrir una reacción de fotólisis:



Sin embargo, durante la noche la concentración de NO_3 puede aumentar a niveles tales que la formación de HNO_3 , por la substracción de hidrógeno de alcanos y aldehídos, puede ser significativa (12).

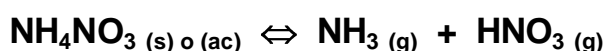
Otros mecanismos que se deben analizar son las reacciones en fase acuosa del NO y el NO₂ para generar HNO₃. Algunas mediciones en donde se compara la composición química de las gotas de las nubes y la lluvia con el aire de los alrededores sugieren la conversión de óxidos de nitrógeno a ácido nítrico en fase acuosa. La reacción propuesta en la literatura para este proceso es la siguiente:



Sin embargo, estudios de laboratorio indican que esta reacción en agua pura es demasiado lenta como para ser una fuente importante de nitratos en el material particulado. Las reacciones en fase acuosa del NO₂ con O₂, O₃ y H₂O₂ se pueden considerar contribuyentes insignificantes de acuerdo con el estudio realizado por Schwartz (19).

1.2.4. Equilibrio de vaporización del nitrato de amonio

En el sistema del sulfato, la presión de vapor del ácido sulfúrico se puede despreciar, de tal forma que todo el sulfato formado se puede considerar presente en las partículas. Del mismo modo la presión de vapor del amoníaco se puede despreciar. Los nitratos presentes en los aerosoles se distinguen de los sulfatos por la volatilidad del NO₃⁻ (como ácido nítrico) y del NH₄NO₃ (como NH₃ + HNO₃). El equilibrio



es tal que a condiciones ambientales, las presiones parciales del amoníaco y del ácido nítrico son despreciables sobre el NH₄NO₃ cristalino, lo mismo que sobre disoluciones que contengan iones amonio y nitrato. Debido a esto es necesario considerar ese equilibrio como una función de la concentración o en forma equivalente de la actividad acuosa. En un estudio realizado (16) se comparó la concentración medida producto del HNO₃ y el NH₃ versus la constante de equilibrio de la reacción y se encontró una concordancia de un factor de dos basado en la suposición del equilibrio con el nitrato de amonio,

ya sea cristalino o en disolución. Sin embargo, cuando las observaciones fueron estratificadas de acuerdo con la humedad relativa, no se observó una fuerte tendencia entre la concentración medida del producto con la humedad relativa.

