

Concentraciones atmosféricas de dióxido de nitrógeno en dos sitios de Cabimas, Venezuela

Harvi Velásquez, José Díaz, Marlene González de Nava, Beatriz Sosa de Borrego, Yulixis Cano y José Morales*

*Laboratorio de Química Ambiental, Facultad Experimental de Ciencias
La Universidad del Zulia, Maracaibo 4011, Venezuela.*

Recibido: 06-04-95 Aceptado: 16-11-95

Resumen

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es un contaminante atmosférico que puede causar daño a la salud humana, y contribuye con la formación de la lluvia ácida. No se dispone de información sobre trabajos anteriores de NO₂ en la ciudad de Cabimas, Venezuela. En este trabajo se realizaron mediciones de las concentraciones de NO₂ en dos sitios de Cabimas, durante algunos meses (Marzo y Abril) de la época seca y algunos meses (Mayo-Julio) de la época lluviosa de 1994. Las concentraciones de NO₂ se determinaron por el método del arsenito de sodio. El límite de detección fue de 2,7 µg/m³. Las concentraciones promedio en los sitios de muestreo fueron 13,3 µg/m³ (n = 31) y 16,4 µg/m³ (n = 32). Estos valores no exceden los estándares Venezolanos de calidad del aire. El promedio total (14,9 µg/m³; n = 63) representa aproximadamente la séptima parte del estándar de menor concentración (100 µg/m³). Se observó una correlación de concentración significativa entre los dos sitios (r = 0,76; p < 0,01). Esta correlación indica que ambos sitios están influenciados por una fuente común de emisiones de NO₂, la cual puede ser el tráfico automotor. Las variaciones de concentración entre las épocas seca y lluviosa no fueron significativas.

Palabras claves: Aire; contaminación; dióxido de nitrógeno.

Nitrogen dioxide atmospheric concentrations in two sites of Cabimas, Venezuela

Abstract

Nitrogen dioxide (NO₂) is an atmospheric pollutant that may produce damage to human health and contributes with the acid rain formation. Information regarding prior works of NO₂ in the city of Cabimas (Venezuela) is not available. In this paper, measurements of NO₂ concentrations were made in two sites of Cabimas, during some months (March and April) of the dry season and some months (May-July) of the rainy season of 1994. NO₂ concentrations were determined through the sodium arsenite method. The detection limit was 2.7 µg/m³. The average concentrations at the sampling sites were 13.3 µg/m³ (n = 31) and 16.4 µg/m³ (n = 32). These values do not exceed Venezuelan air quality standards. The total average (14.9 µg/m³; n = 63) represents, approximately, a seventh of the lowest standard

* Autor para la correspondencia.

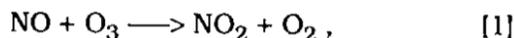
concentration ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Significant correlation of concentration between the two sites was observed ($r = 0.76$; $p < 0.01$). This correlation suggests that both sites are influenced by a common source of NO_2 emissions, that may be the automotive traffic. The concentration variations between dry and rainy seasons were not significant.

Key words: Air; nitrogen dioxide; pollution.

Introducción

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es un contaminante gaseoso del aire, que a ciertas concentraciones puede causar daño a la salud humana, principalmente al sistema respiratorio. El NO_2 se transforma en los pulmones en nitrosoaminas, entre las cuales algunas pueden ser cancerígenas. Además, el NO_2 puede pasar a la sangre donde transforma la hemoglobina (Hb) en metahemoglobina (MetHb), que es ineficaz como agente de transporte de oxígeno. El NO_2 irrita los alveolos, produciendo síntomas parecidos a los del enfisema después de una exposición prolongada a concentraciones del orden de 1 ppm (1).

