

VCH-FC
Q. ambiental
A681
C.1



**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**“PERFILES DIARIOS DE BENCENO Y TOLUENO MEDIDOS EN EL CENTRO
DE SANTIAGO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Carol Andrea Arenas Ibarra

Director de Seminario de Título: Dra. María Angélica Rubio
Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja Castillo

Agosto de 2011
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

CAROL ANDREA ARENAS IBARRA

“PERFILES DIARIOS DE BENCIENO Y TOLUENO MEDIDOS EN EL CENTRO DE SANTIAGO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dra. María Angélica Rubio
Director Seminario de Título

M. Cs. Sylvia Copaja Castillo
Profesor Patrocinante

Dr. Patricio Pérez
Corrector

M. Cs. Hernán Soto Nilo
Corrector



Santiago de Chile, agosto de 2011

FINANCIAMIENTO

Este seminario de título fue financiado por el proyecto FONDECYT 1085007.





A mis padres Georgina y Marcelo

AGRADECIMIENTOS



Sin duda alguna le dedico este seminario y todos mis logros alcanzados en mi vida a mis padres, sin su apoyo incondicional no hubiera podido llegar tan lejos y no sería la persona que llegué a ser. A pesar de todas las dificultades que se nos han presentado en la vida, tanto de salud como de trabajo, seguimos estando unidos y saliendo adelante.

No soy de palabras fluidas, mi familia lo sabe, pero en esta situación es necesario expresar lo que siento por ellos: los amo con todo mi corazón y son la mejor familia del mundo.

Gracias a mis más fieles amigos, ya que con su ayuda incondicional, me brindan todo su apoyo y alegría.

Gracias a Patricio porque me entrega amor y felicidad y desde que lo conocí, cambió mi forma de ver y disfrutar la vida.

Y también agradezco enormemente a la profesora M^a Angélica Rubio por el gran apoyo que me ha brindado, ya que sin ser su alumna, me recibió con los brazos abiertos para trabajar con ella, además le doy gracias por el amplio conocimiento que me ha entregado para realizar este seminario de título.

ÍNDICE DE CONTENIDO



RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiv
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Inventario de Emisiones	4
1.3 Compuestos Orgánicos Volátiles	6
1.4 Química de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)	10
1.5 Estudios realizados en Santiago	15
1.6 Hipótesis	17
1.7 Objetivos	17
1.7.1 Objetivo general	17
1.7.2 Objetivos específicos	17
II. MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.1 Medidor de Monóxido de Carbono	18
2.1.1 Características del equipo	18
2.1.2 Principio del sensor	18
2.1.3 Calibración del medidor de CO	19
2.2 Medidor de Dióxido de Carbono	20
2.2.1 Características del equipo	21
2.2.2 Principio del sensor	21
2.3 Medidor de benceno y tolueno	22
2.3.1 Características del equipo	22
2.3.2 Principio de técnica DOAS- Tecnología OPSIS	23

2.3.3 Fuentes de luz.....	29
2.3.4 Ventajas y desventajas del DOAS.....	30
2.4 Lugar de muestreo	31
2.5 Frecuencia de mediciones.....	32
2.6 Metodología.....	32
III. RESULTADOS.....	35
3.1 Validación del DOAS	35
3.2 Perfiles diarios de benceno y tolueno	36
3.3 Perfiles diarios de monóxido y dióxido de carbono	42
3.4 Comparación de pendientes.....	47
3.5 Obtención de principales fuentes de emisión.....	51
IV. DISCUSIÓN.....	54
4.1 Perfiles diarios de benceno y tolueno	54
4.2 Perfiles diarios de monóxido y dióxido de carbono	57
4.3 Comparación de pendientes.....	58
4.4 Fuentes de emisión	58
V. CONCLUSIONES	61
VI. REFERENCIAS	62

ÍNDICE DE TABLAS



- Tabla 1. Constantes de velocidad a 298 K para las reacciones de COV con \bullet OH.
- Tabla 2. Potenciales de Creación Fotoquímica de Ozono (PCFO) de distintos compuestos orgánicos.
- Tabla 3. Datos de rendimiento del DOAS.
- Tabla 4. Concentraciones máximas de benceno y tolueno para el período de estudio.
- Tabla 5. Razón Tolueno/Benceno para todo el período de estudio.
- Tabla 6. Concentraciones máximas de CO y CO₂ para el período de estudio.
- Tabla 7. Razón CO: CO₂ para todo el período de estudio.
- Tabla 8. Razón Benceno: CO para todo el período de estudio.
- Tabla 9. Razón Tolueno: CO₂ para todo el período de estudio.
- Tabla 10. Principales fuentes de emisión.
- Tabla 11. Emisiones estimadas de benceno y tolueno de las principales fuentes de emisión del área estudiada.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Cumplimiento de normas de calidad del aire en la RM.
- Figura 2. Inventario de Emisiones Anual, Escenario 2010 Diseño PPDA, RM. Fuentes Estacionarias y Móviles.
- Figura 3. Emisiones de Fuentes móviles en Ruta, Escenario 2010 Proyectado de Diseño.
- Figura 4. Efectividad en la reducción de las emisiones de COV.
- Figura 5. Estructuras moleculares del benceno y tolueno.
- Figura 6. Vías de reacción para los compuestos aromáticos monocíclicos.
- Figura 7. Medidor de Monóxido de Carbono.
- Figura 8. Medidor dióxido de carbono
- Figura 9. Medidor de benceno y tolueno. (OP SIS-DOAS)
- Figura 10. Esquema de un DOAS
- Figura 11. Espectros de referencia de A y B.
- Figura 12. Absorbancia del gas en estudio (A/B).
- Figura 13. Comparación de absorbancia obtenida A/B con la sustancia pura (CRO).
- Figura 14. Intensidad de luz emitida por lámparas de halógenos.
- Figura 15. Lugar de muestreo.
- Figura 16. Ejemplo tratamiento de datos.
- Figura 17. Metodología
- Figura 18. Perfil diario de ozono para el día 2 de noviembre del 2010.
- Figura 19. Perfil diario de ozono para el día 4 de noviembre del 2010.
- Figura 20. Perfil diario de benceno y tolueno para el día 3 de noviembre del 2010.
- Figura 21. Perfil diario de benceno y tolueno para el día 30 de noviembre del 2010.



Figura 22. Perfil diario de CO y CO₂ para el día 20 de octubre del 2010.

Figura 23. Perfil diario de CO y CO₂ para el día 25 de octubre del 2010.

Figura 24. Correlación benceno/monóxido de carbono para el día 21 de noviembre del 2010.

Figura 25. Correlación tolueno/dióxido de carbono para el día 30 de octubre del 2010.

LISTA DE ABREVIATURAS



BTEX: Benceno, Tolueno, Etilbenceno y m-/o-/p-/ Xilenos.

COV: Compuestos Orgánicos Volátiles.

CRO: Sustancia Pura en Cuestión.

DOAS: Espectrometría de Absorción Óptica Diferenciada.

HCNM: Hidrocarburos no Metánicos.

MP₁₀: Material Particulado con un diámetro aerodinámico inferior a 10 µm.

MP_{2,5}: Material particulado con un diámetro aerodinámico inferior a 2,5 µm.

NDIR: Espectrofotometría de onda infrarroja no dispersiva.

PAN: Peroxiacilnitratos.

PCFO: Potenciales de Creación Fotoquímica de Ozono.

PPDA: Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica.

PTS: Partículas totales en suspensión.

RESUMEN

Las características meteorológicas y geográficas que hay en la cuenca de Santiago, junto con la alta densidad poblacional y las emisiones de contaminantes, son los factores que promueven la formación del smog fotoquímico, haciendo de esta ciudad una de las más contaminadas de Sudamérica.

Los compuestos altamente relevantes en la formación de este smog son los compuestos orgánicos volátiles (COV), ya que en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno (NOx), promueven la formación de contaminantes secundarios como el ozono y peroxiacilnitratos (PAN). También son precursores del material particulado fino (MP_{2,5}) al reaccionar con carbono orgánico pudiendo formar aerosoles orgánicos secundarios (Morales, 2007).

Rappenglück y col., (2000), encontraron que un 30% de los COV presentes en la atmósfera de Santiago corresponden a BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y m-/o-/p- / xilenos), aún así no se han determinado las fuentes de emisión de estos contaminantes, motivo por el cual se tiene como objetivo en este estudio determinar los perfiles diarios de benceno y tolueno y relacionarlos con las principales fuentes emisoras.

Para esto se utilizó un equipo DOAS (OPSIS) que midió las concentraciones de benceno y tolueno con una frecuencia de 3 minutos, durante los días 20 de Octubre al 9 de Diciembre del 2010, en el centro de Santiago. A la vez, también se midieron las concentraciones de CO y CO₂, utilizando muestreadores portátiles basados en electroquímica y espectrofotometría infrarroja no dispersiva, con una frecuencia de 10 minutos.

Las correlaciones entre benceno, tolueno, monóxido de carbono y dióxido de carbono permitieron determinar las principales fuentes móviles de emisión primaria de estos contaminantes en el centro de Santiago.

La concentración más alta de benceno fue 17,24 ppbv, con un promedio de los máximos diarios de 11,99 ppbv. La concentración más alta para el tolueno fue 42,70 ppbv, con un promedio de los máximos diarios de 23,58 ppbv. La razón tolueno:benceno obtenida fue 3,7:1, la que nos indican que las emisiones provienen prioritariamente de pérdidas por evaporación en los tanques de combustible (Volkswagen, 1998; Moussiopoulos, 1993).

La concentración más alta del CO fue 2,20 ppmv, con un promedio de los máximos diarios de 1,53 ppmv. La concentración más alta para el CO₂ fue 603,38 ppmv, con un promedio de los máximos diarios de 537,60 ppmv.

A partir de las estimaciones de toneladas/año del benceno y tolueno, también se estimó (según el inventario de emisiones) que un 0,21% de los COV del centro de Santiago es benceno y un 1,02% de los COV es tolueno. Además se determinó el porcentaje de CO y CO₂ que hay en el lugar de estudio en relación al total estimado para Santiago, encontrándose un 7,02% de CO y un 13,21% de CO₂.

Por último, se encontró que las principales fuentes móviles emisoras son: vehículos de alquiler, vehículos comerciales, camiones livianos y taxis colectivos. Siendo los vehículos comerciales catalíticos tipo 2 los mayores emisores de estos contaminantes.



ABSTRACT

Meteorological and geographical characteristics that are in the Santiago basin, along with high population density and pollutants emissions are the factors that promote the formation of photochemical smog, making this city one of the most polluted in South America.

The compounds that are highly relevant in this smog formation are volatile organic compounds (VOC's), as in the presence of sunlight and nitrogen oxides (NOx), promotes the formation of secondary pollutants like ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN). They are also precursors of fine particulate matter (PM_{2.5}) by reacting with organic carbon can form secondary organic aerosols (Morales 2007).

Rappenglück et al., (2000), found that 30% of VOC's in the atmosphere of Santiago correspond to BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and m-/o-/p-/ xylenes) have not yet specific emission sources of these pollutants, which is why we have targeted in this study to determine the daily profiles of benzene and toluene and relate them to the main sources stations.

This was done using an equipment DOAS (OPSIS) that measured concentrations of benzene and toluene with a frequency of 3 minutes, during 20 October to 9 December 2010, in downtown Santiago. At the same time were also measured the concentrations of CO and CO₂ using portable samplers based on electrochemistry and non-dispersive infrared spectrophotometry, with a frequency of 10 minutes.

The correlations between benzene, toluene, carbon monoxide and carbon dioxide allowed to determine the main mobile source primary emissions of these pollutants in downtown Santiago.

The highest concentration of benzene was 17,24 ppbv, with an average daily maximum of 11,99 ppbv. The highest concentration for toluene was 42,70 ppbv, with an average daily maximum of 23,58 ppbv. Also the reason toluene:benzene obtained was 3,7:1 which indicate that the emissions come primarily from evaporation losses in the fuel tanks (Volkswagen, 1998; Moussiopoulos, 1993).

The highest concentration of CO was 2,20 ppmv, with an average daily maximum of 1,53 ppmv. The higher concentration for CO₂ was 603,38 ppmv with an average daily maximum of 537,60 ppmv. From estimates of tones/year of benzene and toluene, also was estimated (according to inventory of emissions) to 0,21% of VOC's from center of Santiago is benzene and 1,02% of the VOC's toluene.

Besides, the percentage of CO and CO₂ that is in the study site in relation to the total estimated for Santiago, being 7,02% of CO and 13,21% of CO₂.

Finally, we found that the mobile stations are major sources: rental car, commercial vehicles, light trucks and taxis.

As commercial vehicles catalytic type 2, the major emitters of these pollutants.

I. INTRODUCCIÓN



1.1 Antecedentes

La Región Metropolitana, RM, es una región mediterránea, que se ubica entre las cordilleras de Los Andes y de la Costa, donde predominan los relieves montañosos que encierran hacia el centro de la región una amplia y extensa cuenca aérea, la de Santiago. Por el norte, el cordón montañoso de Chacabuco la separa de la región de Valparaíso y por el sur, los cerros de Angostura y Chada, en Paine constituyen el límite con la Sexta Región.

La gran cantidad de cerros que rodean la planicie central, dificultan la circulación de vientos, no permitiendo, la renovación del aire al interior de la cuenca. Por ello, en épocas de estabilidad atmosférica los contaminantes quedan atrapados dentro de la cuenca que alberga a la ciudad de Santiago, especialmente durante la noche, donde se produce una fuerte disminución de la ventilación regional, dando origen a un aumento repentino en los niveles de contaminación.

Las características meteorológicas de la Región Metropolitana también son desfavorables para la remoción de contaminantes atmosféricos desde la cuenca, especialmente durante el período otoño-invierno. En este período, la variación de las concentraciones de contaminantes están determinadas, tanto por el desarrollo de la capa de mezcla y los flujos de viento local, como por los fenómenos de estabilidad del aire.

La presencia del Anticiclón Subtropical del Pacífico marca, durante gran parte del año, la aparición del fenómeno de inversión térmica. Esto favorece la generación de una capa de aire muy estable cerca de la superficie, cuya altura promedio en invierno alcanza los 500 metros, que inhibe la turbulencia y el movimiento vertical del aire en la cuenca, generando confinamiento del aire y la consiguiente acumulación y formación de contaminantes.

Durante el período estival, el calentamiento superficial permite la remoción de la capa de inversión térmica sobre la cuenca, lo que se traduce en un mejoramiento significativo de la ventilación. Sin embargo, la emisión de compuestos nitrogenados y de compuestos orgánicos, junto a la alta irradiación solar, favorecen la formación de compuestos secundarios de origen fotoquímico, generando por ejemplo, el aumento en las concentraciones de ozono troposférico y de peroxiacetilnitratos, PAN. (CONAMA 2004)

De acuerdo a los antecedentes mencionados anteriormente y al estudio de los contaminantes, es que en el año 1978 se establecieron, para la ciudad de Santiago, las normas primarias de calidad del aire. Normándose las Partículas Totales en Suspensión (PTS), Dióxido de Azufre (SO_2), Monóxido de Carbono (CO), Ozono (O_3) y Dióxido de Nitrógeno (NO_2) y publicándose en el año 1992 la norma primaria de calidad de aire para MP_{10} .

A partir de estas normas y sobre la base de los datos recopilados entre los años 1993 y 1995, en el año 1996 la Región Metropolitana fue declarada zona saturada por O_3 , MP_{10} , PTS y CO, y zona latente por NO_2 .

En los años 90, CONAMA implementó un Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica (PPDA) para la región, que involucró diversas medidas de control

tendientes a disminuir la contaminación. Algunos logros se pueden observar en la figura 1, la que muestra una visión general del estado de cumplimiento de las normas de calidad del aire vigente, comparando en porcentaje, las concentraciones medidas respecto del valor de la norma.

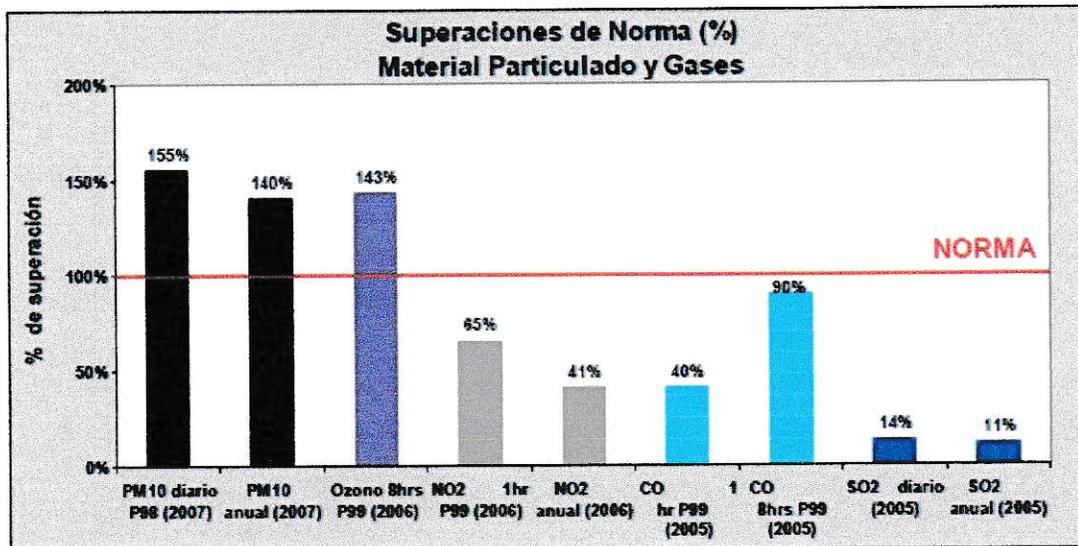


Figura 1: Cumplimiento de normas de calidad del aire en la RM. (PPDA 2008)

A pesar de los avances obtenidos tras la aplicación del PPDA, se ha determinado que con las medidas actualmente vigentes no es posible alcanzar las metas de calidad del aire comprometidas al año 2011 para los contaminantes que aún presentan niveles de saturación como el MP_{10} y Ozono. Con estos resultados, es necesario reformular el actual PPDA, con el fin de establecer nuevos instrumentos de gestión, donde deberá ser prioritario el control de las emisiones directas de material particulado y de los precursores de material particulado y ozono (NO_2 , SO_2 , NH_3 , COV). (PPDA 2008).

1.2 Inventario de Emisiones

Otro instrumento estratégico creado para la gestión de la calidad del aire es el inventario de emisiones, que permite conocer las fuentes emisoras de contaminantes, el tipo y cantidad de contaminantes que emite cada una de ellas. La estrategia principal es el control de la contaminación con posibilidades de reducir eficazmente las emisiones de contaminantes, al conocer el aporte de cada fuente.

De acuerdo al último Inventario de Emisiones, año 2007 (Escenario, 2010), elaborado por la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Pontificia Universidad Católica de Chile (DICTUC), se determinó que las mayores fuentes de MP_{10} , $MP_{2,5}$ y SO_x son las fuentes fijas o industrias. Las fuentes de CO y NO_x son las móviles o los vehículos livianos catalíticos. Las fuentes de COV son las fuentes residenciales y para el NH_3 las fuentes areales (talleres de pintura, quemaduras agrícolas, crianza de animales y emisiones biogénicas).

