

EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL ATMOSFÉRICO PRODUCIDO POR LA EMISIÓN DE PARTÍCULAS EN UNA ZONA INDUSTRIAL

Gómez D.R.¹, Ledesma A.G.¹, Marrero J.G.², Vázquez C.¹, Smichowski P.N.¹,
Romero C.A.¹, Dawidowski L.E.¹, Ortiz M.¹

Comisión Nacional de Energía Atómica. Avda. del Libertador 8250. 1429 Buenos Aires

¹ Unidad de Actividad Química - Centro Atómico Constituyentes

² Unidad de Actividad Geología - Centro Atómico Ezeiza

Objetivo

Mediante técnicas analíticas nucleares y relacionadas se evaluó el contenido de metales presentes en partículas en suspensión para discriminar la contribución de distintas fuentes a la concentración atmosférica de material particulado en la zona de Campana, provincia de Buenos Aires. Los niveles de titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), estroncio (Sr), plata (Ag), cadmio (Cd) y plomo (Pb) fueron medidos mediante *espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (WDXRF)*, *espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía con geometría de reflexión total (TRXRF)* y *espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)*.

Motivación

Las partículas suspendidas en aire en forma de polvo, humo y diversos tipos de aerosoles se originan tanto en fuentes naturales como por consecuencia del accionar humano. Para evaluar las concentraciones de partículas en aire pueden emplearse varios métodos de muestreo y análisis. Los métodos más sencillos consisten en la medición de la totalidad de las partículas en suspensión y son apropiados para muchas situaciones de monitoreo. El muestreo discriminado por tamaño de partículas resulta más apropiado cuando se investigan especialmente los efectos sobre la salud humana. Finalmente cuando la concentración gravimétrica no brinda toda la información requerida por los objetivos del estudio, es necesario recurrir a otro tipo de evaluación. En este caso las técnicas nucleares de análisis son particularmente eficientes para determinar el contenido de metales depositados sobre los filtros. Esto permite inferir la contribución diferenciada de las distintas fuentes de partículas en suspensión ya que cada fuente posee, por lo general, un perfil promedio de emisión que le es característico. Este potencial fue empleado para evaluar la presencia de distintas fuentes a través del perfil de concentraciones de metales en las partículas en suspensión colectadas en los meses de julio y agosto de 1997 en Campana.

El trabajo fue llevado a cabo en dos etapas, en la primera se midieron los niveles de Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba y Pb por WDXRF en tres sitios del área metropolitana de Buenos Aires y en las ciudades de Campana y Zárate (ver tabla 1). Esta parte del trabajo formó parte del proyecto del Banco Mundial "*Pollution Management in Argentina*" que tiene como uno de sus objetivos la mejora de la gestión de la calidad del aire en el área metropolitana y en la provincia de Buenos Aires. Se analizaron muestras con tamaño de partículas menor o igual a 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) y muestras con tamaño menor o igual a 10 μm (PM_{10}). Este estudio constituyó la primera evaluación de la concentración de metales presentes en partículas atmosféricas llevada a cabo en esta zona geográfica que se realiza discriminando tamaño de partículas.

Tabla 1. Características de los sitios de monitoreo

Sitio de monitoreo	Emplazamiento	Fuentes de potencial impacto en el sitio de monitoreo
1. Isla Maciel	Nivel del techo a 5m de altura	Área industrial de la zona de Dock Sud (a 1,5 km) y de la autopista Buenos Aires - La Plata (a 500 m)
2. Liniers	Nivel del techo a 20m de altura	Alta concentración de vehículos (a 500 m de las avenidas Gral. Paz y Rivadavia)
3. Centro de Buenos Aires	Corredor urbano	Sobre la calle Paraguay a una 30 m de Paraná. Tránsito importante de vehículos particulares y de varias líneas de colectivos
4. Campana 5. Zárate	Nivel del techo	Centro de Campana y centro de Zárate. Impacto de fuentes ubicadas en un área relativamente grande por sobre el impacto localizado del tránsito

Como las muestras de partículas tomadas en Campana evidenciaron un enriquecimiento en metales mucho más notorio que las muestras pertenecientes a los otros cuatro sitios, se decidió evaluar el impacto potencial de la actividad industrial de la zona sobre la concentración atmosférica de material particulado mediante una segunda etapa de análisis. Para ello se seleccionó, de la serie de veinticinco muestras ya analizadas por WDXRF, seis muestras claves de PM_{10} para ser analizadas por TRXRF y ICP-AES. Estas mediciones posteriores tuvieron un doble objetivo, realizar una validación exhaustiva de las mediciones realizadas mediante WDXRF y ampliar el rango de metales en consideración para incluir también V, Ag y Cd.

Asimismo se vinculó a la serie de concentraciones de metales medidos con la velocidad media del viento presente durante el periodo de muestreo y con el número de horas en que se registraron vientos que conectasen al sitio de monitoreo con alguna fuente potencial de contaminación.