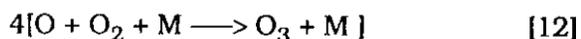
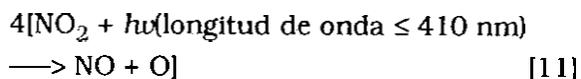
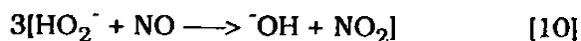
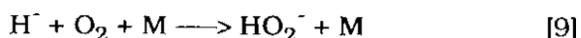
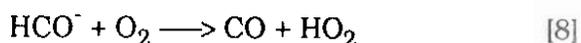
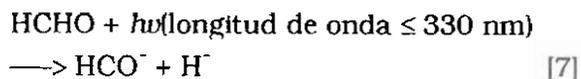
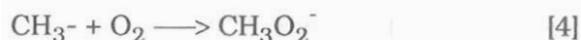
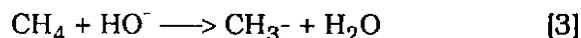
Los procesos de combustión constituyen la principal fuente antrópica de emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) a la atmósfera. Estos óxidos se forman por la reacción a altas temperaturas entre el N_2 y el O_2 del aire durante la quema de un combustible. Dependiendo del combustible utilizado, una parte del NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) formado se debe al nitrógeno contenido en el propio combustible. En los procesos de combustión, el óxido nítrico (NO) es el NO_x que se emite en mayor cantidad (más del 95%), el resto es emitido en la forma de NO_2 (1). El NO_2 también se origina por oxidación del NO en la atmósfera. Una reacción importante es la oxidación rápida de NO con ozono (O_3) (2):



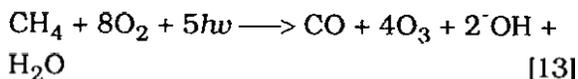
que tiene una constante de velocidad (k) de:

$$k = 2,2 \times 10^{-12} \exp(-1430/T) \text{cm}^3/\text{mol s} \quad [2]$$

Se ha determinado que el ozono (O_3) puede ser producido a partir del mecanismo de foto-oxidación del metano (CH_4) o del monóxido de carbono (CO), cuando las concentraciones de NO_x son mayores que 30 pptv. En este caso el NO y el NO_2 actúan como catalizadores (3,4). La secuencia de reacciones para la oxidación del CH_4 es:

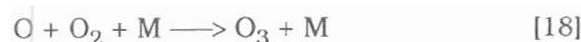
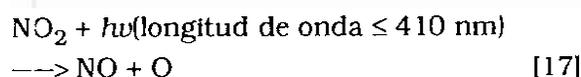
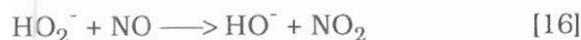
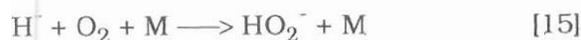


Neta:



Dejando una producción neta, mediante la foto-oxidación del formaldehído (HCHO), de cuatro moléculas de ozono y dos radicales hidroxil (OH^-) por cada molécula

de CH₄ que es oxidada a CO. La secuencia de reacciones para la oxidación del CO es:



Neta:



El ozono es un gas tóxico cuyas concentraciones troposféricas dependerán de la disponibilidad de NO y NO₂ como catalizadores.

No se dispone de información sobre estudios anteriores de calidad del aire en Cabimas. Esta ciudad se encuentra ubicada en el estado Zulia, hacia el norte de la Costa Oriental del Lago de Maracaibo, región que se caracteriza por aportar la mayor producción de petróleo en Venezuela. Cabimas tiene una población de 230.000 habitantes que constituye el 8.7% de la población total del estado Zulia, y una superficie de 862 km² (1,71%) (5).

En el presente trabajo se evaluaron los niveles de NO₂ en el aire de la ciudad de Cabimas, mediante la comparación de los resultados con los estándares nacionales de calidad del aire. Para el muestreo y análisis de NO₂ se utilizó el método del arsenito de sodio (6).

Materiales y Métodos

Clima de la Región

La ciudad de Cabimas se encuentra ubicada geográficamente en la costa nor-

oriental del Lago de Maracaibo en el estado Zulia, enmarcada entre las siguientes coordenadas: 10° 20' 15" - 10° 27' 05" latitud norte y 71° 28' 37" - 71° 24' 05" longitud oeste.