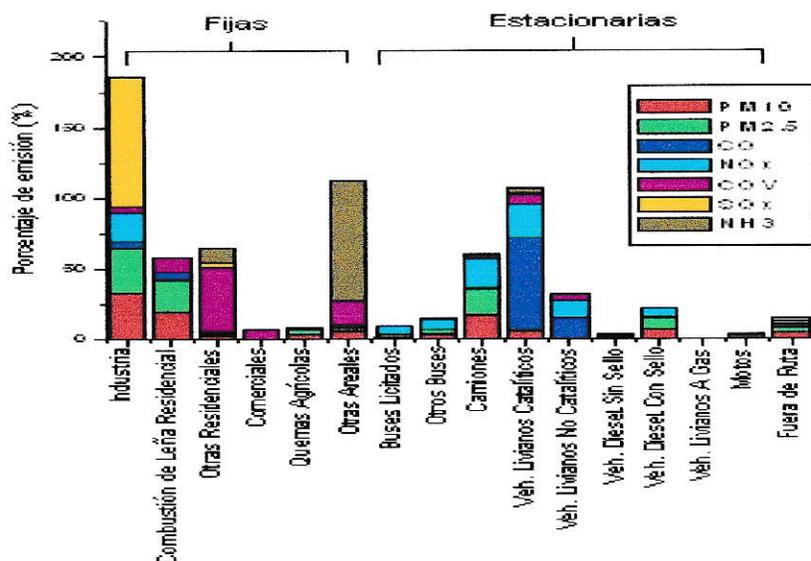


Figura 2: Inventario de Emisiones Anual, Escenario 2010 Diseño PPDA, RM. Fuentes Estacionarias y Móviles.

De acuerdo al inventario de fuentes móviles en ruta (Escenario, 2010), se observa que, para los gases a estudiar, las mayores fuentes emisoras son los vehículos comerciales (para CO y COV) y vehículos particulares (para CO₂).

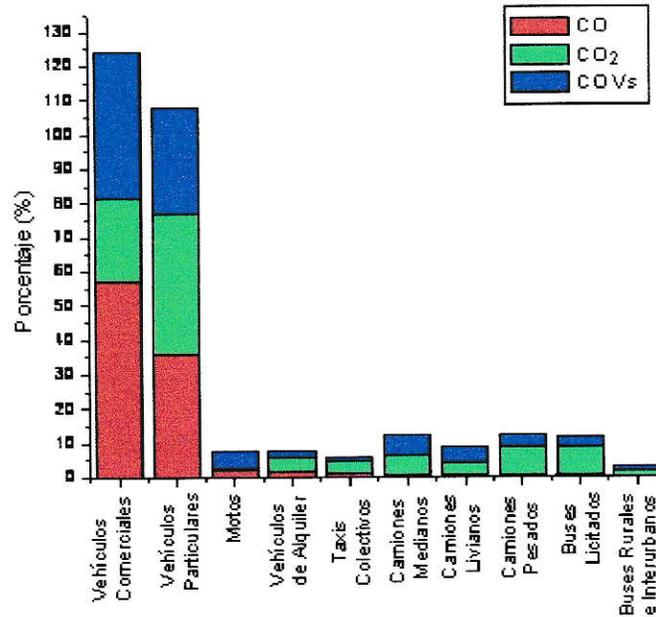


Figura 3: Emisiones de Fuentes móviles en Ruta, Escenario 2010 Proyectoado de Diseño.

Es importante destacar que a pesar que no existe norma para los compuestos orgánicos volátiles, se incluyen en el inventario de emisiones debido a su importancia en la formación de ozono (O₃) y además destacar que no existen medidas establecidas para disminuir las emisiones de estas sustancias. Los COV son los únicos contaminantes para el cual no se estaría cumpliendo el objetivo de mediano plazo de revertir la tendencia de crecimiento de sus emisiones, según el PPDA 2008, tal como se presenta en la figura 4:

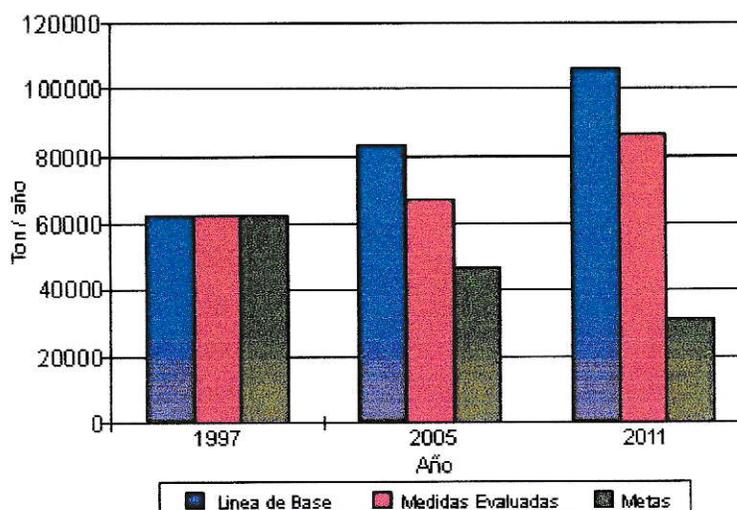


Figura 4: Efectividad en la reducción de la emisiones de COV. (PPDA, 1997.)

La razón principal de lo anteriormente expuesto es que las responsabilidades están repartidas en un conjunto importante de fuentes de tamaño mediano y pequeño, por lo que su control es comparativamente más complejo que para otros contaminantes. Es necesario un estudio completo de todos los compuestos orgánicos volátiles en la ciudad de Santiago, con el fin de conocer su fisicoquímica, comportamiento diario y horario y principales fuentes de emisión para crear medidas tendientes a disminuir las emisiones y sus potenciales riesgos para la salud de la población.

1.3 Compuestos Orgánicos Volátiles

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son las especies que presentan el segundo mayor aporte en emisiones gaseosas contaminantes de la ciudad, después del CO, (DICTUC, 2007) y constituyen una de las fracciones importantes del material particulado respirable (MP₁₀), sin embargo, carecen de normativa, lo que no indica que

sean menos peligrosos para la salud de las personas, puesto que son los mayores precursores del ozono troposférico, junto con los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Estas especies orgánicas conocidas como Hidrocarburos no metánicos (HCNM) y de amplia abundancia natural se subdividen en hidrocarburos (como alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos, disolventes halogenados, freones y halones, aminas, tioles, tioéteres, nitrilos, nitratos de peroxoacilo (PAN), nitroalcanos, nitroaromáticos, heterociclos -de O, N ó S-, derivados organometálicos, isoprenos y terpenos) y especies oxidadas (como aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres y ácidos orgánicos) (Platt & Stutz, 2008). Se caracterizan por presentarse en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal, o sea que son muy volátiles a dicha temperatura. Según la USEPA son sustancias con bajos puntos de ebullición (<100°C) y una presión de vapor mínima de 0,13 kPa, a 25 °C y 101 kPa, y que presenten en sus moléculas uno o más átomos de carbono (excluyéndose el CO y CO₂ y otras especies inorgánicas carbonáceas).

Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno.

Se pueden clasificar en función de su aplicabilidad, como: combustibles, disolventes, desengrasantes, conservantes, agentes de limpieza, dispersantes, propelentes, reactivos, combustibles, ignífugos, monómeros, reactivos, entre otros.

Los COV presentan propiedades características responsables de sus efectos sobre la salud y el medio ambiente, como:

- Volatilidad: son compuestos orgánicos que se evaporan rápidamente a la atmósfera. Esta propiedad da lugar tanto a contaminación atmosférica como a importantes riesgos para la salud, ya que pueden ser inhalados por los organismos vivos.
- Liposolubilidad: son moléculas orgánicas y por lo tanto son liposolubles, presentan afinidad por las grasas y se acumulan en los tejidos grasos del cuerpo humano. Pueden provocar a corto plazo: irritación de ojos y garganta, náuseas, dolor de cabeza, reacciones alérgicas, mareos y fatiga. Y a largo plazo pueden dañar el hígado y riñones. También pueden ser cancerígenos como el benceno.
- Inflamabilidad: generalmente son compuestos inflamables, es decir que arden con facilidad en contacto con el aire.
- Toxicidad: las propiedades tóxicas van a depender de cada compuesto y de las condiciones de exposición. A corto plazo pueden causar reacciones alérgicas o mareos y en exposiciones más prolongadas se relacionan con lesiones neurológicas y otros efectos psiquiátricos como irritabilidad, falta de memoria, dificultad de concentración, etc.

Las fuentes de los COV pueden ser naturales (COV biogénicos) o antropogénicas. La fuente natural más común es la evaporación desde la vegetación (como el pineno, isopreno y limoneno), emisiones volcánicas e incendios forestales. Las fuentes antropogénicas tienen su origen principalmente en actividades industriales (industria de pinturas, del calzado, alimentaria, maderera, farmacéutica, cosmética), disolventes de la industria de lavado en seco, la evaporación de disolventes orgánicos, la quema de combustibles, al transporte, entre otros. (Univ. Valparaíso, 2008).

El benceno y el tolueno son compuestos orgánicos volátiles que se estudiarán en este trabajo. La importancia de este tipo de compuesto, se debe a que están presentes en gran porcentaje en la atmósfera de Santiago. Rappenglück y col, 2000, encontraron que el 30% de los COV en Santiago, están constituidos por BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y m-/p-/o-xilenos). Además, tienen relevancia en la formación del smog fotoquímico de Santiago, donde promueven, en presencia de óxidos de nitrógeno (NOx) y radiación solar, la formación de contaminantes secundarios como el ozono y los peroxiacilnitratos (PAN). Además son destructores del ozono estratosférico y precursores del material particulado fino (MP_{2,5}) al reaccionar con carbón orgánico pudiendo formar aerosoles orgánicos secundarios. (Morales, 2007).

Tanto el benceno como el tolueno (Figura 5) constan de un anillo aromático, sin embargo, se diferencian en que el benceno no posee sustituyentes y el tolueno está monosustituido por un grupo metilo. Esta diferencia es la responsable de las reactividades de ambos gases, ya que el benceno al no estar sustituido, lo hace menos reactivo, por lo que no se degrada fácilmente, permitiéndole una mayor permanencia en la atmósfera. No así el tolueno, que al presentar un sustituyente presenta mayor reactividad al ser consumido por radicales en la tropósfera baja, otorgándole un menor tiempo de residencia en la atmósfera.

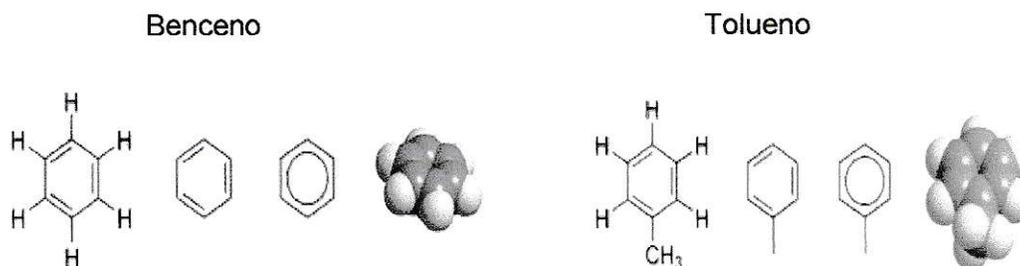


Figura 5: Estructuras moleculares del benceno y tolueno.

1.4 Química de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)

La química de los COV es muy compleja, debido a que existen diferentes vías de reacción en la tropósfera. Para los aromáticos monocíclicos la vía de reacción primaria (figura 6) es la oxidación iniciada por la acción de un radical hidroxilo. El radical resultante puede perder un átomo de hidrógeno (a través de la formación de $\text{HO}_2\cdot$) y así formar un fenol, o también puede abrir el anillo conduciendo a la rápida degradación de los productos. (Platt & Stutz, 2008).

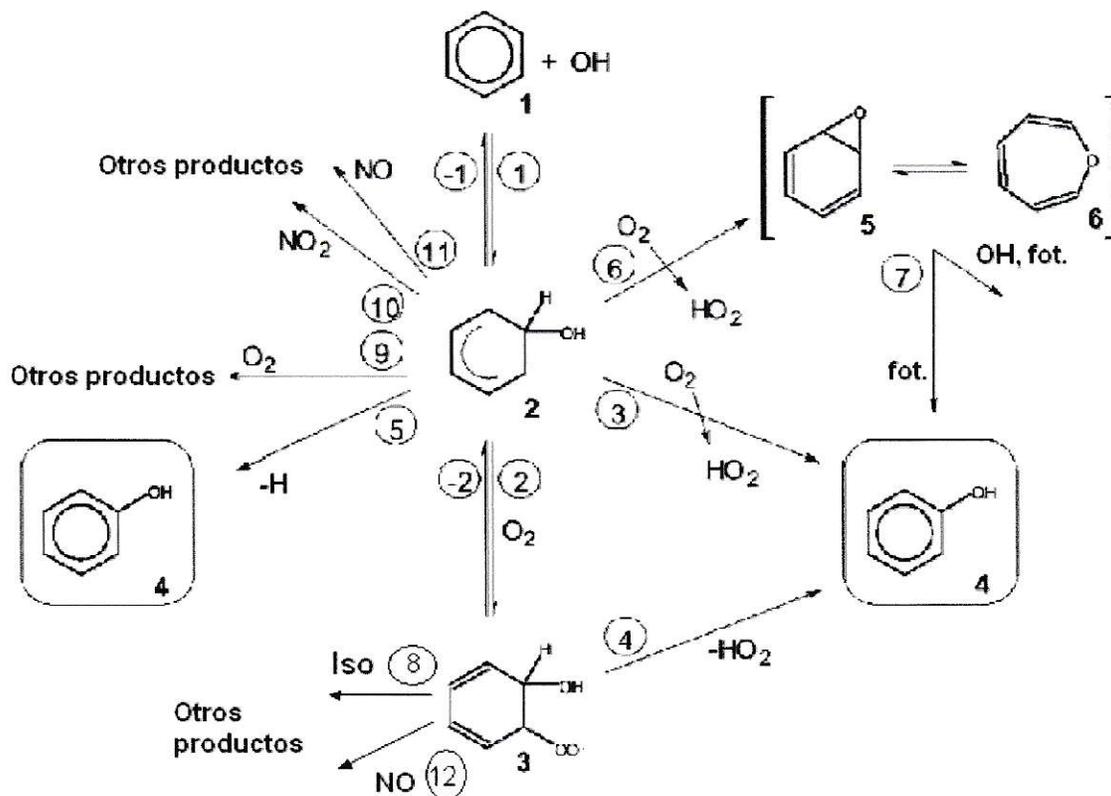


Figura 6: Vías de reacción para los compuestos aromáticos monocíclicos.

(R. Volkamer, 2001)

Otras reacciones que involucran a los COV son las que conllevan a la formación del ozono troposférico por parte de los hidrocarburos. (Morales, 2007)

Al igual que en el caso anterior, es el radical $\bullet\text{OH}$ el que inicia la oxidación de los COV (representado por RH), formando radicales peróxidos ($\text{RO}_2\bullet$) de acuerdo a:



El radical peróxido producido ($\text{RO}_2\bullet$) puede finalmente reaccionar con NO para generar un oxi-radical orgánico ($\text{RO}\bullet$), o mediante un reordenamiento y eliminación liberar CO_2 .



El NO_2 resultante se puede fotolizar para recomenzar la producción de ozono,



mientras que el radical $\text{RO}\bullet$ presenta diferentes vías de reacción, dentro de las que podemos indicar: reacción con oxígeno molecular, descomposición térmica, o isomerización. Lo anterior da cuenta de la complejidad de la química atmosférica de este tipo de compuestos.

Por otra parte, los COV pueden reaccionar con el radical nitrato, formando con ello un radical orgánico:



Generalmente, el ciclo termina con la producción de un ácido carboxílico (R'CHO) o, en forma genérica, con un grupo carbonilo y un radical hidropéroxido (HO₂•), el que puede reaccionar con NO generando NO₂:



Finalmente, la oxidación atmosférica de COV en presencia de NO_x da lugar a la producción de ozono, agua y compuestos carbonílicos, proceso que queda expresado por la suma de las ecuaciones de /1/ a la /3/, /5/, /6/, /9/ y /10/, lo que da como resultado:



Debido a que existen diferentes reactividades de los distintos compuestos orgánicos volátiles ante el radical •OH, que conlleva a la formación de ozono, se incluye una tabla con las constantes de velocidad para la ec /1/ de algunos COV con •OH:

Tabla 1: Constantes de velocidad a 298 K para las reacciones de COV con $\bullet\text{OH}$.

(Atkinson, 2000; De More y col, 1997)

Compuesto	$K_{\bullet\text{OH}} (10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
Isopreno	101
Ciclopenteno	67
1-penteno	31,40
p-etiltolueno	12,10
Tolueno	5,96
2,3-dimetilbutano	5,78
n-hexano	5,45
ciclopentano	5,02
Benceno	1,23

Para conocer el potencial de cada hidrocarburo para formar ozono, se creó un índice llamado Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono (PCFO) el cual indica la cantidad de ozono producida por un COV dado en los cinco días siguientes a su emisión y puede expresarse como promedio o como contribución máxima a la concentración de O_3 (/12/) (Figueroa & Dávila, 2004). Los valores de PCFO se presentan como valores relativos respecto a un compuesto que se toma como referencia. (Tabla 2)

PCFO_i = 100 x aumento de ozono producido por 1g de i

ec /12/

aumento de ozono producido por 1g de etileno

Tabla 2: Potenciales de Creación Fotoquímica de Ozono (PCFO) de distintos compuestos orgánicos. Valores obtenidos tomando como unidad una molécula de metano y adaptados de Derwent y col., 1998.

Compuesto	PCFO
Metano	1
Benceno	36
Butano	58
Etanol	64
2,3-dimetilbutano	90
Tolueno	107
1-hexeno	146
p-xileno	168
Trans-2-hexeno	178
1,3,5-trimetilbenceno	230

1.5 Estudios realizados en Santiago

La determinación de COV en la atmósfera de Santiago ha sido evaluada en trabajos realizados durante el año 2000 (Rappengluek y col, 2000) donde se determinó que el 30% de los COV corresponde a BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y m-/p-/o-xilenos) y que la razón tolueno:benceno depende del lugar de medición, asociando al tipo de fuente emisora, el lugar y la época del año. Elshorbany y col, 2009, en un estudio relacionado con la formación de ozono en Santiago (Comuna Estación Central, en otoño) y la importancia de los COV en la formación de éste, muestra valores de concentraciones promedio de benceno y tolueno de 2,13 y 6,30 ppbv respectivamente, informando un potencial de formación de ozono de 36 y 107. Estos estudios cuantificaron benceno y tolueno por cromatografía gaseosa, en distintos lugares y épocas de Santiago. Sin embargo, destacamos que el primer estudio, usando espectrometría de absorción diferenciada (DOAS), fue realizado por Oyola & Romero en 1992, quienes informan concentraciones de benceno y tolueno en el centro de Santiago (entre las calles Mac Iver y Carretera Norte-Sur) de 5,22 y 16,75 ppbv, respectivamente.