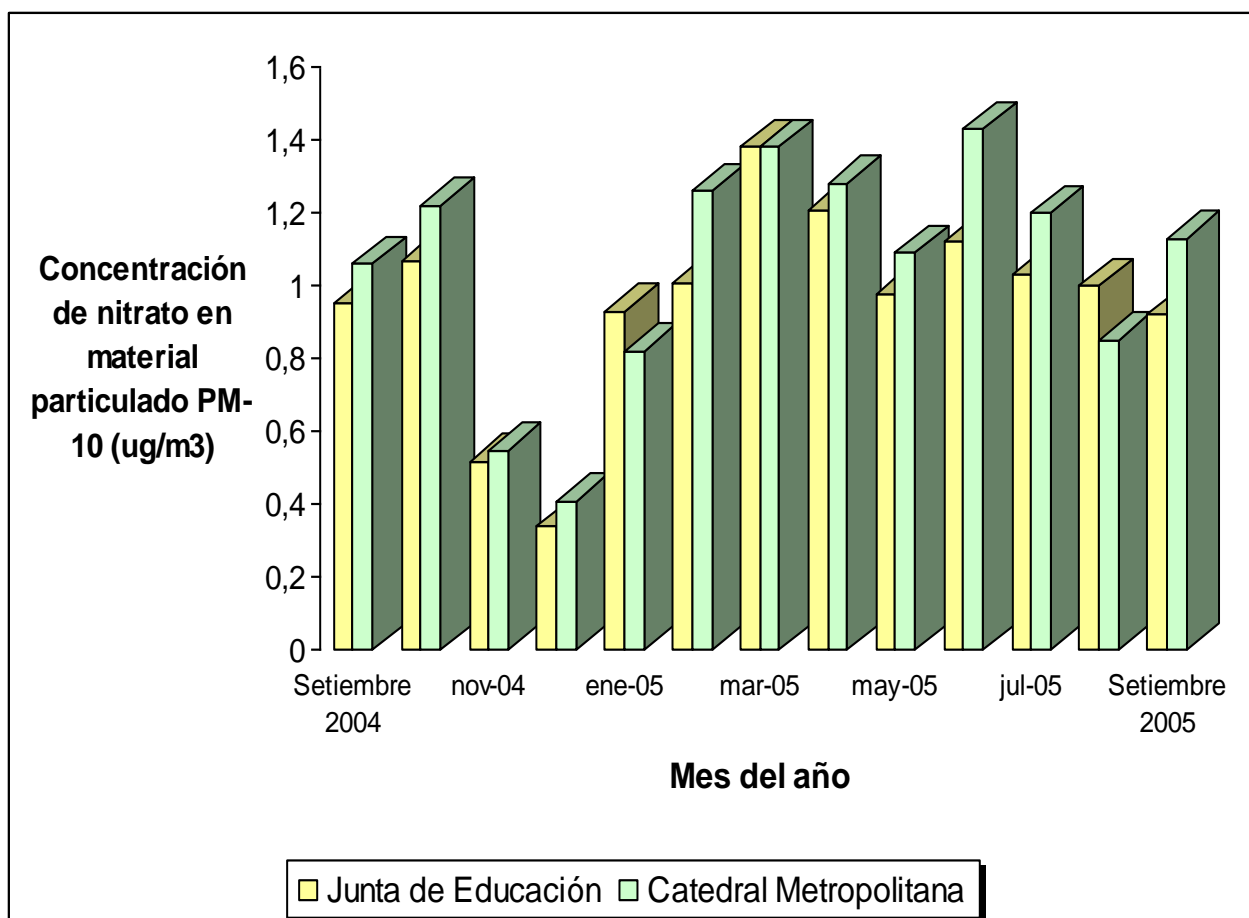


Figura 11. Variación mensual de la concentración de nitrato presente en el material particulado PM-10 recolectado en los dos sitios de muestreo durante setiembre del 2004 a setiembre del 2005.

A diferencia del sulfato, la concentración de nitrato en el material particulado muestreado durante el período de monitoreo no presentó variaciones importantes con respecto al año anterior, manteniéndose en un promedio de 0,96 y 1,05 ug/m³ para la Junta de Educación y la Catedral Metropolitana, respectivamente.

Como se puede observar, los promedios mensuales en ambos sitios de muestreo no presentan variaciones significativas al cambiar el patrón de precipitaciones, situación que se puede explicar a partir del hecho de que el

único mecanismo de formación del nitrato como material particulado secundario se desarrolla en fase seca.

Dióxido de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno son una mezcla de gases compuestos de nitrógeno y oxígeno. El monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno constituyen dos de los óxidos de nitrógeno más importantes toxicológicamente; ninguno de los dos es inflamable y son de incoloros a pardos en apariencia a temperatura ambiente. El monóxido de nitrógeno es un gas de olor dulce penetrante a temperatura ambiente, mientras que el dióxido de nitrógeno tiene un fuerte olor desagradable. El dióxido de nitrógeno es un líquido a temperatura ambiente, pero se transforma en un gas pardo-rojizo a temperaturas sobre 70 F. Los óxidos de nitrógeno son liberados al aire desde el escape de vehículos motorizados, de la combustión del carbón, petróleo o gas natural, y durante procesos tales como la soldadura al arco, galvanoplastia, grabado de metales y detonación de dinamita. También son producidos comercialmente al hacer reaccionar el ácido nítrico con metales o con celulosa. Los óxidos de nitrógeno son usados en la producción de ácido nítrico, lacas, tinturas y otros productos químicos (17).