Las características climáticas de Cabimas corresponden a las de la zona norte y costera de la cuenca del Lago de Maracaibo, la cual tiene un clima seco y caliente (la zona sur tiene un clima húmedo y caliente). El sistema de vientos está constituido por dos tipos diferentes de vientos: a) los vientos alisios provenientes del noreste; b) los vientos locales que resultan del calentamiento desigual de las masas de tierra y de agua durante el día. Los vientos alisios generalmente predominan desde Noviembre hasta Abril y los locales desde Mayo hasta Octubre (7). El sistema hidrico es marcadamente estacional, con un periodo seco (Diciembre - Abril) y otro lluvioso (Mayo - Noviembre). Los valores promedio anual de algunos parámetros meteorológicos, como resultado de varios años de estudios en dos estaciones meteorológicas (Maracaibo - La Cañada), son los siguientes (8): temperatura = 27,7-27,8°C; humedad relativa = 75-77%; insolación = 7,4-7,6 horas; radiación = 418-405 cal/cm²día; velocidad del viento = 12,5-12,2 km/h; precipitación = 490-638 mm. Estos valores se toman como referencia para la zona norte de la cuenca. Las dos estaciones se encuentran ubicadas en la costa nor-occidental del Lago de Maracaibo.

Muestreo y Análisis

Se seleccionaron dos sitios de muestreo separados entre sí por aproximadamente 1,5 km. El sitio A: edificio de la Facultad de Ingeniería de La Universidad del Zulia (LUZ), ubicado en la intersección de la avenida Miraflores con la carretera H, y el sitio B: edificio del Instituto de Previsión y Asistencia Social del Ministerio de Educación (IPASME), ubicado en la Urbanización Buena Vista (Figura 1). Ambos sitios se encuentran influenciados por el tráfico au-