Por otro lado, Rubio y col, 2010, en un estudio de concentraciones de CO y CO₂ asociado al tránsito vehicular en Santiago, midieron la razón CO/CO₂ en distintas calles de Santiago y estimaron que el valor de la razón CO/CO₂ se asocia fuertemente al tipo de transporte que circula por los lugares monitoreados.

Por lo tanto, en el presente trabajo se midieron los niveles de tolueno y benceno según la hora del día. La forma de estos perfiles permitirá asociar los máximos de concentración a fuentes primarias y/o secundarias, ya que simultáneamente se midieron las concentraciones de monóxido y dióxido de carbono.

La comparación de pendientes entre benceno, tolueno, CO y CO₂, permitirá asociar la fuente móvil que predomina en las calles muestreadas.

1.6 Hipótesis

La medición de los perfiles diarios de benceno y tolueno y simultáneamente los de monóxido de carbono y dióxido de carbono, podrían determinar las fuentes primarias asociadas a estos hidrocarburos.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Determinar los perfiles diarios de benceno y tolueno y relacionarlos con las principales fuentes emisoras.

1.7.2 Objetivos específicos

- Validar las medidas obtenidas por DOAS mediante las correlaciones obtenidas.
- Establecer perfiles diarios de concentración de benceno y tolueno.
- Correlacionar perfiles obtenidos para tolueno y benceno usando espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS) con perfiles de CO y CO₂.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Medidor de Monóxido de Carbono

La concentración de monóxido de carbono se determinó mediante un analizador portátil automático (Figura 7).

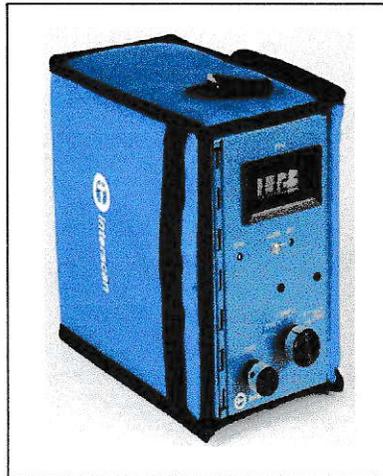


Figura 7: Medidor de Monóxido de Carbono.

2.1.1 Características del equipo

- Modelo: Analizador portátil compacto, serie 4000.
- Marca: Interscan
- Rango de medición: 0 – 19,99 ± 0,001 ppmv
- Software: Omnilog

2.1.2 Principio del sensor

Consiste en un detector electroquímico de gas que opera en condiciones de difusión controlada.

Las moléculas de gas CO, se adsorben sobre un electrodo electro catalítico, después de pasar a través de un medio difusional y reaccionan electroquímicamente a un potencial apropiado. Esta reacción genera una corriente eléctrica, que es directamente proporcional a la concentración del gas, esta corriente se convierte a voltaje mediante un registrador potenciométrico.

La corriente límite difusional, i_{lim} es proporcional a la concentración de acuerdo a la ecuación:

$$i_{lim} = \frac{n * F * A * D * C}{\delta} \quad \text{ec /13/}$$

Donde:

F: Faraday 96500 (C/ mol electrones).

A: Área interfacial donde ocurre la reacción (cm²).

n: Número de electrones por mol de reactante.

δ : Espesor capa difusional (membrana)

D: Coeficiente de difusión del gas

C: Concentración de CO.

2.1.3 Calibración del medidor de CO

Antes de usar el equipo se deben revisar las condiciones en las que están las baterías. Para esto se debe mover la perilla FUNCTION a BAT-A. En esta posición se puede probar la condición de las baterías recargables de la bomba. Si la medida leída es menor a 10, las baterías deberán ser cargadas o reemplazadas.

Luego, mover la perilla FUNCTION a BAT-B. En esta posición se prueban las baterías del amplificador del analizador. Estas baterías son una fuente de alimentación para el

sensor y lo mantienen en un estado de disponibilidad en el caso de que el analizador esté encendido o no. Después, colocar el interruptor de FUNCTION en ZERO y esperar hasta que llegue a cero. De no ser así, se debe mover el interruptor ZERO, hasta que esté en cero y esperar unos minutos.

Mover el interruptor FUNCTION hasta SAMPLE, luego utilizando un gas CO estándar para calibración, se da el gas y se debe esperar unos minutos hasta que el equipo se estabilice, ajustándolo mediante el control SPAN/CAL hasta que la concentración medida sea la que indica el gas de calibración usado (en este caso debe indicar $10,5 \pm 0,2$ ppmv). Por último, chequear las configuraciones del ZERO y SPAN/CAL y reajustar de ser necesario. (www.gasdetection.com)

2.2 Medidor de Dióxido de Carbono

La concentración de dióxido de carbono se determinó mediante el siguiente equipo portátil:

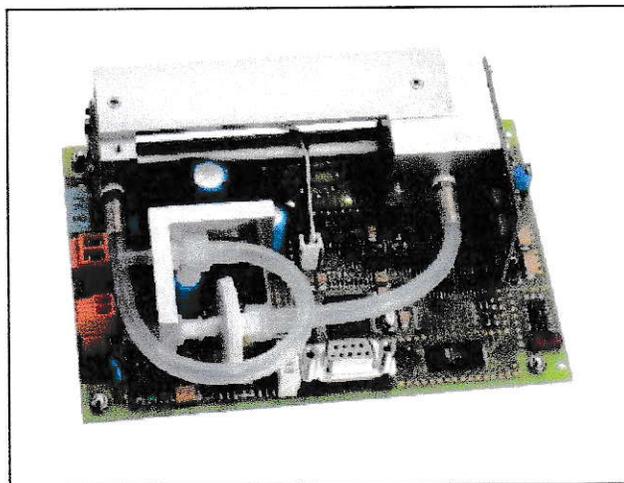


Figura 8: Medidor dióxido de carbono

2.2.1 Características del equipo

- Modelo: Carbondio
- Marca: Pewatron AG
- Rango de medición: 0 – 1000 ppm.
- Software: Programa en visual.basic. Soft circuits programming Invin,CA 9263.
- No requiere de calibración.
- El tiempo de respuesta se puede ajustar de 1 a 60 segundos.
- El microcontrolador supervisa constantemente el estado del sensor y la situación actual de la señal de la corriente a través de LED's; durante errores extremos la señal de salida se bloquea.
- El consumo de energía de este equipo es de un máximo de 3 watts, lo que permite que sea un dispositivo de medición portátil.

2.2.2 Principio del sensor

Este instrumento se basa en un método espectrofotométrico de onda infrarroja no dispersivo (NDIR), la fundamentación para la determinación de la concentración está de acuerdo a la ley de Lambert–Beer (www.pewatron.com):

$$A = \frac{\log I_0}{I} = \varepsilon * C * L \quad \text{ec /14/}$$

Donde:

A: Absorción

ε : Coeficiente de absorción molar del CO₂

C: Concentración (ppmv)

L: Longitud de la celda

2.3 Medidor de benceno y tolueno

Las concentraciones de benceno y tolueno se realizaron mediante la utilización del equipo OPSIS-DOAS.



Figura 9: Medidor de benceno y tolueno. (OPSIS-DOAS)

2.3.1 Características del equipo

- Modelo: Analizador AR 500
- Marca: Opsis
- Rango de medición: 0-2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Software: EnviMan

En la tabla 3 se observan los gases que mide el DOAS con sus respectivos límites de detección, máxima concentración detectable, errores, entre otros.

Tabla 3: Datos de rendimiento del DOAS. (www.opsis.se)

Compuestos	Rango de medición ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cantidad mínima detectable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Error asociado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldehído	0-2000	2	± 4
Acetaldehído	0-2000	20	± 40
Fenol	0-2000	1	± 2
Benceno	0-2000	3	± 6
Tolueno	0-2000	3	± 6
p-, m- Xileno	0-2000	3	± 6
o- Xileno	0-2000	10	± 20

2.3.2 Principio de técnica DOAS- Tecnología OPSIS

La tecnología Opsis se basa en el método conocido como “Mediciones de absorción de tramo-largo” (Figura 10). Particularmente, el método DOAS (Espectroscopía de absorción óptica diferenciada) utiliza la propiedad de las moléculas de los gases (en la atmósfera) de absorber la luz, para la determinación de sus concentraciones, esto expresado a través de la ley de Lambert-Beer.

$$C = \frac{\log(I_0/I)}{\varepsilon * L}$$

ec /15/

Donde:

C: es la concentración del gas a estudiar;

I_0 : es la intensidad de la luz sin absorción por el gas a estudiar;

I: es la intensidad de la luz resultante una vez ocurrida la absorción de la luz por el gas a estudiar;

ε : es el coeficiente de absorción del gas a estudiar;

L: es la distancia entre la fuente de emisión y el receptor.

Gracias a que todo tipo de molécula, todo gas, tiene su propio y único espectro de absorción, o "huella dactilar o digital", es posible identificar y determinar simultáneamente las concentraciones en el camino óptico, de varios gases diferentes.

Esta técnica, ha demostrado ser aplicable en la medición de un amplio número de contaminantes a niveles de concentración muy bajos (ppt). Por otra parte, gracias al principio de funcionamiento del instrumento, se obtienen concentraciones promedio para todo un tramo de medición (path), siendo dichos promedios mucho más representativos que las concentraciones obtenidas por monitores situados en puntos fijos.

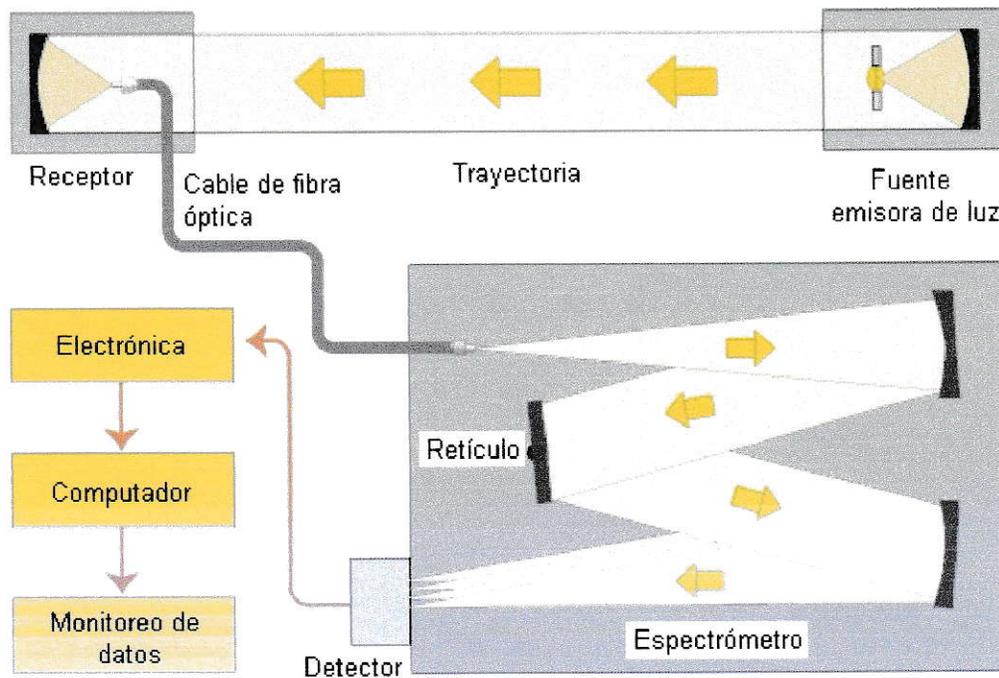


Figura 10: Esquema de un DOAS

El DOAS está basado en la transferencia de un haz de luz desde una fuente especial (una lámpara de xenón de alta presión), a través de un camino determinado, para luego usar avanzados cálculos para evaluar y analizar las pérdidas de luz debidas a la absorción molecular a lo largo del camino óptico. La luz emitida por la lámpara de xenón es muy intensa, e incluye tanto el espectro visible como las longitudes de onda ultravioletas e infrarrojas. La luz es capturada por un receptor y conducida a través de una fibra óptica al analizador. La fibra permite instalar el analizador fuera de los entornos agresivos donde se suele realizar la medición.

El analizador incluye un espectrómetro de alta calidad, un ordenador y los circuitos de control asociados. El espectrómetro divide la luz en bandas estrechas de longitud de onda usando una rejilla óptica. Esta rejilla puede ser ajustada hasta que el rango

óptimo de longitudes de onda sea detectado. (www.opsis.se)

Durante las mediciones, el instrumento registra el cambio de luz relativo que llega al detector. Para poder calcular la concentración de un determinado gas, se debe conocer su coeficiente de absorción, calculados teóricamente para aquella longitud de onda que se está usando, en el momento mismo que se llevan a cabo las mediciones.

La absorbancia es proporcional al cambio en intensidad de la luz transmitida desde la fuente de luz hasta el receptor. Esto significa que, en el caso que se tenga una concentración de 1000 ppmv en un tramo de 1 cm, la absorbancia es la misma que si tuviéramos 10 ppbv en un tramo de 1000 m. Esto explica la posibilidad de calibrar el sistema Opolis usando gases de referencia con altas concentraciones y utilizando tramos cortos, siendo que en realidad se medirán bajas concentraciones de gases, en un tramo que puede ser de varios kilómetros.

En el analizador la luz se separa espectralmente con la ayuda de un retículo (grating). Durante la medición de una o varias sustancias, se registran electrónicamente en la memoria del computador, intensidades de luz en 1000 longitudes de ondas diferentes, el cual produce cerca de 100 espectros por segundo. Para cada longitud es válida la Ley de Beer y cada una de éstas tiene además, su coeficiente de absorción específico. La rápida colección de resultados en combinación con la detección multicanal de la luz en diferentes longitudes de ondas, hace posible el cálculo de un espectro artificial de referencia. Esta referencia se calcula en base a los espectros obtenidos durante las mediciones (Figura 11), de forma tal que el espectro de referencia B, en gran parte sigue siendo el espectro de la sustancia a estudiar A, pero sin la estructura fina característica que la absorción de sustancia genera.

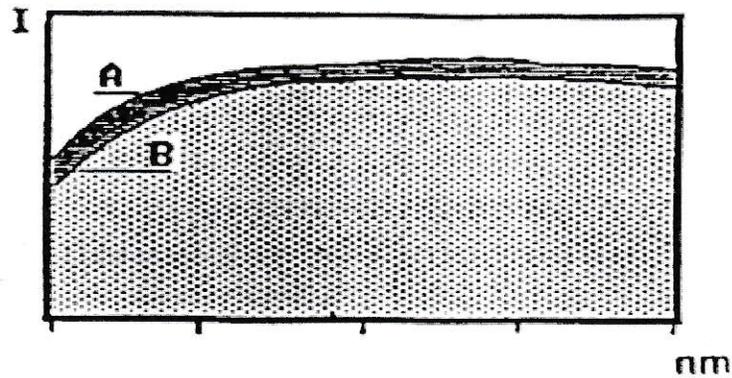


Figura 11: Espectros de referencia de A y B.

Si para cada una de las longitudes de onda se divide el espectro obtenido por las mediciones con el espectro de referencia, se obtiene la absorbancia del gas en estudio (A/B), ya que todos los efectos sistemáticos de cálculo han sido eliminados (Figura 12). El espectro de referencia calculado, debe ser compensado, respecto de las variaciones de la intensidad de la luz que son producto del envejecimiento de la lámpara y del detector. Dichas variaciones también son resultado de las diferentes formas de dispersión de la luz, a lo largo del tramo de medición, originadas por partículas, niebla y/o envejecimiento de partes del instrumento (espejos, fibra óptica, etc).

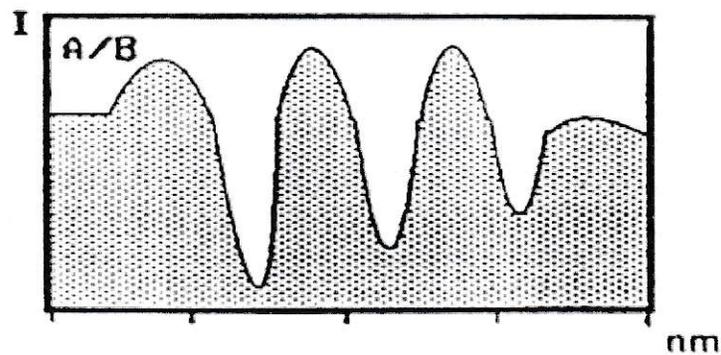


Figura 12: Absorbancia del gas en estudio (A/B).

La absorbancia obtenida A/B (la cual es representativa para todo el tramo de medición) es comparada una por una, con la longitud de onda del espectro de absorción de la sustancia pura en cuestión CRO, el cual ha sido determinado previamente, por medio de mediciones realizadas en el laboratorio bajo condiciones controlables (Figura 13). Las concentraciones que así se obtienen, van a diferir de una a otra longitud de onda a causa del ruido electrónico. Por ende, lo que el sistema Opsis entrega va a ser un valor promedio de las 1000 concentraciones calculadas y sus desviaciones estándar.

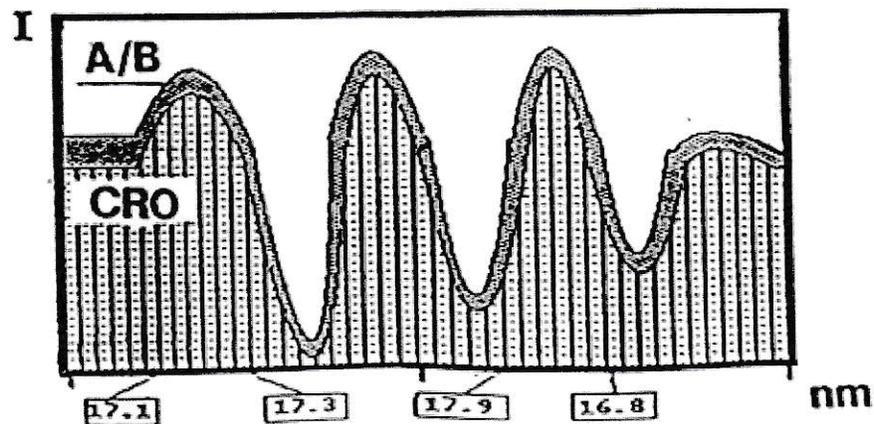


Figura 13: Comparación de absorbancia obtenida A/B con la sustancia pura (CRO).

En la figura 13 se entrega el procesamiento de los resultados de las mediciones. Cada longitud de onda, según la Ley de Beer, genera una ecuación la cual se utiliza para determinar las concentraciones. Debido al ruido electrónico, los resultados obtenidos difieren de una longitud de onda a otra, lo que genera cierta inseguridad en las mediciones. A/B es el espectro de absorción obtenido por las mediciones y CRO es el espectro de la sustancia a estudiar, obtenida en el laboratorio. Las cifras indican los valores de las concentraciones obtenidas a diferentes longitudes de ondas.