Los niveles bajos de óxidos de nitrógeno en el aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta, los pulmones, y posiblemente causar tos y una sensación de falta de aliento, cansancio y náusea. La exposición a bajos niveles también puede producir acumulación de líquido en los pulmones, 1 ó 2 días luego de la exposición. Respirar altos niveles de óxidos de nitrógeno puede rápidamente producir quemaduras, espasmos y dilatación de los tejidos en la garganta y las vías respiratorias superiores, reduciendo la oxigenación de los tejidos del cuerpo, produciendo acumulación de líquido en los pulmones y la muerte (17).

Para la determinación de los niveles de dióxido de nitrógeno se utilizó el método de muestreo pasivo.

El procedimiento pasivo de captación de muestras tiene su fundamento en los fenómenos de difusión y permeación, por los cuales las moléculas de un gas, que están en constante movimiento, son capaces de penetrar y difundirse espontáneamente a través de la masa de otro gas hasta repartirse de manera

uniforme en su seno, así como de atravesar una membrana sólida que le presente una determinada capacidad de permeación. Debido a estos fenómenos, un dispositivo que responda al esquema representado en la figura 10, situado en un ambiente contaminado durante cierto tiempo, será capaz de incorporar sobre el material captador dispuesto en su interior una determinada cantidad del contaminante que será proporcional, entre otros factores, a la concentración ambiental del mismo (18).

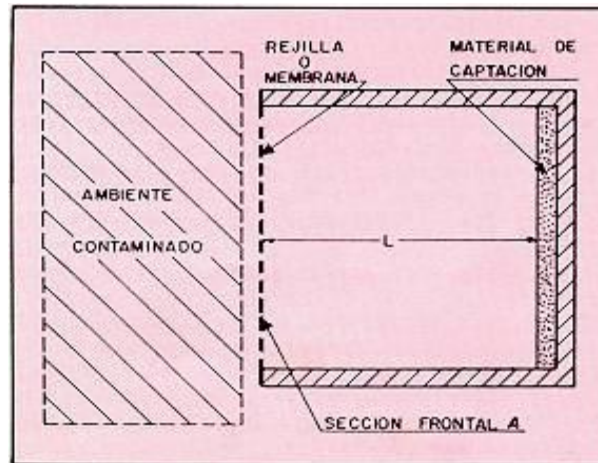


Figura 12. Esquema de un dispositivo de muestreo pasivo.

Para el monitoreo de dióxido de nitrógeno en la ciudad de San José se ubicaron 14 puntos, como se observa en el mapa de la figura 13.