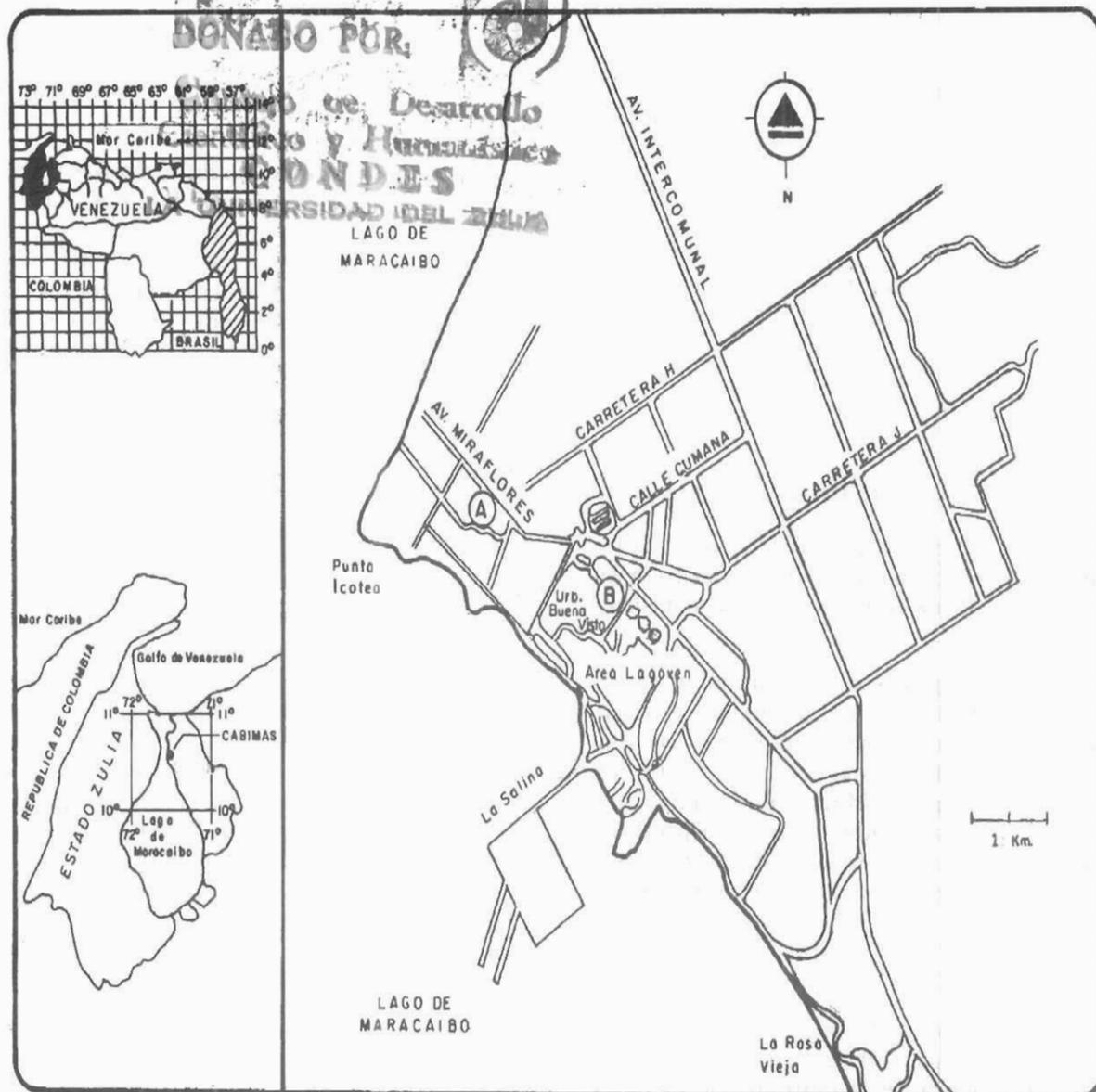


Figura 1. Mapa de Cabimas que presenta la ubicación de los sitios de muestreo: A(LUZ) y B(IPASME).

tomotor y zona residencial. El sitio B está influenciado además por áreas de la industria petrolera.

La recolección de las muestras se hizo de manera simultánea en los dos sitios, a una altura cercana a los 15 m, durante los meses de sequía Marzo y Abril y los de lluvia Mayo, Junio y Julio de 1994. En el sitio A (LUZ) se colectaron 31 muestras (época

seca: 14 ; época lluviosa: 17), y en el sitio B (IPASME) 32 muestras (época seca: 15; época lluviosa: 17), para un total de 63 muestras.

Para la recolección de las muestras y los análisis de NO_2 atmosférico, se empleó el método del arsenito de sodio seguido por la Norma Venezolana COVENIN (6). El método se basa en la recolección de NO_2 , me-

dante burbujeo de aire durante 24 h en una solución de hidróxido de sodio-arsenito de sodio, para formar una solución estable de nitrito de sodio. El ion nitrito (NO_2^-) producido se hace reaccionar con ácido fosfórico, sulfanilamida y N-(1-naftil)etilenodiamina dihidrocloruro para formar un azocompuesto coloreado, el cual es cuantificado por espectrofotometría. Las muestras de NO_2 se recolectaron con equipos Graseby/Ander- sen, modelo 209068, provistos de reguladores de flujo de aire, calibrados para un flujo de 185 mL/min. Para el análisis colorimétrico de las muestras, se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy 21D. Todas las so-

luciones se prepararon con agua desionizada (resistividad de $18 \text{ MO}/\text{cm}$ a 25°C), obtenida por medio de un sistema purificador de agua Bantam equipado con cartuchos Cic-Barnstead D8000 y D0800 colocados en serie. El límite de detección de análisis para NO_2 fue de $0,012 \text{ g/mL}$, basado en tres veces la desviación estándar del blanco ($n = 28$). Este valor corresponde a una concentración de $2,7 \text{ g/m}^3$ para el gas NO_2 , recolectado a las condiciones de trabajo establecidas (185 mL/min; 24 horas).

Resultados y Discusión

Calidad del Aire

La Tabla 1 presenta los estándares nacionales de calidad del aire para NO_2 , y la Tabla 2 muestra un resumen sobre las concentraciones promedio de NO_2 . Se observa que en ninguno de los sitios se superaron los límites de calidad del aire. Todas las muestras (100%) presentaron valores menores que $28 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$. El valor máximo de concentración diaria que se registró fue de

Tabla 1
Estándares de calidad del aire en Venezuela para NO_2 (9)

Límite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% excedencia en lapso de muestreo	Periodo de medición (h)
100	50	24
300	5	24

Las concentraciones de los contaminantes se calcularán para condiciones de 1 atm y 298°K .