En caso que dos o más sustancias absorban en un mismo intervalo de longitudes de ondas, las concentraciones de estas sustancias deben ser calculadas desde el mismo espectro de absorción. Esto es posible, debido a que existen 1000 ecuaciones que pueden usarse en los cálculos necesarios para determinar las concentraciones deseadas. En caso que exista alguna sustancia que interfiera dentro del intervalo de longitudes de ondas en uso, esta interferencia se verá reflejada en el aumento de los valores de las desviaciones estándar. Sin embargo el instrumento medirá en una forma correcta dentro de los márgenes de error señalados. (Oyola & Romero, 1992)

2.3.3 Fuentes de luz

En todo tipo de mediciones, donde se hace uso de la técnica óptica de absorción, es obviamente necesario el uso de una fuente de luz. Dicha luz debe pasar a lo largo de un tramo en la atmósfera, y su intensidad será registrada al término de éste, en función a la longitud de onda.

La luz emitida por la fuente luminosa debe tener un intervalo de longitudes de ondas lo más amplio posible, asimismo como la intensidad de dicha luz debe ser continua. Estos criterios hacen que sean justamente las lámparas de halógenos las que sean utilizadas en el intervalo ultravioleta, visible y una parte del infrarrojo. Por otra parte, las lámparas de Xenón a alta presión, se usan comúnmente en la parte inferior del sector ultravioleta, como queda manifiesto en la Figura 14. (Oyola & Romero, 1992)

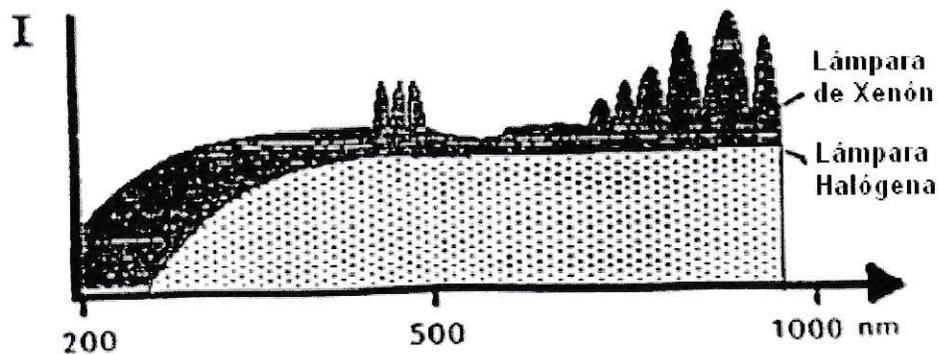


Figura 14: Intensidad de luz emitida por lámparas de halógenos.

2.3.4 Ventajas y desventajas del DOAS

En general, los DOAS activos (que usan luz artificial) son muy similares a los equipos que ocupan como técnica la espectroscopía de absorción clásica. Sin embargo, la baja concentración de los gases traza en la atmósfera requiere de trayectorias de luz muy largas (sobre las decenas de kilómetros de longitud), lo que hace que la implementación de este instrumento sea un desafío.

Los DOAS activos son típicamente empleados para estudiar la composición y química de la tropósfera, con luz de recorrido paralelos al suelo. También se usan en experimentos de cámara con smog y aerosol.

La elegancia de los DOAS activos es que la expansión de la Ley de Lambert-Beer puede ser directamente aplicada para los cálculos de concentración de gases traza basado sólo en la absorción de sección transversal, sin la necesidad de calibrar los instrumentos en el campo. Esto le da a los DOAS activos alta precisión y excelente sensibilidad.

Otras ventajas son que el sistema entrega valores promedios de aquellos componentes que se están midiendo. Estos valores son más representativos que los valores provenientes de monitores convencionales. También la distancia entre el emisor y el receptor puede prolongarse y de esta forma pueden medirse concentraciones muy bajas (ppbv).

Además, posee una excelente selectividad, ya que la estructura de absorción de los diferentes gases traza son una propiedad única para cada compuesto; y por último, el DOAS es también capaz de distinguir diferentes isómeros de una especie, por ejemplo de hidrocarburos aromáticos como varios xilenos.

Sin embargo, una común y muy a menudo fuente de error en todas las aplicaciones es el ruido en los espectros. La más importante fuente de errores se origina por la estadística de los fotones y es por tanto inevitable. En muchas aplicaciones de DOAS, se han encontrado estructuras espectrales inesperadas. Estas estructuras tienen un diferente origen al de los fotones puros o al ruido del detector. En muchos casos, estos espectros muestran variaciones que actúan simultáneamente sobre un número de detectores de canales vecinos. Para los DOAS activos, las interferencias espectrales al azar (también conocidas como ruido óptico) son a menudo la primera limitación de la precisión. Otras desventajas son que el método de calibración puede considerarse complejo y la exactitud de las mediciones disminuye en presencia de niebla, lluvia, nieve y mezclas de gases complejas. (Platt & Stutz, 2008)

2.4 Lugar de muestreo

La fuente emisora de luz se encuentra ubicada en las alturas del edificio Sonda (55 metros de altura aprox.) en la calle Catedral 1325. Los demás instrumentos fueron

instalados en la azotea del edificio (a 60 metros de altura aprox.) donde funciona actualmente CONAMA_RM, este edificio está ubicado en Moneda n° 970.

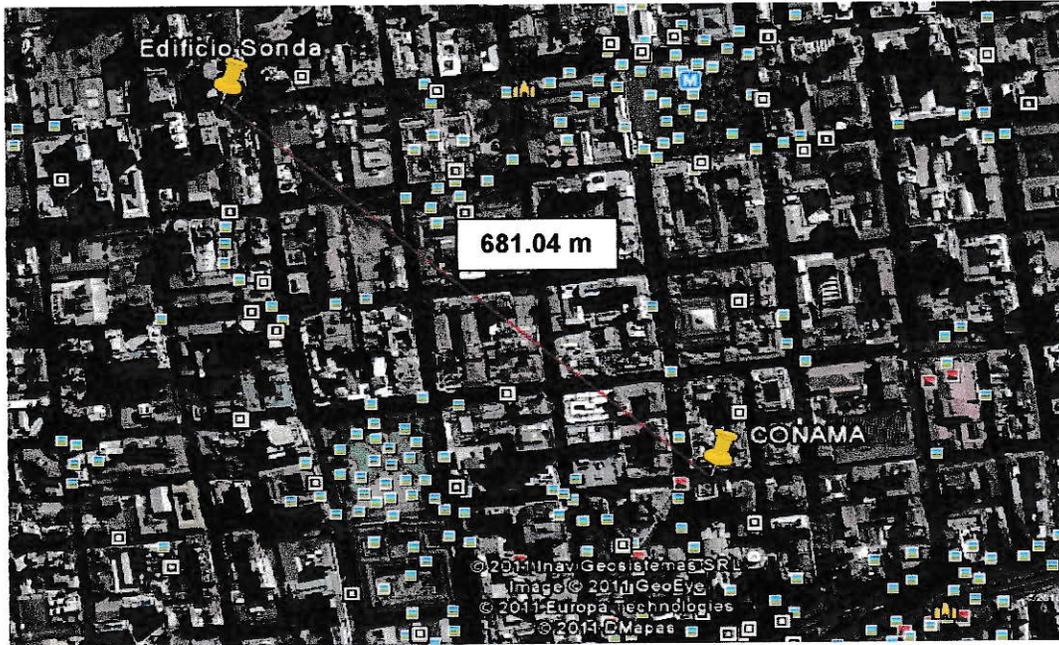


Figura 15: Lugar de muestreo.

2.5 Frecuencia de mediciones

Las mediciones de benceno y tolueno se realizaron con una frecuencia de 3 minutos y las de CO y CO₂ se efectuaron con una frecuencia de 1 y 10 minutos respectivamente.

El período de muestreo fue de 51 días, desde el 20 de Octubre al 9 de Diciembre del 2010.

2.6 Metodología

Ejemplo de tratamiento de datos:

1. Transformación de unidades de ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a (ppbv), tomando al benceno como ejemplo:

$$21.4 \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) * \left(\frac{1 \mu\text{mol}}{78 \mu\text{g}} \right) * \left(\frac{1 \text{m}^3}{1000 \text{L}} \right) * \left(\frac{24.4 \text{L}}{1 \text{mol aire}} \right) * \left(\frac{1 \eta\text{mol}}{10^{-3} \mu\text{mol}} \right) = 6.7 (\text{ppbv})$$

2. Graficar el tiempo (hh:mm) versus la concentración (ppbv), para obtener los perfiles diarios de cada contaminante.
3. Luego, si se realiza una correlación, se deben graficar las concentraciones en ppbv de los puntos correspondientes a las pendientes positivas de ambos contaminantes, por ejemplo:

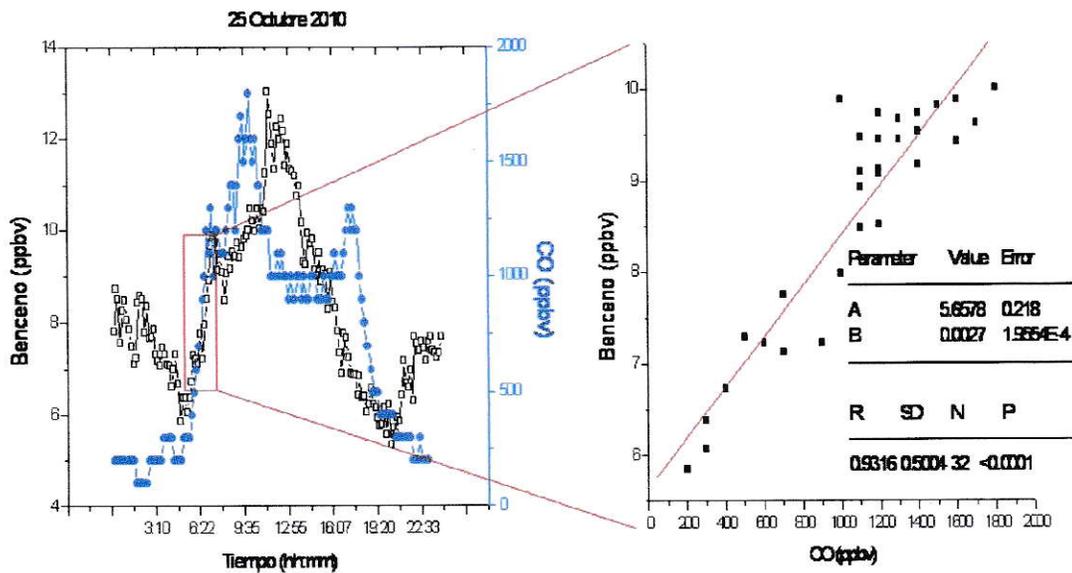


Figura 16: Ejemplo tratamiento de datos.

4. Si se realiza una comparación de pendientes, se deben graficar primero los puntos de las pendientes positivas de cada contaminante por separado versus

el tiempo, para luego poder comparar las pendientes obtenidas de los nuevos gráficos.

A continuación en la figura 17 se muestra la metodología que se utilizó en este estudio.

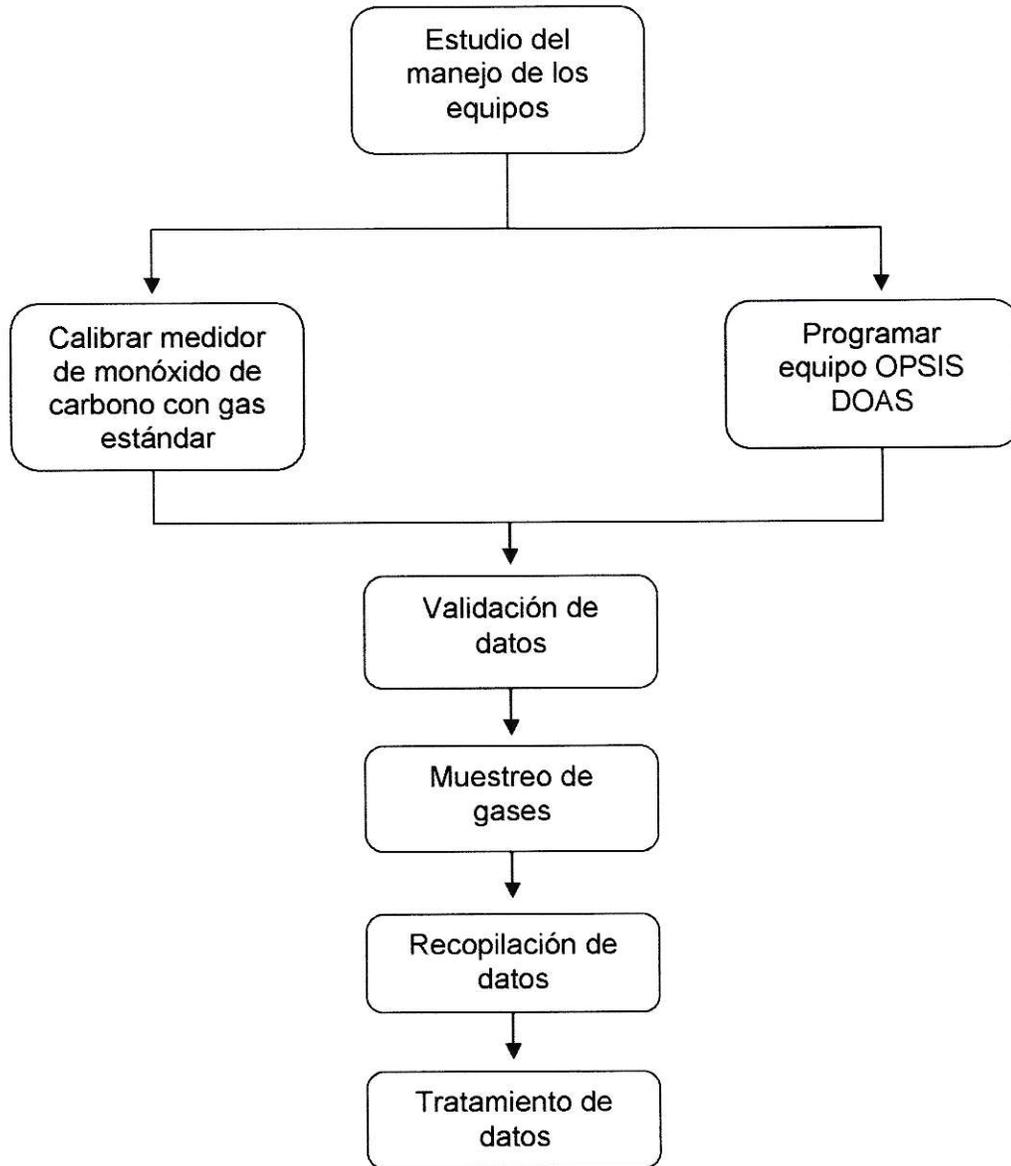


Figura 17: Metodología

III. RESULTADOS

3.1 Validación del DOAS

Se realizó una comparación de los perfiles diarios de Ozono obtenidos por el equipo DOAS y los entregados por la Red Macam-2, con el fin de validar las mediciones. Se validó con el gas Ozono debido a que la Red Macam-2 no mide compuestos orgánicos volátiles.

Los perfiles que se muestran a continuación (Figuras 18 y 19), correspondientes al mes de Noviembre del 2010, presentan un comportamiento similar del gas Ozono en ambos lugares. En el anexo A, se muestran los perfiles diarios de ozono de todo el período de estudio.

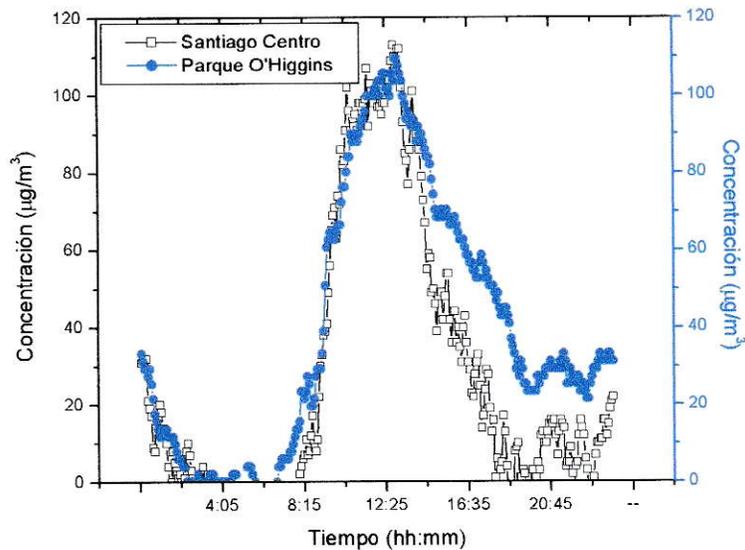


Figura 18: Perfil diario de ozono para el día 2 de noviembre del 2010.

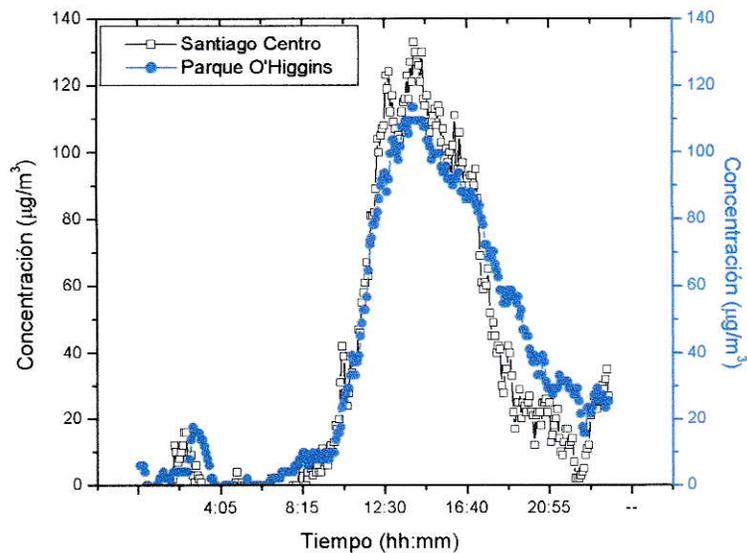


Figura 19: Perfil diario de ozono para el día 4 de noviembre del 2010.

3.2 Perfiles diarios de benceno y tolueno

En las siguientes figuras se muestran los perfiles diarios obtenidos para benceno y tolueno, sólo se muestran algunos perfiles para el período de estudio. En cada uno de ellos se señala la concentración máxima diaria y la hora en que ocurre ese máximo.

Se observa que el tolueno y benceno presentan máximos de concentración en horas de la mañana. El tolueno horas antes que el benceno en la mayoría de los días. Además éste muestra concentraciones mayores que benceno, sin embargo no llegan a valores cercanos a cero. En el anexo B se muestran los perfiles de benceno y tolueno para todo el período de estudio.

La concentración más alta de benceno, en el período estudiado, fue 17,24 ppbv, con un promedio de los máximos diarios de 11,99 ppbv. La concentración más alta para el

tolueno, para todo el período de muestreo fue 42,70 ppbv, con un promedio de los máximos diarios de 23,58 ppbv. (Ver tabla 4)

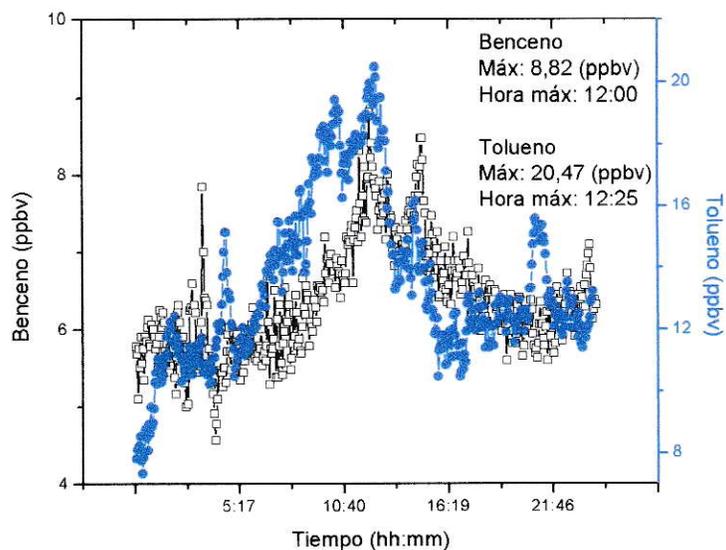


Figura 20: Perfil diario de benceno y tolueno para el día 3 de noviembre del 2010.