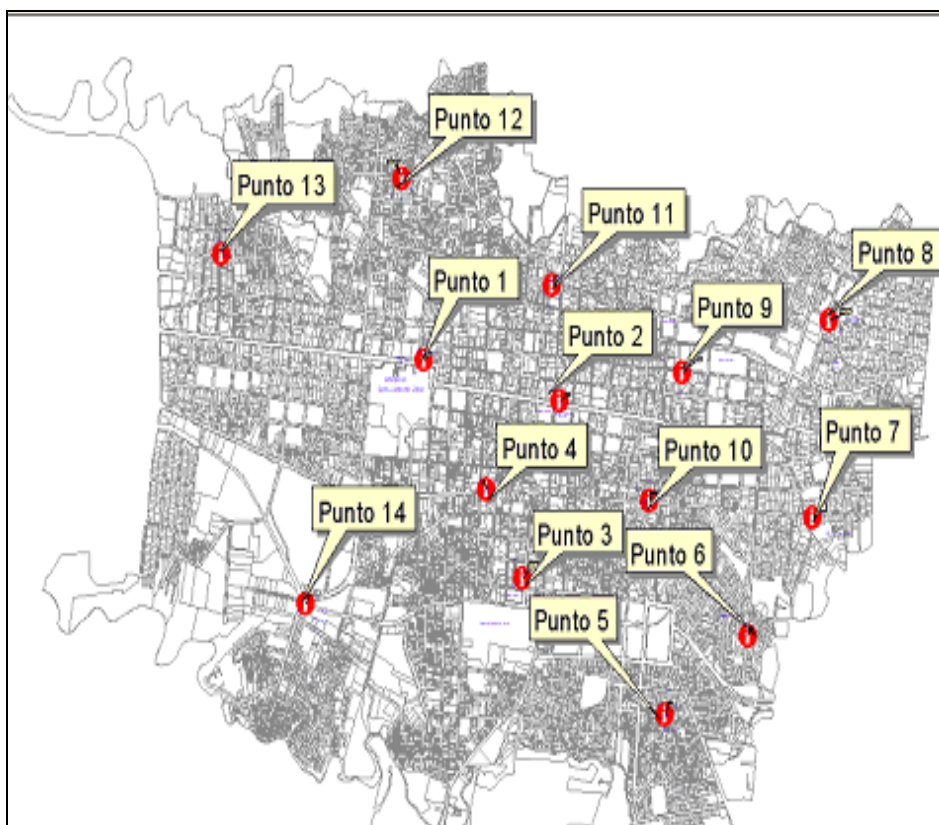


Figura 13. Ubicación de los puntos de monitoreo de dióxido de nitrógeno por difusión pasiva en el cantón central, provincia de San José.

La ubicación de cada uno de los puntos es la siguiente:

Punto de muestreo	Ubicación
1	Frente al Hospital San Juan de Dios
2	Frente al costado norte de la Catedral Metropolitana
3	150 m norte de la antigua estación del ferrocarril al Pacífico
4	50 m este de la Castellana
5	Avenida 26 entre calles 13 y 15, Barrio La Cruz
6	200 m sur de la antigua Dos Pinos, Barrio Luján
7	50 m sur y 100 este del MINAE, Barrio Francisco Peralta
8	Detrás de la Iglesia Santa Teresita
9	Costado sur del Tribunal Supremo de Elecciones
10	75 m este del edificio del AYA
11	Frente a JAPDEVA

12	150 m oeste de la Iglesia de Barrio México
13	200 m sur del Parque Salvador, Barrio Pithaya
14	Costado este de la NUMAR

Para cada uno de los puntos se calculó el promedio de 6 ó 4 réplicas de los tubos pasivos, expuestos durante 22 días, en los contenedores para el monitoreo situados en postes del tendido eléctrico, a una altura de 3 m, en cada uno de los sitios de monitoreo, durante los meses de setiembre del 2004 a setiembre del 2005 (figura 14).



Figura 14. Ubicación de los contenedores con tubos pasivos en los postes del alumbrado público.