Tabla 2
Resumen sobre las concentraciones promedio de NO_2 en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1994)

Epoca (meses)	Estadística	Sitio A (LUZ)	Sitio B (IPASME)
Seca (Mar - Abr)	Promedio	14,0	17,0
	S	4,7	3,4
	Límites	8,5 - 22,1	11,5 - 21,8
	n	14	15
Lluviosa (May-Jun-Jul)	Promedio	12,8	15,9
	S	4,9	4,1
	Límites	5,3 - 21,2	11,5 - 27,3
	n	17	17
Seca-Lluviosa	Promedio	13,3	16,4
	S	4,8	3,8
	Límites	5,3 - 22,1	11,5 - 27,3
	n	31	32

S = Desviación Estandar; n = Número de Muestras, LUZ = La Universidad del Zulia
IPASME = Instituto de Previsión y Asistencia Social del Ministerio de Educación
Promedio Total = 14,9 (S = 4,5; Límites = 5,3 - 27,3; n = 63)

Tabla 3
Concentraciones atmosféricas de NO₂ en diferentes ciudades de América

Ciudad (País)	Número de sitios	Período	NO ₂ (µg/m ³)	Referencia
Cabimas (Venezuela)	2	1994	13,3-16,4	Este Trabajo
Maracaibo (Venezuela)	4	1989	14,9-29,7	(12)
Caracas (Venezuela)	2	1985	22-56	(11)
México (México)	3	1987	151-226	(11)
Sao Paulo (Brasil)	3	1988	49-105	(11)
La Habana (Cuba)	2	1985-1988	4,6-18,5	(10)
Santiago (Chile)*	45	1991	22,7-172	(13)
Ciudades de U.S.A	-	1975-1987	38-56	(3)

* Se usó el método de los tubos pasivos de difusión, que correlaciona muy bien con los métodos activos.

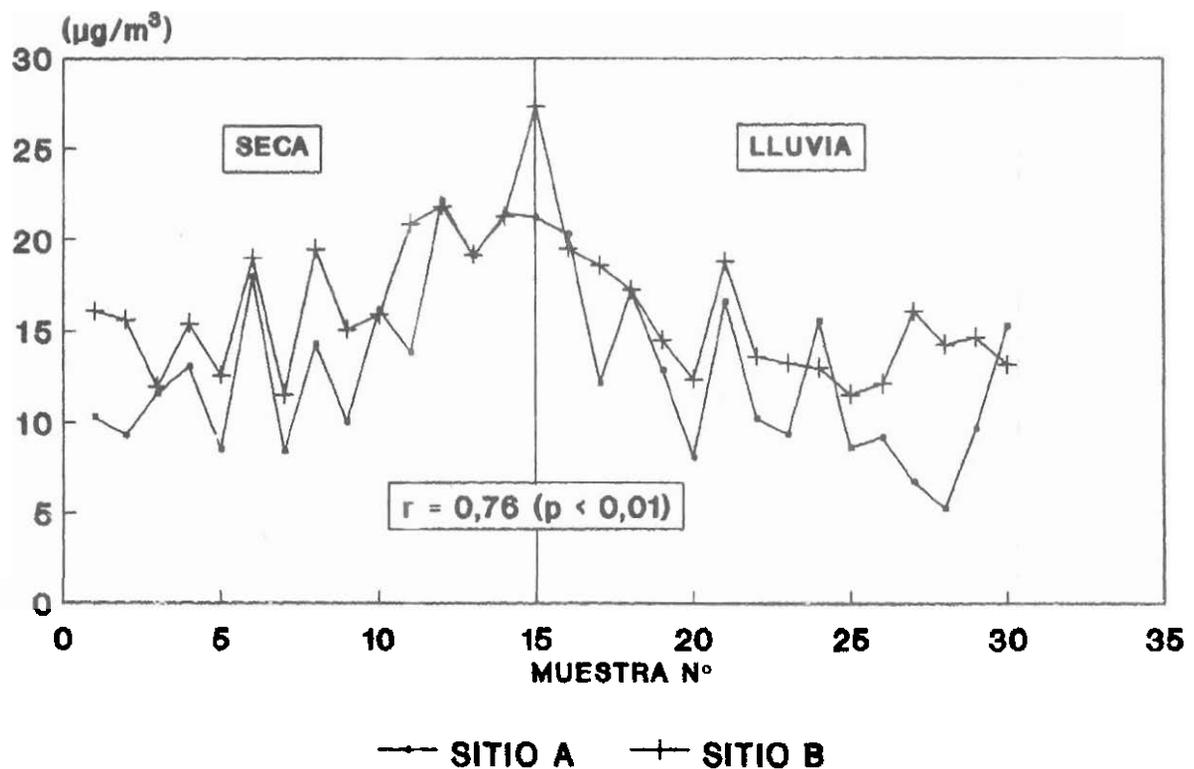


Figura 2. Concentraciones diarias de NO₂.