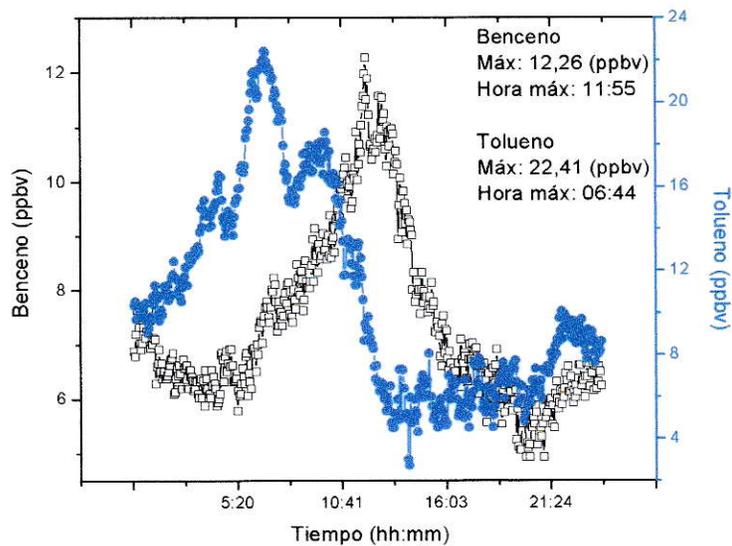


Figura 21: Perfil diario de benceno y tolueno para el día 30 de noviembre del 2010.

Tabla 4: Concentraciones máximas de benceno y tolueno para el período de estudio.

Fecha	Benceno		Tolueno	
	Concentración máx (ppbv)	Hora máx	Concentración máx (ppbv)	Hora máx
20/10/2010	9,73	12:04	22,94	7:06
21/10/2010	12,70	12:41	18,88	4:15
22/10/2010	8,92	7:44	25,73	7:47
23/10/2010	11,89	16:30	17,82	7:27
24/10/2010	13,58	11:42	25,46	2:07
25/10/2010	13,20	11:44	32,09	7:04
26/10/2010	12,29	11:13	25,96	6:56
27/10/2010	10,48	10:49	18,72	8:35
28/10/2010	9,79	3:12	20,05	9:08
29/10/2010	11,82	17:26	21,46	7:44
30/10/2010	14,26	13:03	29,17	23:58
31/10/2010	17,24	12:32	42,70	3:27
1/11/2010	15,58	12:26	19,86	0:05
2/11/2010	10,42	10:56	32,89	7:34
3/11/2010	8,82	12:00	20,47	6:38
4/11/2010	12,07	12:33	21,54	5:44
5/11/2010	14,05	12:16	26,36	4:44
6/11/2010	16,83	11:52	25,70	5:49
7/11/2010	9,92	21:42	22,52	21:42

8/11/2010	12,98	16:35	25,09	23:38
9/11/2010	14,17	13:32	23,34	2:21
10/11/2010	13,61	12:03	25,38	3:27
11/11/2010	11,48	14:01	28,91	6:50
12/11/2010	13,14	5:47	25,70	7:46
13/11/2010	11,70	11:16	23,60	7:03
14/11/2010	11,82	13:55	17,05	6:06
15/11/2010	13,14	11:45	21,38	5:26
16/11/2010	11,92	11:59	22,01	7:23
17/11/2010	10,17	11:35	21,14	9:42
18/11/2010	9,89	12:16	22,38	2:30
19/11/2010	11,23	11:13	21,06	7:10
20/11/2010	10,95	11:50	20,10	21:32
21/11/2010	9,45	10:36	20,47	5:08
22/11/2010	11,32	11:38	19,20	10:02
23/11/2010	11,32	11:30	25,86	8:27
24/11/2010	12,29	10:59	25,78	5:49
25/11/2010	12,07	11:36	24,85	5:34
26/11/2010	12,39	11:29	29,97	6:53
27/11/2010	11,61	11:35	15,86	4:57
28/11/2010	10,70	11:54	16,89	6:55
29/11/2010	10,51	11:30	21,64	7:23
30/11/2010	12,26	11:55	22,41	6:44

1/12/2010	8,82	9:15	21,16	6:50
2/12/2010	10,95	15:35	19,86	9:35
3/12/2010	9,51	10:35	19,47	7:20
4/12/2010	12,92	11:20	21,43	7:00
5/12/2010	12,51	11:05	22,89	6:20
6/12/2010	8,41	10:10	19,79	23:00
7/12/2010	10,98	2:05	18,62	17:50
8/12/2010	12,98	1:45	17,08	22:35
9/12/2010	10,45	1:25	18,06	21:10
Promedio	11,79		22,92	

A partir de los perfiles diarios de benceno y tolueno, se realizaron comparaciones entre ambos contaminantes. Se eligieron los puntos correspondientes a las pendientes positivas de los perfiles diarios de cada gas (subida), con tendencia a la linealidad. Se obtuvo así la razón de pendientes tolueno:benceno. La tabla 5 muestra los valores y el valor promedio obtenido.

Tabla 5: Razón Tolueno/Benceno para todo el período de estudio.

Fecha	Pendientes benceno	Pendientes tolueno	Tolueno:Benceno
20/10/2010	0,1717	0,8577	4,9953
22/10/2010	0,1192	0,2375	1,9924

24/10/2010	0,3467	0,7921	2,2847
25/10/2010	0,0616	0,2770	4,4968
26/10/2010	0,0956	0,4029	4,2144
27/10/2010	0,0620	0,2564	4,1355
29/10/2010	0,1309	0,3480	2,6585
2/11/2010	0,2153	0,9968	4,6298
3/11/2010	0,0200	0,0855	4,2750
4/11/2010	0,1220	0,6679	5,4746
19/11/2010	0,0786	0,1372	1,7455
29/11/2010	0,0780	0,3086	3,9564
30/11/2010	0,0536	0,2666	4,9739
1/12/2010	0,1018	0,2439	2,3959
2/12/2010	0,0558	0,1724	3,0896
3/12/2010	0,1064	0,5490	5,1598
4/12/2010	0,0701	0,2303	3,2853
6/12/2010	0,1726	0,4009	2,3227
Promedio			3,6715

3.3 Perfiles diarios de monóxido y dióxido de carbono

Las figuras 22 y 23 muestran los perfiles diarios del CO y CO₂ de algunos días del período de estudio. En cada uno de ellos se indica la concentración máxima y la hora en que ocurre ese máximo para cada gas.

Se observó que ambos gases presentan máximos de concentración a las mismas horas. Esto indica que provienen de las mismas fuentes. El perfil de CO₂ muestra que este contaminante no llega a concentraciones cercanas a cero, no así el CO, ya que el CO₂ se encuentra en una concentración background de 375 ppmv. En el anexo C se muestran todos los perfiles diarios de CO y CO₂ para todo el período de estudio.

La concentración más alta del CO fue 2,20 ppmv, con un promedio de los máximos diarios de 1,53 ppmv. La concentración más alta para el CO₂ fue 603,38 ppmv, con un promedio de los máximos diarios de 537,60 ppmv (Ver tabla 6).

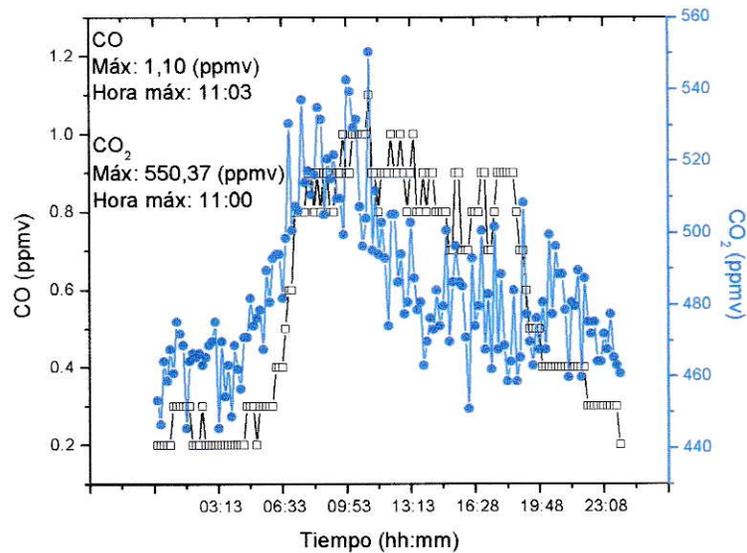


Figura 22: Perfil diario de CO y CO₂ para el día 20 de octubre del 2010.

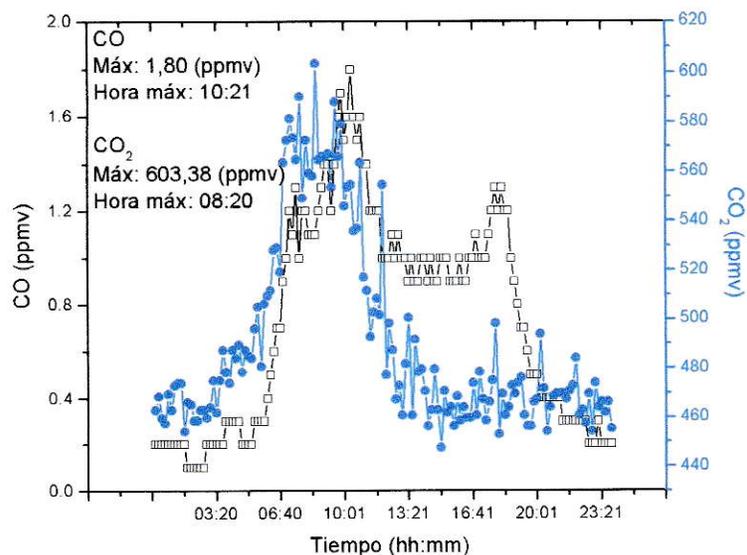


Figura 23: Perfil diario de CO y CO₂ para el día 25 de octubre del 2010.

Tabla 6: Concentraciones máximas de CO y CO₂ para el período de estudio.

Fecha	CO		CO ₂	
	Concentración máx (ppmv)	Hora máx	Concentración máx (ppmv)	Hora máx
20/10/2010	1,10	11:03	550,37	11:00
21/10/2010	1,30	11:38	577,98	12:50
22/10/2010	1,10	11:40	558,10	7:19
23/10/2010	0,80	13:40	515,02	10:49
24/10/2010	0,90	10:20	529,38	6:39
25/10/2010	1,80	10:21	603,38	8:20
26/10/2010	1,40	10:11	563,62	6:59

27/10/2010	1,00	10:51/18:11	545,95	9:19
28/10/2010	1,00	10:41	543,74	10:10
29/10/2010	1,00	8:21	537,11	11:10
30/10/2010	1,40	13:21	566,94	3:51
31/10/2010	1,90	3:40	593,44	3:40
1/11/2010	1,80	18:20	526,07	7:00
2/11/2010	2,00	7:50	586,82	7:40
3/11/2010	1,50	12:40	552,58	10:39
4/11/2010	1,40	18:15	566,94	12:40
5/11/2010	1,6	10:45/18:05	569,14	10:40
9/11/2010	1,30	17:56	564,73	12:59
10/11/2010	1,80	10:16	547,05	10:19
11/11/2010	1,60	18:06	531,59	9:50
12/11/2010	1,40	10:16/16:06	537,11	11:00
13/11/2010	1,50	18:06	510,61	4:30
14/11/2010	1,70	17:56	480,78	6:29
15/11/2010	1,50	11:26/16:06	543,74	10:40
16/11/2010	1,80	18:06	553,68	11:50
17/11/2010	1,40	12:56/13:56	513,92	8:29
18/11/2010	1,80	10:54	503,98	10:10
19/11/2010	1,10	09:44/10:44	532,70	11:50
20/11/2010	1,20	15:54	487,41	9:39
21/11/2010	1,20	12:04/15:14	489,62	6:29
22/11/2010	1,60	10:54	528,28	11:40

23/11/2010	2,10	17:44	520,55	9:30
24/11/2010	2,20	15:43/17:33	529,38	6:49
25/11/2010	2,20	17:53	512,82	9:30
26/11/2010	2,20	15:43	527,17	6:29
27/11/2010	1,80	11:43	475,26	4:30
28/11/2010	1,60	15:43	475,26	4:50
29/11/2010	1,80	15:43	524,96	7:20
30/11/2010	1,80	11:33/14:23	529,38	6:40
1/12/2010	1,90	18:19	513,92	6:20
5/12/2010	1,95	10:39	499,56	5:50
6/12/2010	1,98	9:59	487,41	9:48
8/12/2010	2,07	9:59	492,93	7:31
9/12/2010	2,05	10:49	520,55	8:11
Promedio	1,58		532,29	

En forma similar a lo aplicado en los perfiles de benceno y tolueno, se eligieron los puntos correspondientes a las pendientes positivas de los perfiles diarios de CO y CO₂, con tendencia a la linealidad. Se obtuvo la razón de pendientes como se muestra en la tabla 7, obteniendo un valor promedio de $0,014 \pm 0,007$.

Tabla 7: Razón CO:CO₂ para todo el período de estudio.

Fecha	Pendientes CO ₂	Pendientes CO	CO:CO ₂
20/10/2010	1,5790	0,0229	0,0145
21/10/2010	1,7544	0,0298	0,0170
22/10/2010	3,1554	0,0222	0,0070
23/10/2010	1,0013	0,0169	0,0169
25/10/2010	5,0417	0,0537	0,0107
26/10/2010	1,7717	0,0298	0,0168
27/10/2010	2,3934	0,0364	0,0152
31/10/2010	9,0808	0,1400	0,0154
1/11/2010	5,6032	0,0554	0,0099
2/11/2010	5,6032	0,0554	0,0099
3/11/2010	2,2579	0,0232	0,0103
10/11/2010	10,7286	0,0970	0,0090
12/11/2010	3,2431	0,0818	0,0252
22/11/2010	2,8048	0,0916	0,0327
1/12/2010	5,0111	0,0242	0,0048
5/12/2010	4,4593	0,0364	0,0082
Promedio			0,014 ± 0,007

3.4 Comparación de pendientes

Se compararon las pendientes (subida) entre: benceno y CO y entre tolueno y CO₂.

La razón promedio benceno:monóxido de carbono obtenida fue 0,002469 y la razón promedio tolueno:dióxido de carbono obtenida fue 0,000176, como se muestra en las tablas 8 y 9, respectivamente.

Tabla 8: Razón Benceno: CO para todo el período de estudio.

Fecha	Pendientes benceno	Pendientes CO	Benceno: CO
20/10/2010	0,067	23,223	2,868E-03
21/10/2010	0,063	30,373	2,087E-03
22/10/2010	0,093	34,066	2,733E-03
23/10/2010	0,054	16,229	3,309E-03
24/10/2010	0,132	76,191	1,729E-03
25/10/2010	0,130	46,591	2,786E-03
26/10/2010	0,086	31,166	2,756E-03
27/10/2010	0,153	40,931	3,738E-03
28/10/2010	0,193	103,571	1,865E-03

29/10/2010	0,065	35,277	1,843E-03
30/10/2010	0,212	51,765	4,092E-03
31/10/2010	0,180	52,647	3,417E-03
3/11/2010	0,054	30,052	1,810E-03
5/11/2010	0,090	39,629	2,271E-03
9/11/2010	0,084	29,023	2,891E-03
10/11/2010	0,114	65,614	1,739E-03
11/11/2010	0,138	31,029	4,431E-03
13/11/2010	0,082	20,648	3,976E-03
14/11/2010	0,167	84,615	1,969E-03
16/11/2010	0,128	49,181	2,603E-03
19/11/2010	0,074	53,835	1,378E-03
20/11/2010	0,113	40,661	2,784E-03
22/11/2010	0,080	59,340	1,348E-03
23/11/2010	0,080	43,090	1,857E-03
24/11/2010	0,080	30,850	2,593E-03
25/11/2010	0,080	41,720	1,918E-03

26/11/2010	0,130	46,260	2,810E-03
28/11/2010	0,100	80,390	1,244E-03
29/11/2010	0,080	43,380	1,844E-03
30/11/2010	0,090	48,600	1,852E-03
2/12/2010	0,090	39,800	2,261E-03
3/12/2010	0,060	46,300	1,296E-03
4/12/2010	0,090	49,510	1,818E-03
5/12/2010	0,210	72,680	2,889E-03
9/12/2010	0,140	38,740	3,614E-03
Promedio			2,469E-03

Tabla 9: Razón Tolueno: CO₂ para todo el período de estudio.

Fecha	Pendientes Tolueno	Pendientes CO2	Tolueno: CO2
22/10/2010	0,72	4508,99	1,60E-04
24/10/2010	1,65	10032,62	1,64E-04
25/10/2010	1,19	6924,80	1,72E-04
26/10/2010	0,84	5853,93	1,43E-04

27/10/2010	0,98	5798,67	1,69E-04
29/10/2010	0,46	2109,78	2,18E-04
30/10/2010	0,64	4196,80	1,52E-04
3/11/2010	0,25	2140,91	1,17E-04
11/11/2010	0,64	3784,66	1,69E-04
15/11/2010	0,62	2962,13	2,09E-04
23/11/2010	2,30	7920,57	2,90E-04
24/11/2010	0,35	2582,07	1,36E-04
27/11/2010	0,29	966,25	3,00E-04
28/11/2010	0,26	1421,42	1,83E-04
29/11/2010	0,45	4013,62	1,12E-04
30/11/2010	0,29	1893,69	1,53E-04
4/12/2010	0,48	2512,13	1,91E-04
5/12/2010	0,44	3486,29	1,26E-04
Promedio			1,76E-04

3.5 Obtención de principales fuentes de emisión

Con el objetivo de determinar las emisiones totales de benceno y tolueno e identificar sus fuentes, se utilizaron las toneladas/año del CO con el CO₂ obtenidas de inventario de emisiones (DICTUC, 2007) actualizado de cada tipo de fuente móvil, obteniéndose la razón dióxido de carbono:monóxido de carbono "teórica". Luego se compara este valor teórico con el obtenido en el estudio (0,014 ± 0,007).

En la tabla 10 se observan las fuentes emisoras que se encuentran en el rango obtenido.

Tabla 10: Principales fuentes de emisión.