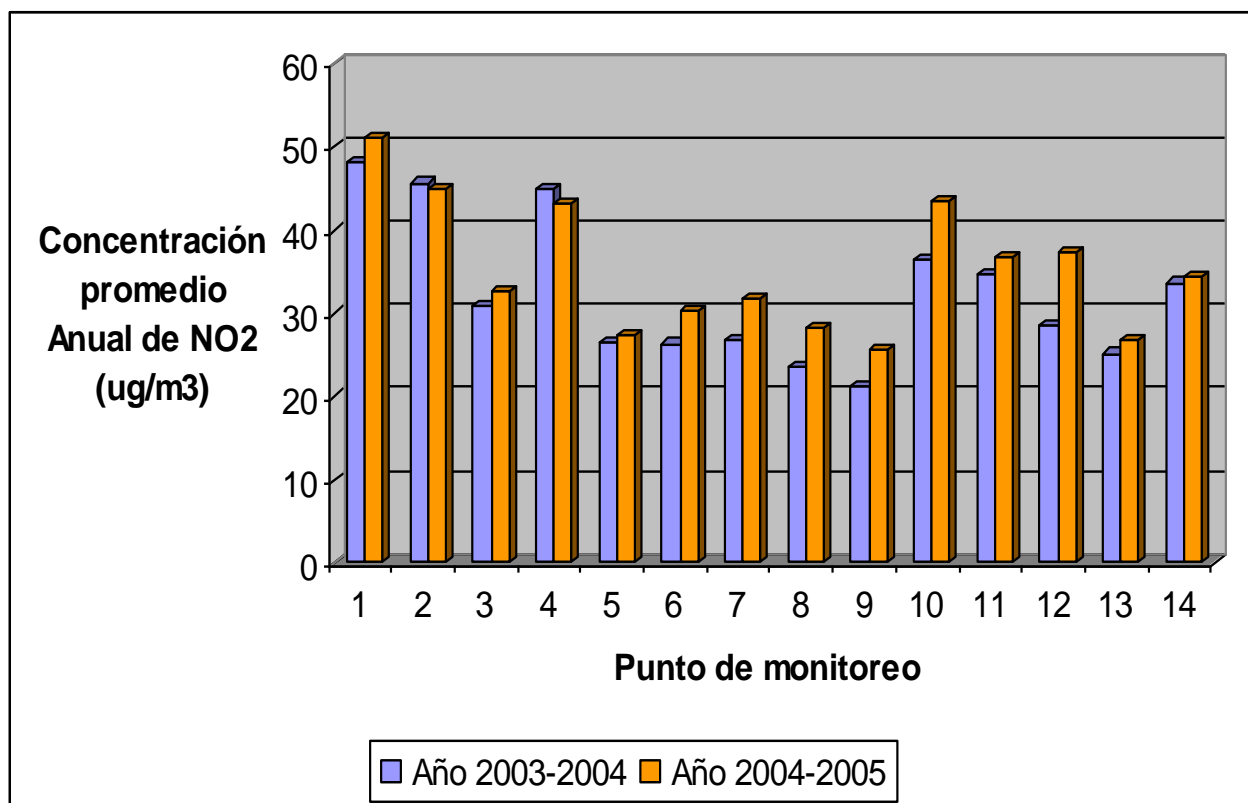


Figura 15. Comparación de los promedios anuales de concentración de dióxido de nitrógeno obtenidos en los sitios de muestreo, para los dos últimos años.

Si se comparan los promedios anuales obtenidos para la concentración de dióxido de nitrógeno durante el período 2004-2005 con los datos respectivos del año 2003-2004, se puede notar que un 86% de los puntos presentó niveles mayores en una proporción que va desde un 3 hasta un 20%. Resulta curioso destacar, que aquellos puntos que presentaron un mayor incremento en la concentración, se encuentran ubicados en los límites de la zona de restricción vehicular impuesta por el Gobierno de la República, en la Ciudad de San José, como medida para disminuir el consumo de combustibles en el país, tal y como lo muestra la figura 16.