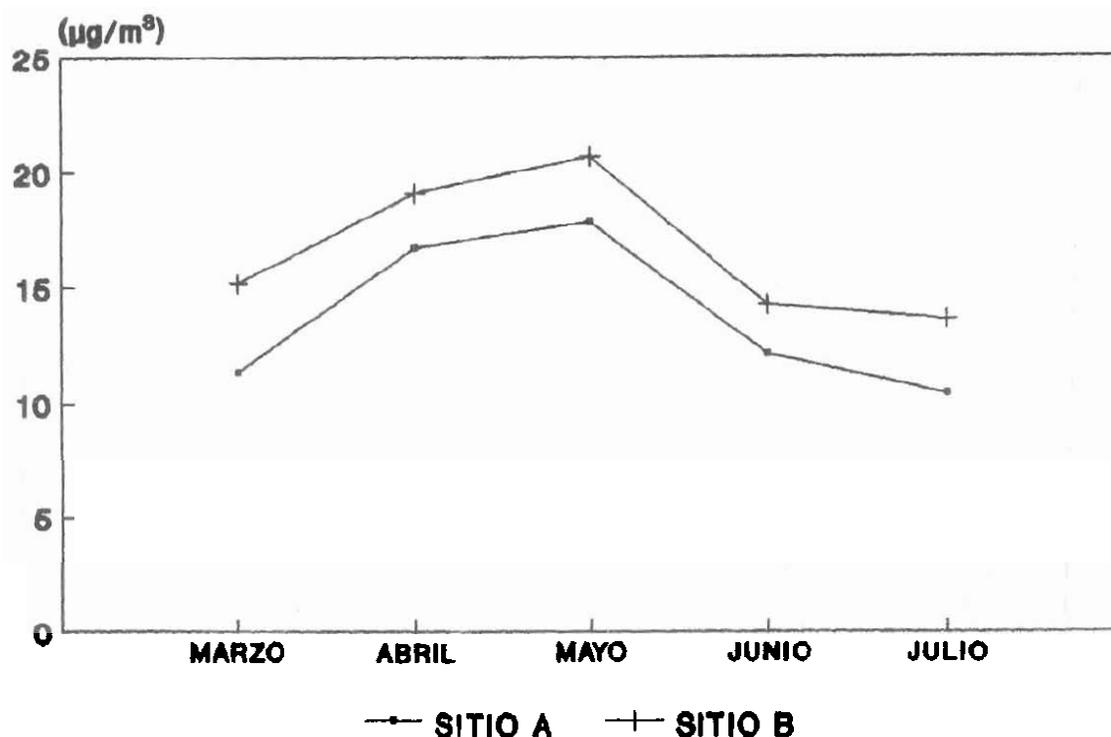


Figura 3. Concentraciones promedio mensual de NO_2

27,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (sitio B). Las concentraciones promedio en los sitios A y B fueron 13,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 16,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El promedio global de NO_2 para Cabimas, que incluye los dos sitios de muestreo y 63 muestras, fue de 14,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este valor representa aproximadamente la séptima parte del estándar de menor concentración (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Por lo tanto, la ciudad de Cabimas no presenta problemas de contaminación por NO_2 .

Comparación con otras Ciudades

La Tabla 3 muestra las concentraciones promedio de NO_2 en algunas ciudades de América. Excepto por La Habana, que tiene un estándar anual de calidad del aire para NO_2 de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (10), las demás ciudades tienen un estándar similar al establecido por la Agencia de Protección Ambiental de U.S.A. (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (11). Se observa que

Cabimas presenta con La Habana los sitios con los niveles más bajos de NO_2 . A medida que aumenta la densidad poblacional y el tráfico automotor en las ciudades, se incrementan los niveles de NO_2 . En Venezuela se observa claramente un crecimiento de la concentración de NO_2 en ese sentido: Cabimas < Maracaibo < Caracas. En Sao Paulo y Santiago se sobrepasa el estándar en algunos sitios, con una gran tendencia en el futuro a presentar serios problemas de contaminación parecidos a los de México, donde en todos los sitios se superó ampliamente el estándar. En la mayoría de las ciudades de U.S.A. no se excede el estándar establecido.