Categoría	Subcategoría	CO (Ton/año)	CO ₂ (Ton/año)	CO/CO ₂
Vehículos de Alquiler	Vehículos de alquiler Cat. Tipo 1	2994,09	223036,81	0,013
Vehículos Comerciales	Vehículos comerciales Cat. Tipo 2	6345,88	325696,13	0,019
	Vehículos comerciales Diesel Sin Sello	318,43	30801,15	0,010
	Vehículos comerciales Diesel Tipo I Con Sello	1357,53	131310,16	0,010
	Vehículos escolares a Diesel Sin Sello	67,46	6525,67	0,010

	Vehículos escolares a Diesel Con Sello	287,61	27819,95	0,010
Camiones Livianos	Camiones Livianos Diesel Convencional	475,47	51438,45	0,009
Taxis Colectivos	Taxis Colectivos Catalíticos Tipo 1	2177,35	172837,21	0,013

De acuerdo a las razones benceno: monóxido de carbono y tolueno: dióxido de carbono y utilizando las concentraciones de CO y CO₂ del inventario de emisiones, se pueden estimar las emisiones de benceno y tolueno que emiten estas fuentes, durante el período de estudio (Ver tabla 11).

Tabla 11: Emisiones estimadas de benceno y tolueno de las principales fuentes de emisión del área estudiada.

Categoría	Subcategoría	Benceno (Ton/año)	Tolueno (Ton/año)
Vehículos de Alquiler	Vehículos de alquiler Cat. Tipo 1	7,39	39,25
Vehículos Comerciales	Vehículos comerciales Cat. Tipo 2	15,67	57,32
	Vehículos comerciales Diesel Sin Sello	0,79	5,42
	Vehículos comerciales Diesel Tipo I Con Sello	3,35	23,11

	Vehículos escolares a Diesel Sin Sello	0,17	1,15
	Vehículos escolares a Diesel Con Sello	0,71	4,90
Camiones Livianos	Camiones Livianos Diesel Convencional	1,17	9,05
Taxis Colectivos	Taxis Colectivos Catalíticos Tipo 1	5,38	30,42

A partir de las estimaciones de toneladas/año del benceno y tolueno, también se estimó (según el inventario de emisiones) que un 0,21% de los COV del centro de Santiago es benceno y un 1,02% de los COV es tolueno.

Además se determinó el porcentaje de CO y CO₂ que hay en el lugar de estudio en relación al total estimado para Santiago, encontrando un 7,02% de CO y un 13,21% de CO₂.

IV. DISCUSIÓN

4.1 Perfiles diarios de benceno y tolueno

De acuerdo a los perfiles diarios de tolueno y benceno, se observa que las emisiones de estos contaminantes siguen los patrones de variación diurna del tránsito vehicular, ya que se generan máximos pronunciados durante las horas punta de la mañana. Los mínimos diurnos se producen durante la tarde, debido principalmente a la mejora de los procesos de mezcla que ocurren en la atmósfera, las cuales compensan las emisiones del tránsito vehicular que aún continúan, aunque a tasas de emisión ligeramente más bajas que durante las horas de la mañana. Durante la noche, los procesos de transporte para el tolueno y el benceno se observan sin ambigüedades, ya que ningún proceso fotoquímico estaría presente durante la noche.

Estudios previos (CONAMA, 1996) muestran que variaciones diurnas de CO, un compuesto que es predominantemente emitido por el tránsito vehicular, exhibe dos máximos durante los períodos de invierno: uno en las horas de la mañana y otro durante las horas de la tarde. En su conjunto, el CO sigue los patrones de emisiones del tránsito vehicular en Santiago. En períodos de verano, los patrones de emisiones relacionadas a la circulación vehicular son muy parecidas (CONAMA, 1996), pero las concentraciones de CO exhiben un solo máximo durante las primeras horas de la mañana. El segundo máximo de la tarde no se observa, debido a la fuerte ventilación durante las horas de la tarde. Estas características (verano) coinciden con los perfiles de tolueno y benceno observados en este estudio, a pesar de realizarse en el período final de primavera (octubre-diciembre).

Un parámetro importante en las emisiones de estos contaminantes es la temperatura ambiente, ya que habría pérdida de hidrocarburos por evaporación desde el tanque de combustible. La temperatura es un factor que influenciará en las concentraciones de compuestos aromáticos en fase gaseosa sobre la gasolina (Wathne B., 1983). Por ejemplo, si la temperatura en el tanque de combustible se incrementa de 5 a 35°C, la concentración de benceno en fase gaseosa sobre la gasolina aumentará de 16 a 44 mg/L (calculado por los datos obtenidos por Vincent, 1977). Los compuestos aromáticos pueden presentarse en un 38% (v/v) y el benceno en un 1% (v/v), en las gasolinas que se expendan en la región Metropolitana (Anteproyecto PPDA, 2008).

El tolueno (en la mayoría de los días) presenta un máximo de concentración horas antes que el benceno, lo cual difiere de la teoría que dice que ambos gases debieran tener su máxima concentración en el mismo tiempo. Aún así, sus comportamientos podrían ser distintos puesto que el benceno está estrechamente relacionado con las fuentes móviles, las cuales están ligadas a los cambios de tránsito vehicular y presencia de viento. No así el tolueno, que aparte de estar dominado por las emisiones vehiculares, también se conoce que hay otras fuentes importantes como las aplicaciones de pintura, desengrasantes y disolventes; lo cual también explicaría, por qué, el tolueno se presenta en mayores concentraciones que el benceno en la tropósfera baja.

Otro motivo que explicaría este hecho, está relacionado con los tiempos de vida de estos contaminantes y a sus reacciones con el radical hidroxilo (ec /1/). Se conoce que ésta es la única vía de degradación significativa en la atmósfera para estos compuestos aromáticos (Rappenglück & Fabian, 1996).

El tiempo de vida de los compuestos atmosféricos, se puede estimar según ec /16/:

$$\tau = \frac{1}{k_{OH} * [\bullet OH]}$$

ec /16/

Donde:

τ = Tiempo de vida de un gas en la atmósfera

k_{OH} = Constante de velocidad con el radical hidroxilo

$[\bullet OH]$ = Concentración del radical hidroxilo

De acuerdo a un estudio de Elshorbany y col, 2009, en el centro de Santiago la concentración de $\bullet OH$ es $1,4 \cdot 10^7$ moléculas/cm³. El valor de k_{OH} de benceno es $1,23 \cdot 10^{-12}$ cm³*s⁻¹ y la k_{OH} de tolueno es $5,96 \cdot 10^{-12}$ cm³*s⁻¹. Por lo tanto, se pueden determinar los tiempos de vida de ambos gases. Obteniéndose que el benceno presenta un tiempo de vida de 16,13 horas y el tolueno 3,33 horas. Con estos datos se puede establecer que el tolueno al tener un menor tiempo de vida se consumiría antes que el benceno. El tolueno presenta máximos de concentración horas antes que el benceno, ya que éste último al no poseer un sustituyente en su anillo bencénico, demora más tiempo en reaccionar con el radical hidroxilo, lo que le permite permanecer mayor tiempo en la atmósfera.

Al comparar los valores de los promedios máximos encontrados de tolueno (23,58 ppbv) y benceno (11,99 ppbv), con un estudio de Oyola & Romero, 1992, quienes utilizaron el mismo equipo DOAS, informan que el tolueno se encontraba en concentraciones de 16,75 ppbv y el benceno 5,22 ppbv, en el año 1992. Los valores obtenidos en este trabajo son casi el doble de los que se midieron hace casi 20 años. Esto se debería al cambio en el parque automotriz y también al mayor número de

vehículos particulares y taxis (aumento del parque automotriz) desde la puesta en marcha del transantiago en el año 2007.

Según la razón tolueno:benceno, el tránsito vehicular puede ser identificado como la fuente principal de emisión que afecta al centro de Santiago. La razón tolueno:benceno toma en cuenta los diversos procesos relacionados con el tránsito vehicular, tales como la evaporación, el almacenamiento y escape (Rappenglück & Fabian, 1998). La razón tolueno: benceno determinada en este trabajo fue 3,7:1, lo que nos indicaría que los niveles de estos contaminantes se deben principalmente a pérdidas por evaporación, ya que se encuentra en el rango entre 2,7 – 4,0 (Volkswagen, 1998; Moussiopoulos, 1993).

4.2 Perfiles diarios de monóxido y dióxido de carbono

Según los perfiles diarios de CO y CO₂ obtenidos, se observa que el CO₂ presenta un comportamiento más irregular que el CO, ya que hay muchos saltos de concentración en sus mediciones diarias, esto se puede explicar debido a que el medidor de CO₂ es más sensible ante los cambios de corriente eléctrica que el de CO (problema de estabilización en el lugar).

Aún así, en la mayoría de los casos, ambos presentan sus máximos de concentración en los mismos períodos de tiempo (entre las 7 y 11 am), ya que provienen de las mismas fuentes de emisión.

Las horas de mayor concentración para el CO₂ son en la mañana, en cambio, para el CO son más variables, pudiendo ser en la mañana y/o en la tarde, ya que aumentan en condiciones de alto tránsito vehicular, sin embargo, como se explicó anteriormente, en

períodos de verano el máximo de la tarde no aparece debido a que existe una mayor ventilación que en los períodos de invierno. También se debe hacer notar que el CO_2 está presente en una concentración background de 375 ppmv, no así el CO que puede llegar a valores de concentración cero.

4.3 Comparación de pendientes

En el presente trabajo se compararon las pendientes de los perfiles, debido a la diferencia de horas en los máximos de concentración de benceno y tolueno, las cuales no se corresponden. Por lo que, de esta manera los cálculos serán más precisos para este estudio.

Por ejemplo, de acuerdo a la tabla 5, el día 29 de noviembre el benceno tiene una pendiente de subida de 0,078 y el tolueno de 0,309; por lo que la razón calculada fue 3,96.

4.4 Fuentes de emisión

Las fuentes de emisión para CO y CO_2 serían las mismas que para el benceno y tolueno, ya que existe buena correlación entre: benceno y monóxido de carbono, y tolueno y dióxido de carbono. Por ejemplo, la correlación entre benceno y CO para el 21 de noviembre (Figura 24) muestra un $R=0,9488$ con un $p < 0,0001$; lo mismo ocurre el 30 de octubre para la correlación entre tolueno y CO_2 (Figura 25), donde se obtuvo un $R=0,9157$ y un $p < 0,0001$. Con estos datos se puede concluir que tendrían la misma fuente emisora.

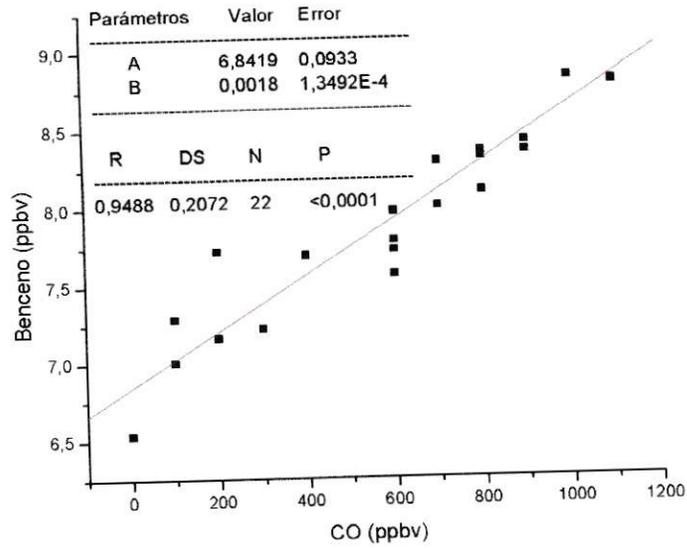


Figura 24: Correlación benceno/monóxido de carbono para el día 21 de noviembre del 2010.

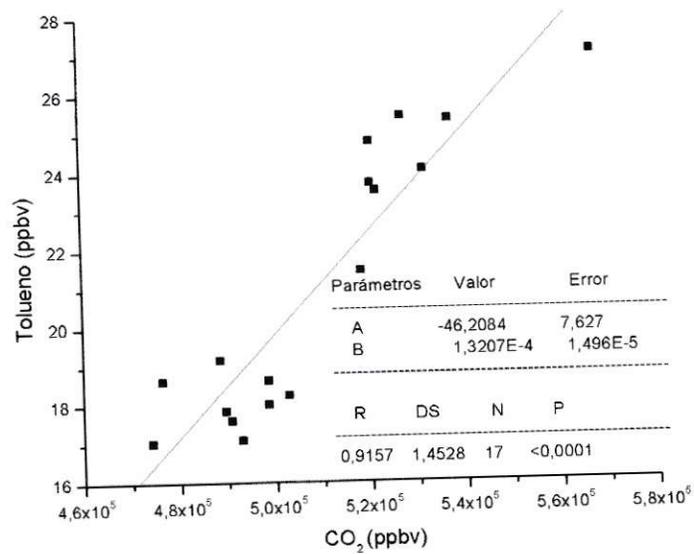


Figura 25: Correlación tolueno/dióxido de carbono para el día 30 de octubre del 2010.

Las fuentes de emisión presentes en las calles del centro (entre Moneda con Ahumada y Catedral con Teatinos) son vehículos comerciales, camiones medianos (para transportar la mercancía) y taxis. No así buses licitados, puesto que las vías principales de tránsito de buses son las calles Bandera y Teatinos. Para buses licitados, la razón CO/CO₂ sería menor a 0,004 (DICTUC, 2007).

En relación a las emisiones de CO y CO₂ mostradas en la tabla 10 y las emisiones estimadas de benceno y tolueno mostradas en la tabla 11. Se determinó que los vehículos comerciales catalíticos tipo 2, que corresponden a los vehículos livianos de pasajeros o carga liviana, privados o comerciales y que funcionan con combustible gasolina, principalmente del tipo jeep, camioneta o furgón y cumplen con la normativa EPA 94 federal o la Euro III, son los que emiten mayormente estos contaminantes en el centro (Ver tabla 11). Además, según DICTUC, 2007, este tipo de vehículo es el que presenta un mayor parque automotriz en relación a las otras fuentes nombradas en la tabla 11.

Las cantidades emitidas a la atmósfera por estos vehículos representan un bajo porcentaje para benceno y tolueno. Se emitiría como máximo en un 1%, en el área estudiada.

Sin embargo, hay que hacer notar que estas mediciones fueron realizadas en altura (a mas de 55 metros), por lo que se considera que hay una dilución vertical de los contaminantes, lo que indica que en superficie hay mayores concentraciones de estos contaminantes, por la cercanía de la fuente, en relación a los que hay en altura.

V. CONCLUSIONES

1. Se confirma la hipótesis, benceno, tolueno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, provienen de las mismas fuentes móviles de emisión primaria.
2. Los perfiles diarios de benceno y tolueno muestran diferencias en sus máximos de concentración, lo que se explica por la diferencia en sus tiempos de vida en la atmósfera.
3. Las horas de mayor concentración de todos los contaminantes medidos son en la mañana, lo que se observa en un solo máximo de concentración en sus perfiles, el cual corresponde al tráfico diurno.
4. Las fuentes de emisión existentes en el lugar de estudio son: vehículos de alquiler, comerciales, taxis colectivos y camiones livianos, siendo los vehículos comerciales catalíticos tipo 2 los mayores emisores de estos contaminantes.
5. Según la razón tolueno: benceno, los niveles de estos contaminantes se deben a las pérdidas por evaporación de los tanques de combustible.
6. Los porcentaje en los que se encuentran el benceno y el tolueno en relación a los COV totales en el centro de Santiago, son muy bajos como para considerarlos importantes.

VI. REFERENCIAS

Anteproyecto de revisión, reformulación y actualización del plan de prevención y de descontaminación atmosférica para la Región Metropolitana (PPDA), 2008.

CONAMA (Comisión Nacional del Medio Ambiente Región Metropolitana), 1996. Mejoramiento de la información requerida para el control de la contaminación atmosférica de la Región Metropolitana.

CONAMA (2004). Evolución de la calidad del aire en Santiago. 1997-2004.

Derwent G., Jenkin M., Saunders S. y Pilling M. (1998). Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*. 32: 2429- 2441.

DICTUC (Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Pontificia Universidad Católica de Chile), 2007. Actualización del Inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos en la región metropolitana, Escenario 2010.

Elshorbany Y.F., Kleffmann J., Kurtenbach R., Lissi E., Rubio M., Villena G., Gramsh E., Rickard A.R., Pilling M.J. y Wiesen P. (2009) Seasonal dependence of the oxidation capacity of the city of Santiago de Chile. *Atmospheric Environment*. 44: 5383–5394.

Morales R. 2007. "Contaminación atmosférica urbana. Episodios Críticos de Contaminación Ambiental de la ciudad de Santiago", Editorial Universitaria.

Moussiopoulos N., Oehler W. y Zellner K. (1993). *Kraftfahrzeugemission und Ozonbildung*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg.

Oyola P. y Romero R. (1992). Monitoreo y evaluación de la contaminación atmosférica en la Región Metropolitana de Santiago, Chile. Agencia Sueca para la cooperación internacional económica y técnica- BITS.

Rappenglück B. y Fabian P. (1996). Photochemical campaign in Santiago. Measurements of VOC and PAN in Santiago. Reporte Final.

Rappenglück B. y Fabian P. (1998). An analysis of simultaneous online GC measurements of BTEX aromatics at three selected sites in the greater Munich area. *Journal of Applied Meteorology*. 38: 1448-1462.

Rappenglück B., Oyola P., Olaeta I. y Fabian P. (2000). The evolution of photochemical smog in the metropolitana area of Santiago de Chile. *Journal of Applied Meteorology*. 39: 275- 290.

Rappenglück B., Schmitz R., Bauerfeind M., Cereceda-Balic F., von Baer D., Jorquera H., Silva Y. y Oyola P. (2005). An urban photochemistry study in Santiago de Chile. *Atmospheric Environment*. 39: 2913- 2931.

Rubio M., Fuenzalida I., Salinas E., Lissi E., Kurtenbach R. y Wiesen P. (2010). Carbon monoxide and carbon dioxide concentrations in Santiago de Chile associated with traffic emissions. *Environ Monit Assess*. 162: 209-217.

Plan de prevención y descontaminación atmosférica de la Región Metropolitana (PPDA 1997).

Plan de prevención y descontaminación atmosférica de Santiago (PPDA 2008). Revisa, reformula y actualiza

Platt J. and Stutz J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications*, Editorial Springer.

Universidad de Valparaíso (2008). TOXICOLOGIA DE LOS COMPUESTOS ORGANICO VOLATILES (COV).

Vincent E. J. (1977) Calculation of benzene emissions from gasolina refueling of vehicles. Wash. D. C. U. S. EPA. Office of air planning and standards, emission standards and engineering division.

Volkswagen AG (1998). Nicht limitierte Automobil- Abgaskomponenten.

Wathne B. (1983). Measurements of benzene, toluene and xylenes in urban air. *Atmospheric Environment*. 17: 1713-1722.