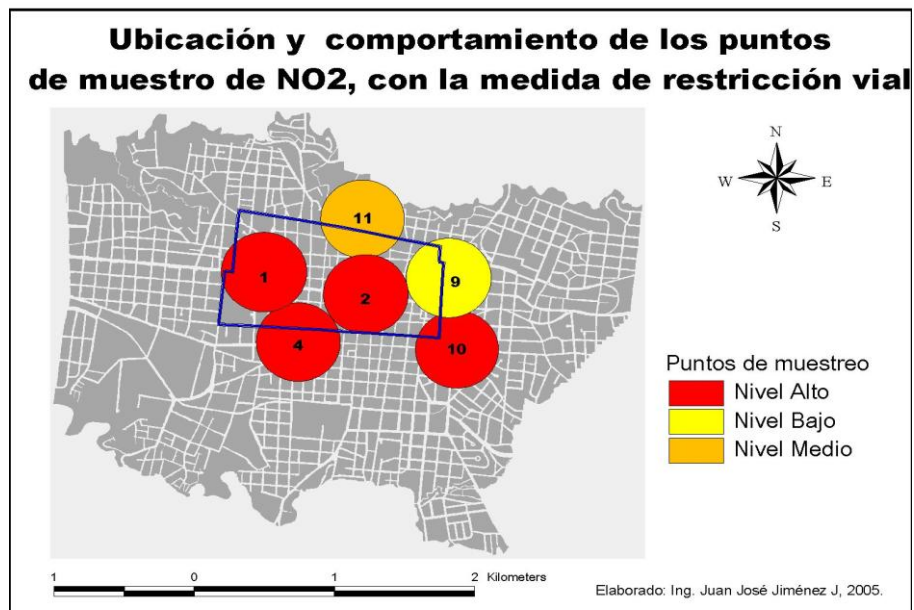
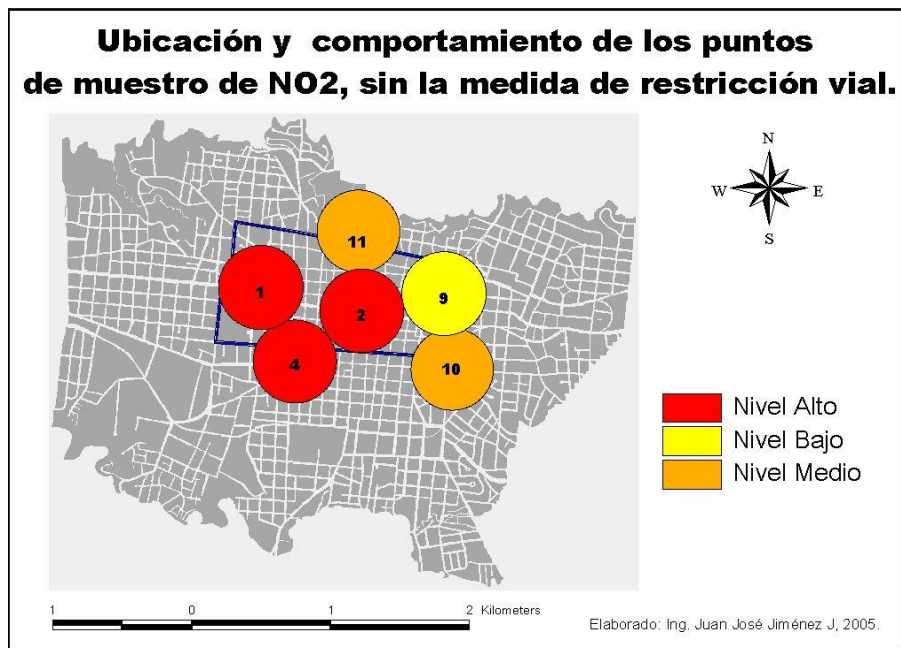


Figura 16. Ubicación de los sitios de muestreo que presentaron un mayor incremento en el promedio anual de NO₂ durante el último periodo.