Variación Espacial

En la Tabla 2 y en las Figuras 2 y 3 se observa que, tanto en la época seca como en la época de lluvia, las concentraciones de

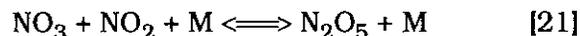
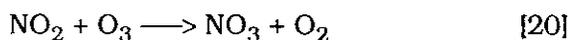
NO₂ medidas en el sitio B (IPASME) tienden a ser más elevadas que las medidas en el sitio A (LUZ). El promedio de la relación de concentración [NO₂]_B/[NO₂]_A es de 1,3 con una desviación estándar (S) de 0,4, para un número de muestras (n) de 30. Se presume que esta variación de concentración observada, se debe a que el sitio B, por su ubicación hacia el suroeste de la ciudad, está más influenciado por el NO₂ transportado por el viento desde el noreste, que el sitio A, ubicado hacia el oeste. Además, el sitio B se encuentra más cerca de las instalaciones de la industria petrolera. Por otro lado, se presenta una fuerte correlación [NO₂]_A - [NO₂]_B, con un factor de correlación (r) de 0,76 y un nivel de significación (p) menor que 0,01 (Figura 2). Esto indica que ambos sitios están influenciados por una fuente común de NO₂, y que puede ser el tráfico automotor.

Variación Estacional

Las concentraciones de NO₂ observadas en cada sitio, tienden a disminuir en la época de lluvia (Tabla 2). Las relaciones de las concentraciones promedio entre los dos períodos (lluvioso/seco) son de 0,91 y 0,94 para los sitios A y B, respectivamente. Este hecho puede estar asociado al efecto de remoción que ejercen las lluvias sobre los gases y aerosoles atmosféricos. Es conveniente destacar que el NO₂ tiene baja solubilidad en soluciones acuosas, pero puede ser removido de la atmósfera mediante su transformación a ácido nítrico (HNO₃), el cual precipita disuelto en la lluvia (3). El NO₂ es oxidado en la atmósfera para producir HNO₃ mediante las siguientes reacciones (14):



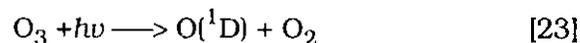
El HNO₃ es formado en fase gaseosa, con intervención del radical hidroxil (OH·), que es producido por las reacciones 23 y 24.



El N₂O₅ formado reacciona con la fase acuosa para producir HNO₃ disuelto en gotas de agua atmosféricas.

A pesar de la tendencia que tiene el NO₂ a disminuir su concentración durante el período de lluvia, se observa que en el mes de Mayo, en ambos sitios, se presenta el promedio más elevado de concentración (Figura 3). Esto se explica debido a los pocos eventos de lluvia presentados, y que durante Abril y Mayo, que son los meses de transición entre las épocas seca y lluviosa, los vientos alisios disminuyen su fuerza, presentándose días de calma. Estas condiciones permiten el incremento de la concentración, y evitan la dispersión de los contaminantes atmosféricos.

En la Figura 3 también se observa, que las concentraciones de NO₂ en el mes de Marzo (seco) tienden a ser ligeramente superior a las concentraciones de los meses de lluvia Junio (excepto en el sitio A) y Julio. Esta variación poco significativa se explica, porque en dichos meses, principalmente en Marzo y Julio, se registran los niveles más elevados de radiación solar para la zona norte de la cuenca del Lago de Maracaibo (8). La condición de alta radiación solar, favorece el incremento de la concentración de ·OH, el cual transforma el NO₂ a HNO₃ por la reacción 19. El radical ·OH se origina debido a la fotólisis del O₃ por una radiación solar de longitud de onda menor que 310 nm, mediante las reacciones (3):



En resumen, las concentraciones de NO₂ en cada sitio, tienden a disminuir en la época de lluvia. Sin embargo, las diferencias de concentración entre las épocas seca y lluviosa no fueron significativas.