Páginas web:

<http://www.gasdetection.com/TECH/general.html> (20/04/2011)

http://www.mma.es/secciones/calidad_contaminacion/atmosfera/emisiones/compuestos_organicos_volatiles.htm (05/05/2011)

<http://www.opsis.se/T%C3%A9cnicas/T%C3%A9cnicaUVDOAS/tabid/661/Default.aspx> (20/04/2011)

http://www.pewatron.com/nc/en/products-solutions/sensors/physical-sensors/gas-sensors/?sword_list%5B0%5D=carbondio (20/04/2011)

VII. ANEXOS

ANEXO A:
VALIDACIÓN DEL DOAS
PERFILES DIARIOS DE OZONO

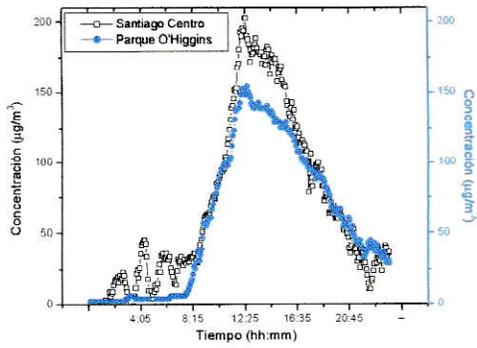


Figura A1: Perfil diario de ozono (01/11/2010)

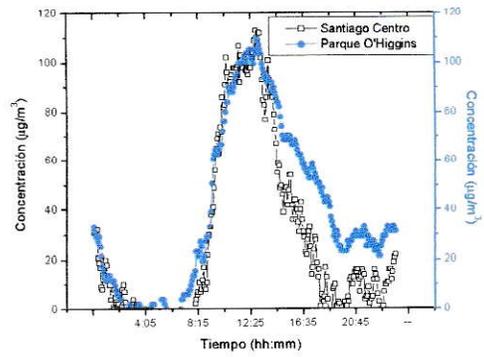


Figura A2: Perfil diario de ozono (02/11/2010)

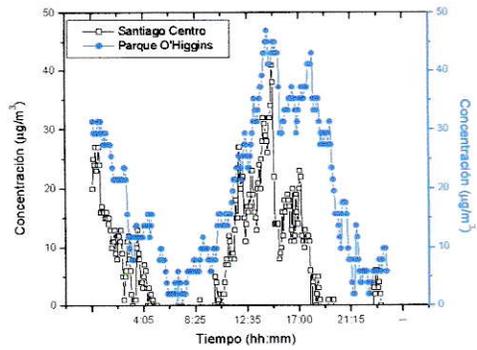


Figura A3: Perfil diario de ozono (03/11/2010)

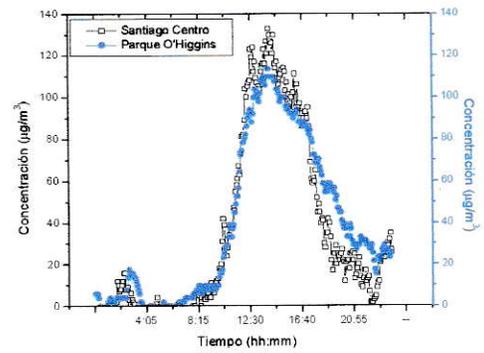


Figura A4: Perfil diario de ozono (04/11/2010)

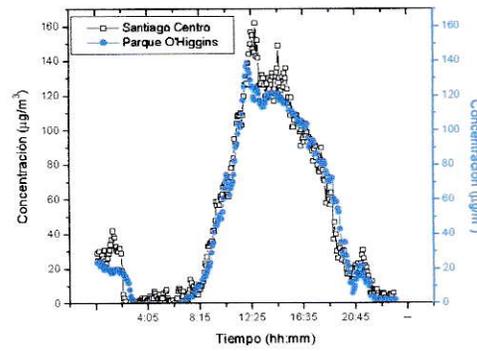


Figura A5: Perfil diario de ozono (05/11/2010)

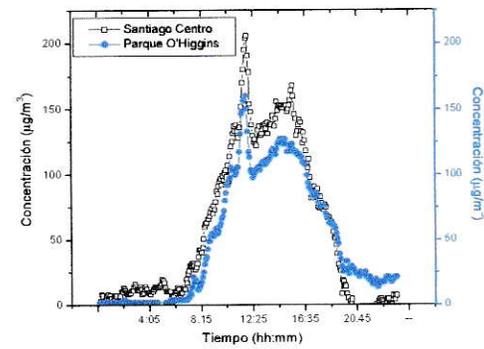


Figura A6: Perfil diario de ozono (06/11/2010)

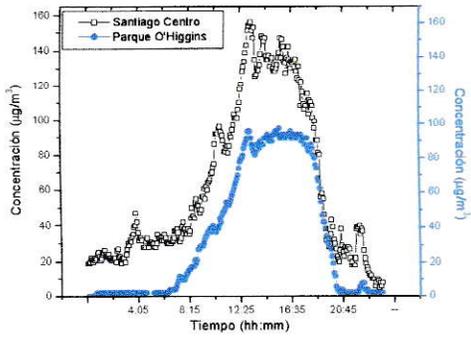


Figura A7: Perfil diario de ozono (09/11/2010)

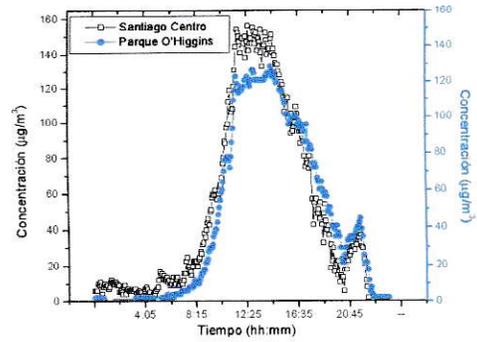


Figura A8: Perfil diario de ozono (10/11/2010)

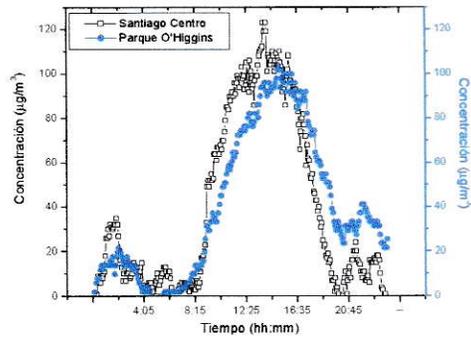


Figura A9: Perfil diario de ozono (11/11/2010)

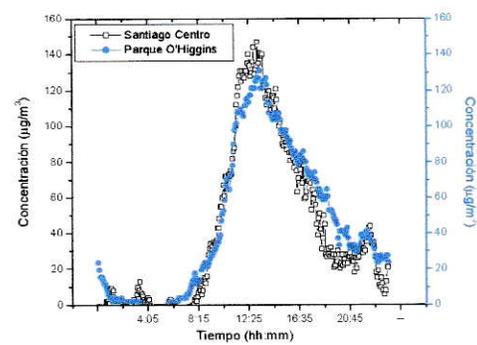


Figura A10: Perfil diario de ozono (12/11/2010)

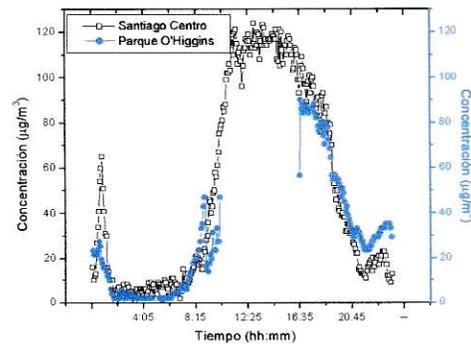


Figura A11: Perfil diario de ozono (13/11/2010)

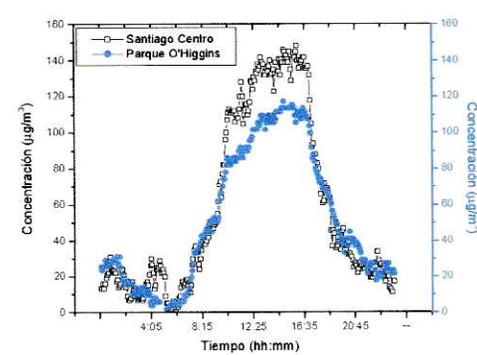


Figura A12: Perfil diario de ozono (14/11/2010)

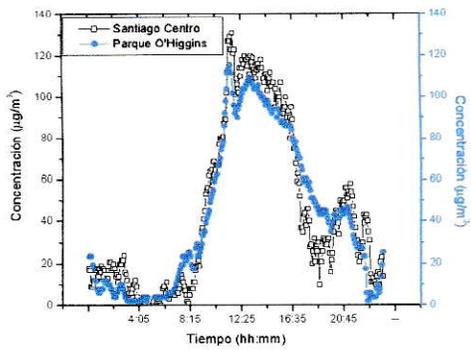


Figura A13: Perfil diario de ozono (15/11/2010)

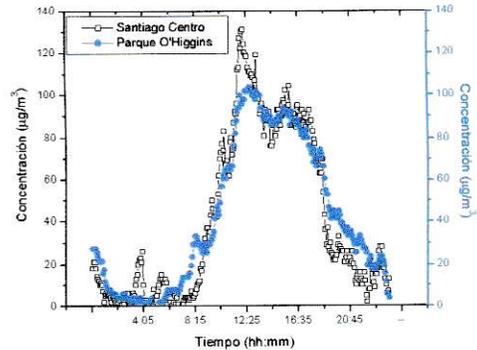


Figura A14: Perfil diario de ozono (16/11/2010)

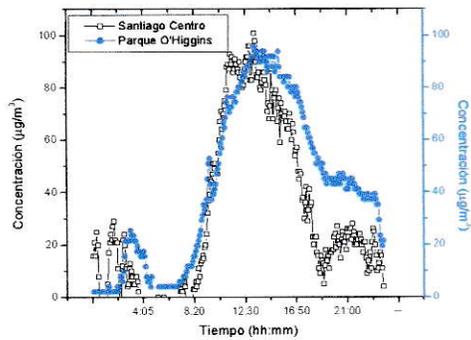


Figura A15: Perfil diario de ozono (17/11/2010)

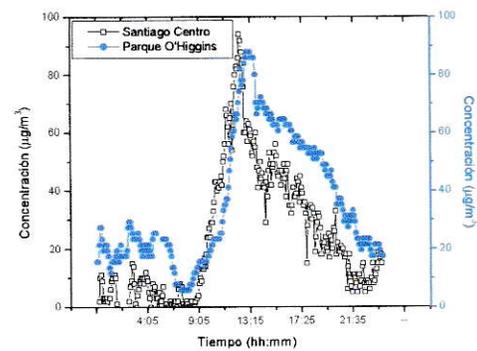


Figura A16: Perfil diario de ozono (18/11/2010)

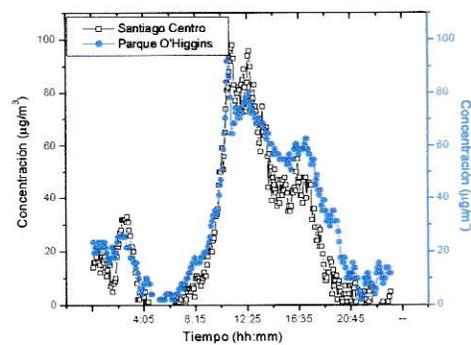


Figura A17: Perfil diario de ozono (19/11/2010)

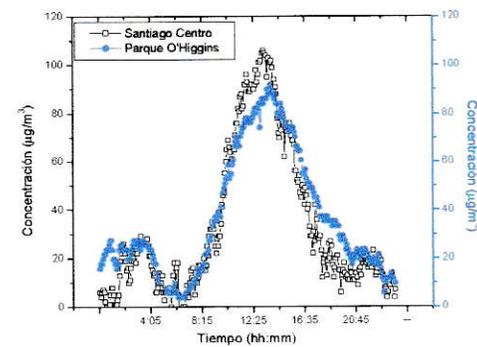


Figura A18: Perfil diario de ozono (20/11/2010)

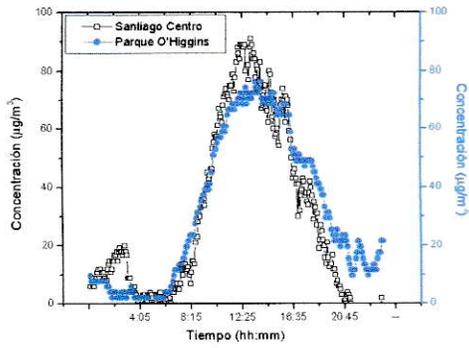


Figura A19: Perfil diario de ozono (21/11/2010)

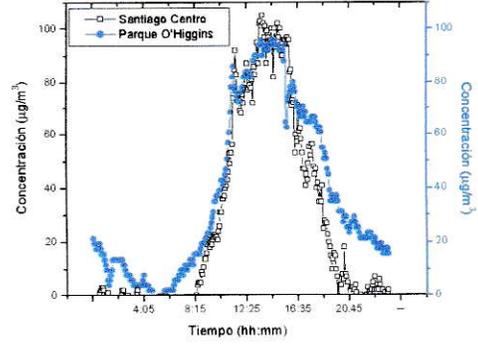


Figura A20: Perfil diario de ozono (22/11/2010)

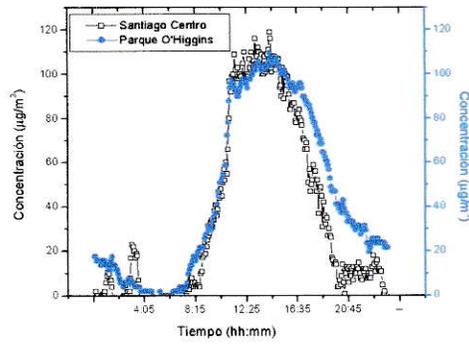


Figura A21: Perfil diario de ozono (23/11/2010)

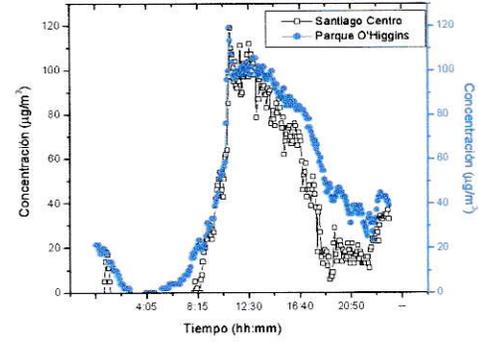


Figura A22: Perfil diario de ozono (24/11/2010)

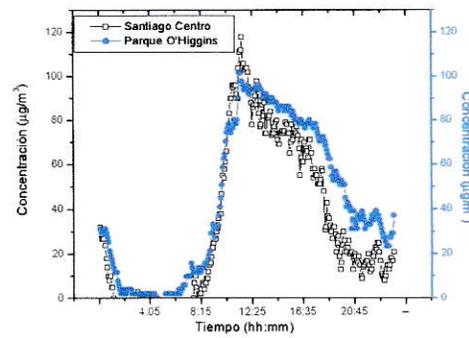


Figura A23: Perfil diario de ozono (25/11/2010)

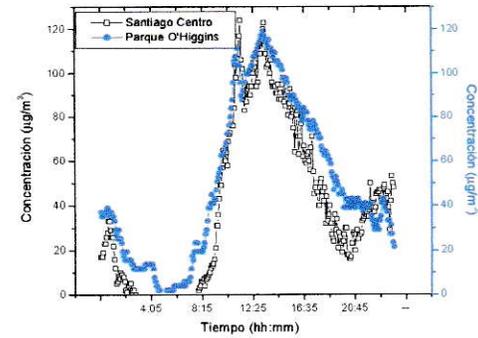


Figura A24: Perfil diario de ozono (26/11/2010)

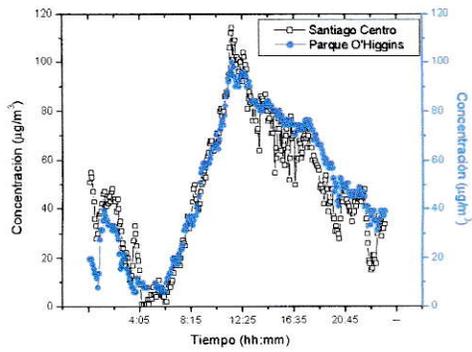


Figura A25: Perfil diario de ozono (27/11/2010)

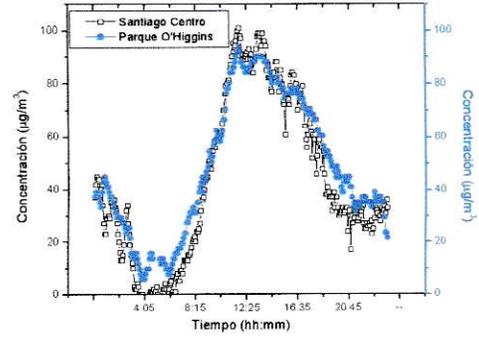


Figura A26: Perfil diario de ozono (28/11/2010)

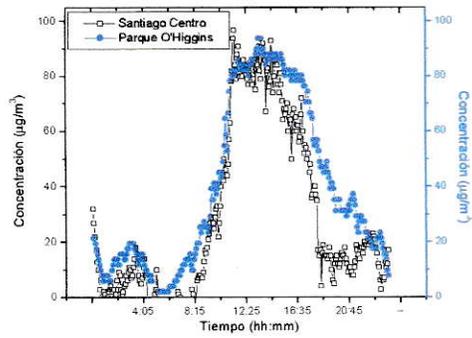


Figura A27: Perfil diario de ozono (29/11/2010)

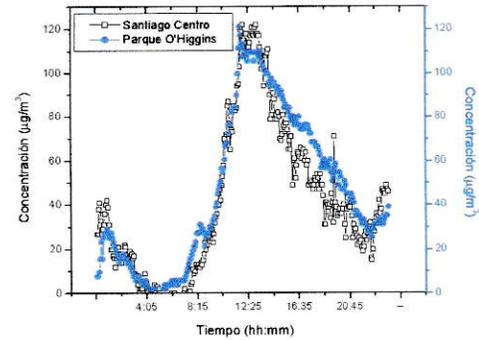


Figura A28: Perfil diario de ozono (30/11/2010)

ANEXO B:
PERFILES DIARIOS DE
BENCENO Y TOLUENO

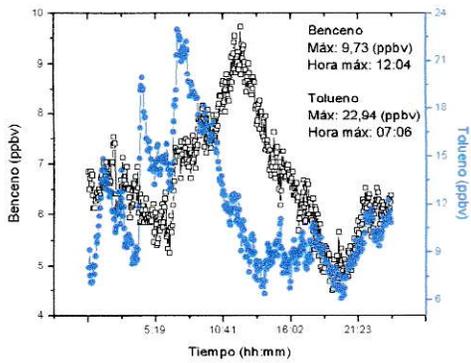


Figura B1: Perfil diario de benceno y tolueno (20/10/2010)

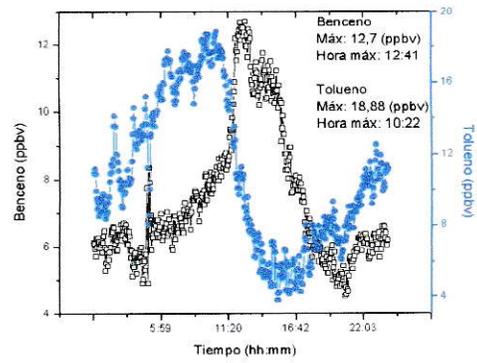


Figura B2: Perfil diario de benceno y tolueno (21/10/2010)