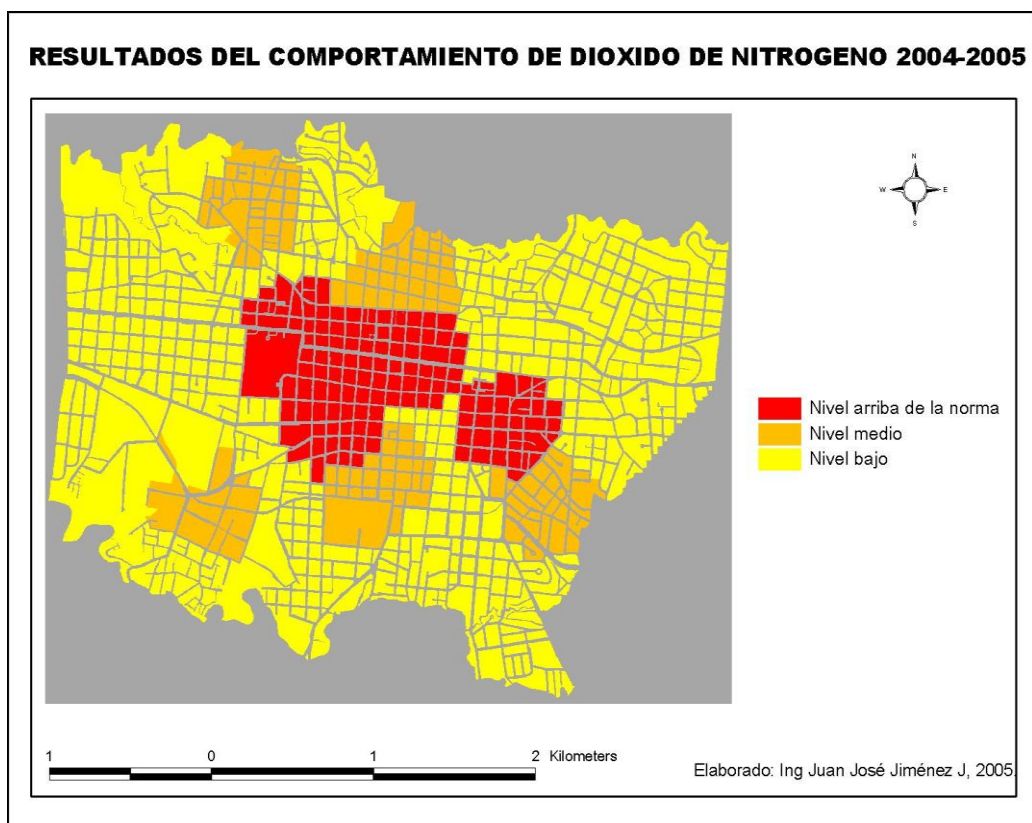
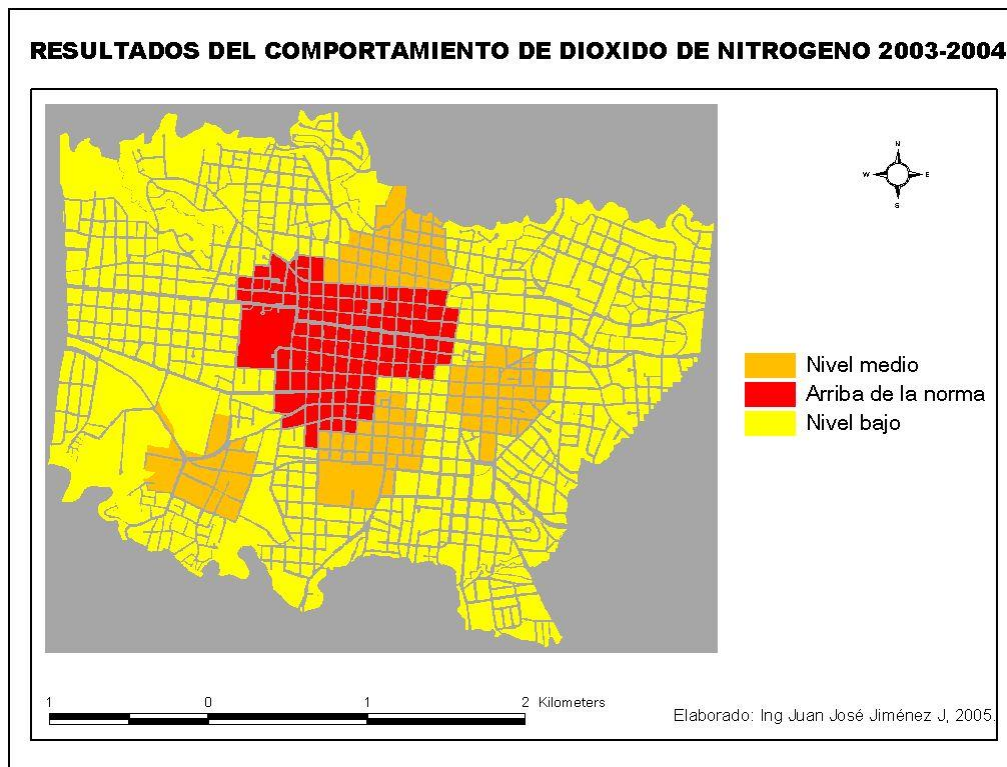


Figura 17. Distribución geográfica de los niveles de NO_2 en la ciudad de San José en los últimos dos años de monitoreo.