Reactividad Atmosférica

Cabimas es una ciudad de clima tropical que recibe alta radiación solar todo el año. Está influenciada fuertemente por emisiones de CH₄ y otros hidrocarburos diferentes al metano (NMHC), debido a la intensa actividad petrolera y petroquímica en la región. Además, presenta niveles atmosféricos de NO₂ más elevados que 30 pptv de NO_x. Bajo estas condiciones se favorece el mecanismo de foto-oxidación del CH₄ y del CO con producción de O₃ y de los radicales OH⁻ e hidroperoxil (HO₂⁻), donde los NO_x intervienen como catalizadores (reacciones 3 - 19).

Las sustancias que se forman (O₃, OH⁻ y HO₂⁻) se caracterizan por ser altamente oxidantes. Por lo tanto, es factible que Cabimas presente una atmósfera muy reactiva. Para verificar esa posibilidad es necesario determinar los niveles de O₃, CH₄, y NMHC, y hacer estudios sobre deposiciones húmedas y secas en la zona.

En conclusión, los resultados de este estudio proporcionan una información de línea base, que permitirá aplicar modelos de dispersión, y evaluar los posibles impactos que generaría sobre la atmósfera, un eventual desarrollo industrial en la ciudad.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia por el financiamiento del presente estudio (Proyecto No. 982 -92).

Referencias Bibliográficas

1. SEINFELD J.: *Contaminación Atmosférica. Fundamentos Físicos y Químicos*. Instituto de Administración Local. Madrid (España), 1978, pp. 151-172.
2. BOWER J. S., BROUGHTON G. F., STEDMAN J.R.: A winter NO₂ smog episode in the U.K. *Atmospheric Environment* 28:461- 475,1994.
3. GRAEDEL T., CRUTZEN P.: *Atmospheric Change. An Earth System Perspective*. W. H. Freeman and Company. New York, 1993, pp. 149-154.
4. SANHUEZA E.: Global and hemispheric changes in tropospheric chemistry. *Inter-ciencia* 17:208-217, 1992.
5. VENEZUELA: *Censo 90 en el Zulia*. OCEI. 1992.
6. VENEZUELA: Norma COVENIN 1717 - 82. *Determinación del Dióxido de Nitrógeno en la Atmósfera. Método del Arsenito de Sodio*. Fondonorma. Caracas (Venezuela), 1982, pp. 1-12.
7. PARRA G.: *La Conservación del Lago de Maracaibo. Diagnóstico Ecológico y Plan Maestro*. Lagoven S. A. Caracas (Venezuela), 1986, pp. 5-13.
8. VENEZUELA-FUERZA AEREA: *Promedio Climatológico de Venezuela. Periodo 1951-1980*. Servicio de Meteorología. Maracay, Estado Aragua.
9. VENEZUELA: *Normas Sobre Control de la Contaminación Atmosférica*. Gaceta Oficial, No 4418, Decreto No 2225. Caracas (Venezuela), 1992, pp. 52-59.
10. CUESTA O., CABRERA A.: El dióxido de nitrógeno (NO₂) troposférico en diferentes sistemas meteorológicos en dos localidades de la Cd. de La Habana. *Atmósfera* 7:31-46, 1994.
11. ROMIEU I., WEITZENFELD H., FINKELMAN J.: Urban air pollution in Latin America and the Caribbean. *J Air Waste Manage Assoc* 41:1166-1171, 1991.
12. LINARES M.: *Determinación de los Niveles de Concentración de Dióxido de Nitrógeno, Partículas Suspendidas Totales y Nitratos en el Aire de Zonas Adyacentes a una Planta Termoeléctrica*

- (Trabajo Especial de Grado). pp 110. La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), 1990.
13. OYOLA P., ROMERO R.: **Monitoreo y Evaluación de la Contaminación Atmosférica en la Región Metropolitana de Santiago, Chile**. BITS. SWEEP - División de Investigaciones Atmosféricas. Studsvik (Suecia), 1992, pp. 44-47.
14. SCHWARTZ S.: Acid deposition: Unraveling a regional phenomenon. **Science** 243:753-762, 1989.