Desarrollo

Las muestras fueron tomadas por medio de muestreadores de bajo volumen a un caudal del orden de $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, provistos con cabezales $PM_{2,5}$ y PM_{10} durante períodos de aproximadamente 24 horas. En la primera etapa, las mediciones se realizaron con un espectrómetro por WDXRF provisto de un tubo de rayos X con anticátodo de tungsteno, se empleó un potencial de excitación de 50 kV y 40 mA y se utilizó $LiF(2,0,0)$ como cristal analizador y un detector de centelleo de NaI. El tiempo de medición empleado fue de 40 segundos, en atmósfera de vacío. Las muestras analizadas fueron colectadas sobre filtros de fibra de vidrio por razones referidas al análisis gravimétrico. Sin embargo, este soporte no es el más conveniente para el análisis multielemental ya que los mismos filtros contienen vestigios de algunos de los metales detectados. Para tomar en cuenta la existencia de estas trazas, se realizó un tratamiento cuidadoso de los blancos durante la medición por WDXRF.

Para los cinco sitios analizados durante la primera etapa, se encontraron niveles relativamente bajos de Ni, Co y Ba, alrededor del 70 % de las muestras tenían concentraciones por debajo de los límites de detección y por lo tanto no se consideraron para el siguiente análisis. Sobre la base de las concentraciones medidas de Cr, Cu, Zn, Pb, Sr y Ti se calcularon las correlaciones por pares y para cada uno de los metales, el respectivo factor de enriquecimiento entre su concentración atmosférica y su concentración promedio en la corteza terrestre, tomando al Ti como elemento de referencia (ecuación 1).

$$F(x) = \frac{|C(x)/C(Ti)|_{aerosol}}{|C(x)/C(Ti)|_{corteza\ terrestre}} \quad (1)$$

Donde,
x: metal en consideración
F(x): factor de enriquecimiento del metal *x*
C(x): concentración del metal *x*
C(Ti): concentración de titanio

Para las muestras tomadas en Campana, se encontraron correlaciones con coeficientes positivos mayores a 0,60 para los pares Mn-Cr, Mn-Ti y Cr-Ti. El pico más alto de Mn-Cr-Ti, para la serie de concentraciones medidas, ocurrió en presencia de vientos provenientes del sector noreste-noroeste. Esta situación podría indicar un impacto industrial proveniente de la acería situada en dirección noroeste al sitio de monitoreo. Sin embargo Mn y Ti también se encuentran en polvo resuspendido y por lo tanto no puede obtenerse una conclusión definitiva basándose en la relativamente corta serie de veinticinco concentraciones estudiadas.

Con respecto a los factores de enriquecimiento definidos según la ecuación 1, se considera por lo general que valores mayores a 10 indican la presencia de fuentes relacionadas con actividades humanas en el aire ambiente. Los factores de enriquecimiento calculados para los cinco sitios evaluados durante la primera etapa del estudio, muestran valores similares para las fracciones PM_{2,5} y PM₁₀. Son notorios los enriquecimientos en Pb y Zn en todos los sitios de muestreo y el enriquecimiento de todos los metales en Campana, los niveles de enriquecimiento en Sr son particularmente significativos para este último sitio. El Sr se halla en la naturaleza formando parte de minerales ya sea como sulfato, hidróxido o carbonato y tiene diversos usos industriales en la refinación del azúcar, en la refinación del zinc y en la fabricación de vidrio para diversos fines.

Para la segunda etapa de análisis se eligieron aquellas muestras de PM₁₀ que contenían un relativamente alto nivel de depósito junto con algunas tomadas bajo condiciones meteorológicas relevantes para los fines del estudio. Las muestras fueron disueltas en una mezcla de ácidos HF, HNO₃, HCl y HClO₄ sobre plancha calefactora y diluidas con solución de HNO₃ 0.05 mol l⁻¹.

Para el análisis por ICP-AES se utilizó un espectrómetro secuencial Perkin Elmer 400. La muestra fue introducida por nebulización continua, utilizando nebulizador de flujo cruzado. Se seleccionó la longitud de onda más sensible para cada elemento luego de un estudio de interferencias.

Para TRXRF se empleó un sistema de reflexión total compuesto por un espectrómetro de rayos X con sistema de excitación con tubo con anticátodo de molibdeno, módulo de reflexión total y software de adquisición de espectros y cuantificación. Las condiciones de excitación fueron 50 kV y 30 mA. En todos los casos se empleó un tiempo de adquisición de 100 segundos y se midieron las intensidades de las líneas K α para todos los elementos excepto para el Pb para el cual se midió la L α . Para la cuantificación se usó el método de estándar interno, empleándose galio para tal fin.

Las concentraciones de metales medidas mediante ICP-AES y TRXRF guardan concordancia con las obtenidas previamente por WDXRF. El nivel de Cr en Campana, 70% más alto que el promedio de los otros cuatro lugares estudiados, indica un impacto industrial seguramente vinculado a la actividad de una gran acería situada al noroeste de la estación de muestreo.