De esta forma durante el año 2004-2005 se elevó el número de sitios en la ciudad capital que presentan valores mensuales de concentración de NO₂ por encima del estándar recomendado por la Organización Mundial de la Salud que es de 40 ug/m³.

CONCLUSIONES

1. Durante el período 2004-2005 se presentó un incremento en los niveles de concentración de contaminantes, tales como dióxido de nitrógeno y sulfato en material particulado, a diferencia del material particulado (PM-10) y el nitrato en las partículas, los cuales no presentaron valores significativamente diferentes con respecto a los registrados en el período anterior.
2. El fuerte incremento en las concentraciones de sulfato presente en el material particulado se puede deber a la tendencia mostrada por el mercado nacional por consumir preferiblemente diesel en lugar de gasolina como combustible.
3. El Gobierno y la Refinadora Costarricense de Petróleo deben propiciar esfuerzos con el fin de disminuir los niveles de azufre presentes en los combustibles, ya que éste es el responsable de la formación del dióxido de azufre, durante el proceso de combustión, uno de los principales precursores de la formación de sulfato como contaminante secundario.
4. Vale la pena resaltar que varios sitios de monitoreo que poseían concentraciones intermedias de dióxido de nitrógeno durante el año anterior, en el presente período se convierten en zonas de alta concentración, específicamente aquéllos ubicados en los límites de la zona de restricción vehicular impuesta por el gobierno como medida para propiciar el ahorro de combustibles.
5. Es importante que se trabaje en el rediseño de rutas en la zona de muestreo, con el fin de reducir los embotellamientos que propician velocidades de circulación muy bajas, generando puntos específicos donde los niveles de concentración de contaminantes sobrepasan los límites establecidos.

BIBLIOGRAFIA

1. Herrera, J. Estado de la Calidad del Aire en San José: Año 2004. Ponencia realizada para el XI Informe del Estado de la Nación, 2005.
2. RITEVE SyC. Anuario 2004.
3. Clarke, A. D. *J. Atmos. Chem.* 1992, 14, 479-488.
4. Covert, D. S.; Kapustin, V. N. *J. Geophys. Res.* 1992, 97, 20581-20589.
5. McMurry, P. H.; Wilson, J. C. *J. Geophys. Res.* 1983, 88, 5101-5108.
6. Yamasaki, H.; Kuwata, K.; Miyamoto, H. *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16, 189-194.
7. Zhang, X. Q.; McMurry, P. H.; Hering, S. V. *Atmos. Environ.* 1993, 27, 1593-1607.
8. Waldman, J. M.; Lioy, P. J.; Allen, G. A. *Atmos. Environ.* 1990, 24, 115-126.
9. Saxena, P.; Seigneur, C. *Atmos. Environ.* 1987, 21, 807-812.
10. Suh, H. H.; Allen, G. A.; Burton, R. M. *Atmos. Environ.* 1994, 28: 2981-2989.
11. Brosset, C.; Andreasson, K.; Ferm, M. *Atmos. Environ.* 1975, 9, 631-642.
12. Eisele, F. L. *Anal. Chem.* 1993, 65: 927A-939A.
13. Kolb, C. E.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; Molina, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116: 10314-10315.
14. Martin, L. R. *Atmos. Environ.* 1981, 15, 1615-1621.
15. Pandis, S. N. *J. Geophys. Res.* 1989, 94: 1105-1126.
16. Hicks, B. B.; Hering, S. V.; Lawson, D. R. *Atmos. Environ.* 1991, 25, 463-468.
17. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1986; pp. 783-1007.
18. Tuazon, E. C.; Atkinson, R.; Plum, C. N. *Geophys. Res. Lett.* 1983, 10, 953-956.
19. Schwartz, S. E. *J. Geophys. Res.* 1986, 89, 11589-11598.