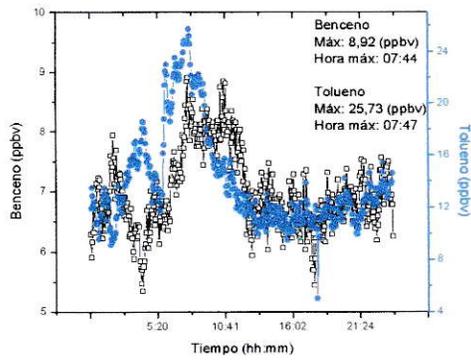


Figura B3: Perfil diario de benceno y tolueno (22/10/2010)

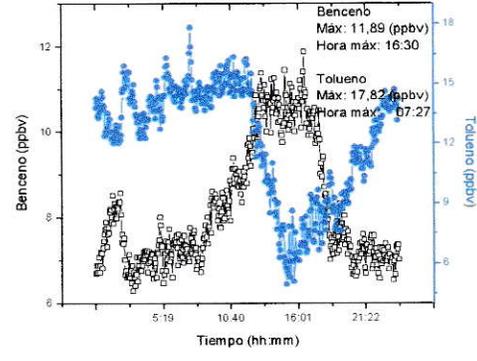


Figura B4: Perfil diario de benceno y tolueno (23/10/2010)

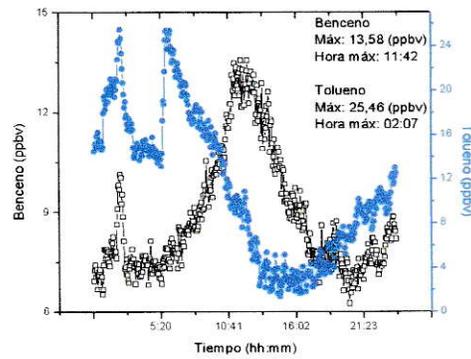


Figura B5: Perfil diario de benceno y tolueno (24/10/2010)

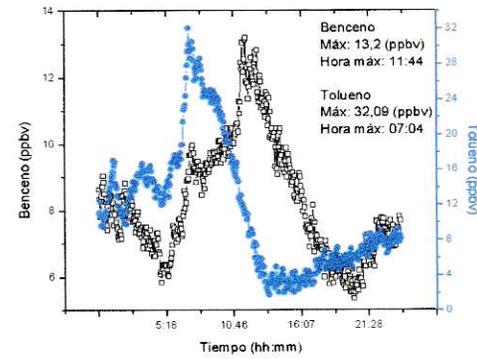


Figura B6: Perfil diario de benceno y tolueno (25/10/2010)

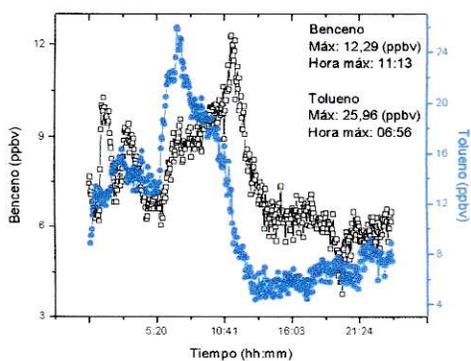


Figura B7: Perfil diario de benceno y tolueno (26/10/2010)

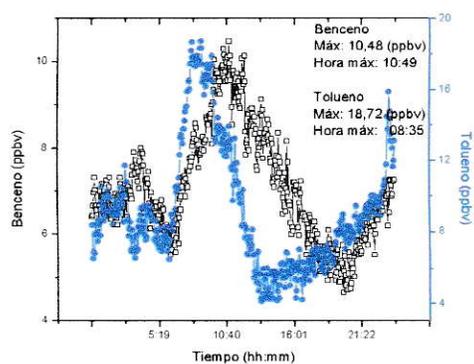


Figura B8: Perfil diario de benceno y tolueno (27/10/2010)

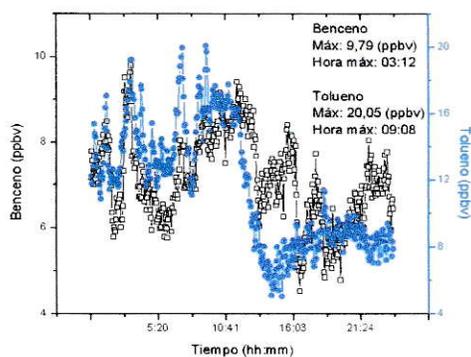


Figura B9: Perfil diario de benceno y tolueno (28/10/2010)

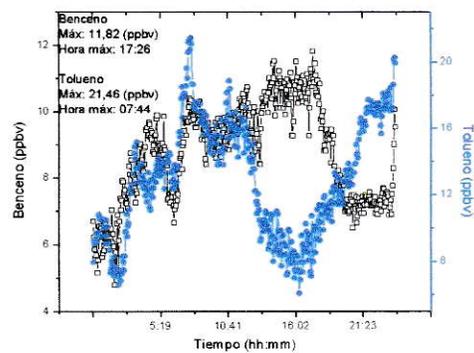


Figura B10: Perfil diario de benceno y tolueno (29/10/2010)

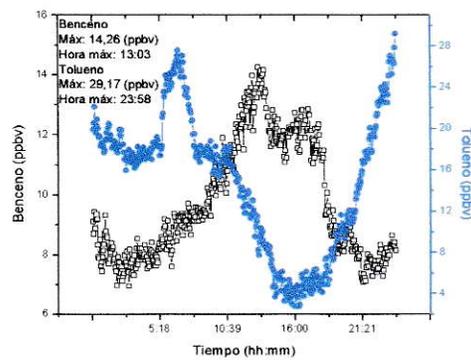


Figura B11: Perfil diario de benceno y tolueno (30/10/2010)

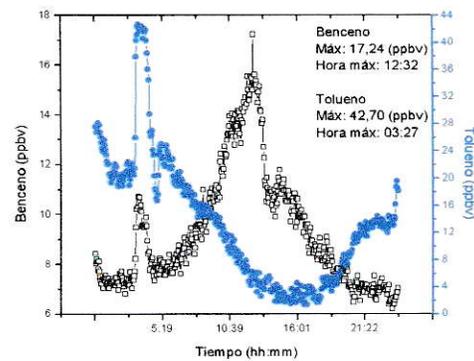


Figura B12: Perfil diario de benceno y tolueno (31/10/2010)

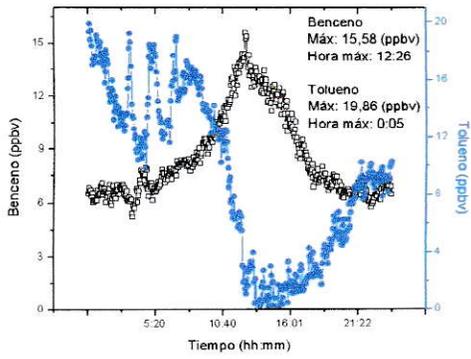


Figura B13: Perfil diario de benceno y tolueno (01/11/2010)

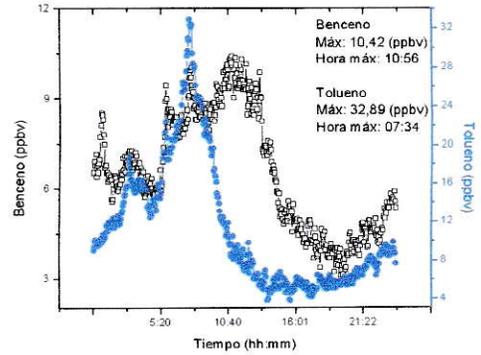


Figura B14: Perfil diario de benceno y tolueno (02/11/2010)

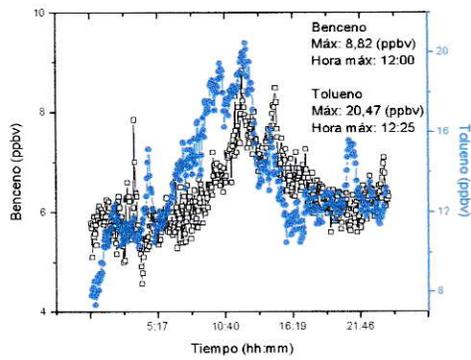


Figura B15: Perfil diario de benceno y tolueno (03/11/2010)

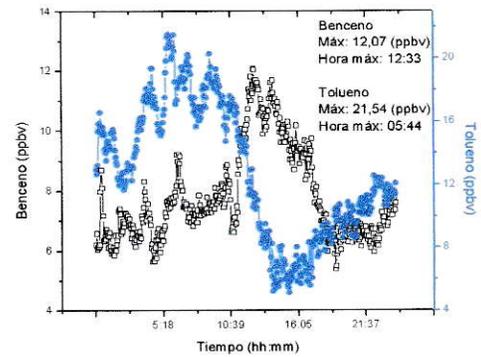


Figura B16: Perfil diario de benceno y tolueno (04/11/2010)

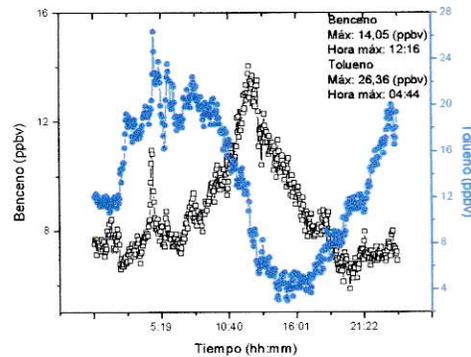


Figura B17: Perfil diario de benceno y tolueno (05/11/2010)

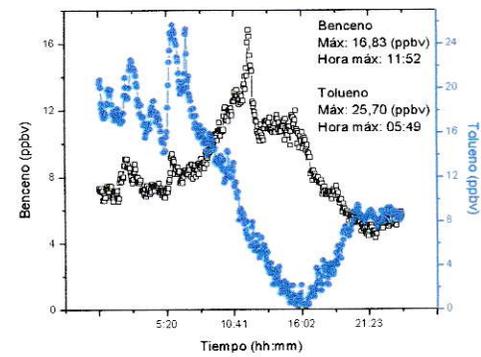


Figura B18: Perfil diario de benceno y tolueno (06/11/2010)

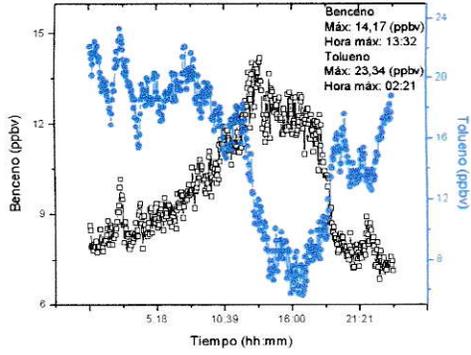


Figura B19: Perfil diario de benceno y tolueno (09/11/2010)

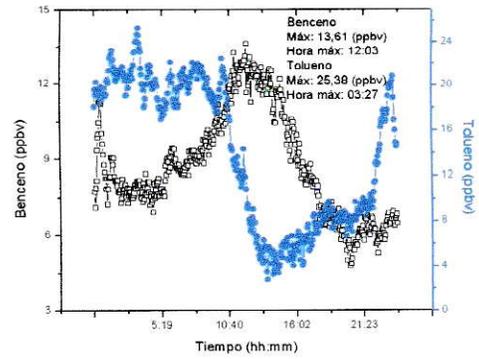


Figura B20: Perfil diario de benceno y tolueno(10/11/2010)

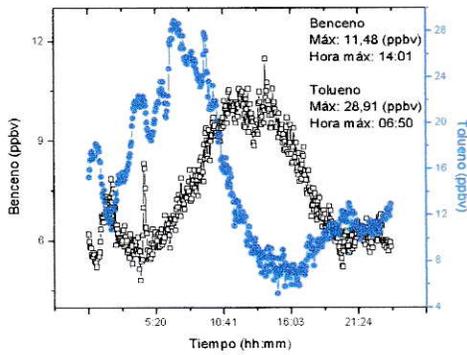


Figura B21: Perfil diario de benceno y tolueno (11/11/2010)

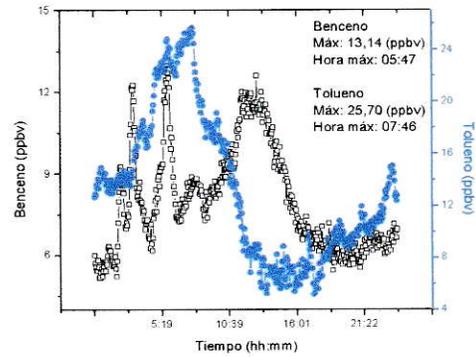


Figura B22: Perfil diario de benceno y tolueno (12/11/2010)

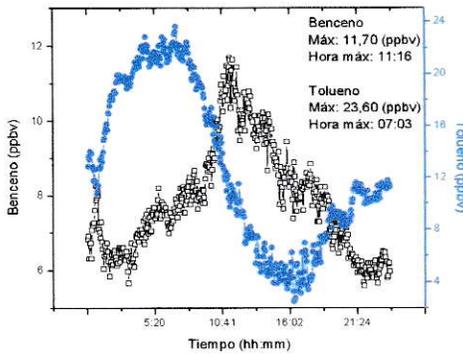


Figura B23: Perfil diario de benceno y tolueno (13/11/2010)

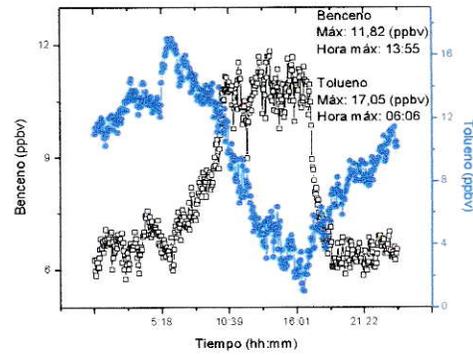


Figura B24: Perfil diario de benceno y tolueno (14/11/2010)

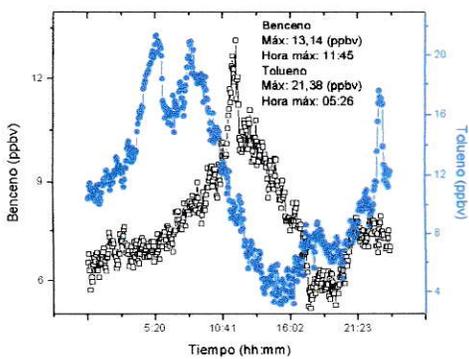


Figura B25: Perfil diario de benceno y tolueno (15/11/2010)

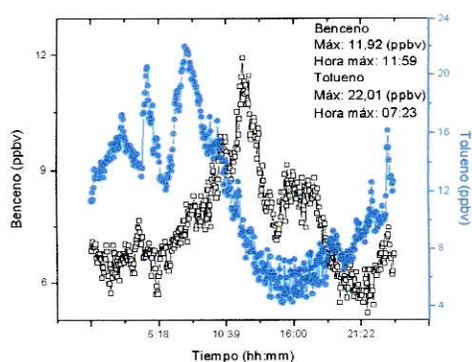


Figura B26: Perfil diario de benceno y tolueno(16/11/2020)

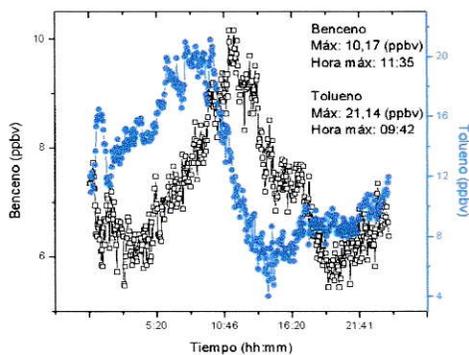


Figura B27: Perfil diario de benceno y tolueno (17/11/2010)

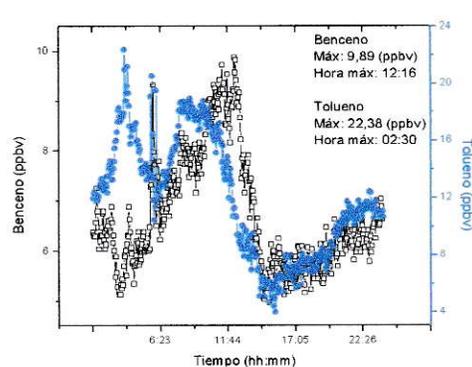


Figura B28: Perfil diario de benceno y tolueno(18/11/2010)

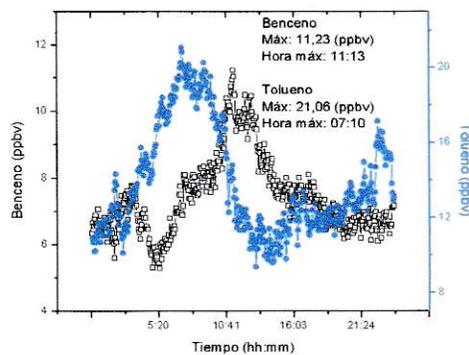


Figura B29: Perfil diario de benceno y tolueno (19/11/2010)

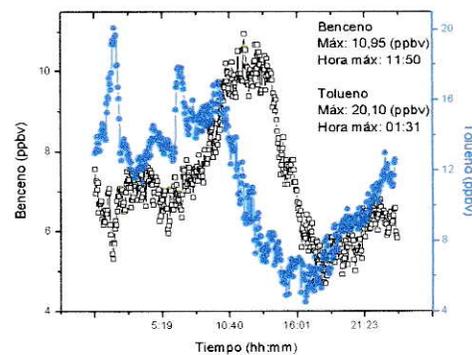


Figura B30: Perfil diario de benceno y tolueno (20/11/2010)

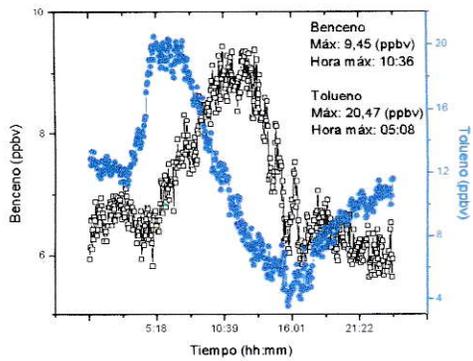


Figura B31: Perfil diario de benceno y tolueno (21/11/2010)

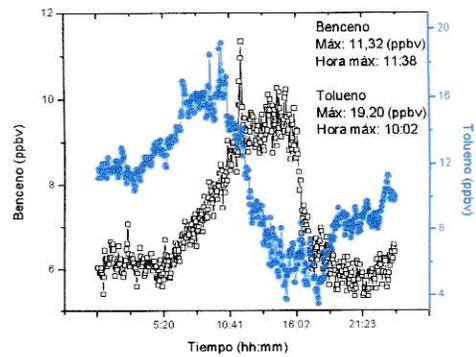


Figura B32: Perfil diario de benceno y tolueno (22/11/2010)

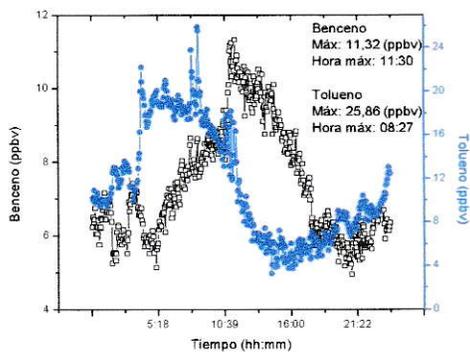


Figura B33: Perfil diario de benceno y tolueno (23/11/2010)

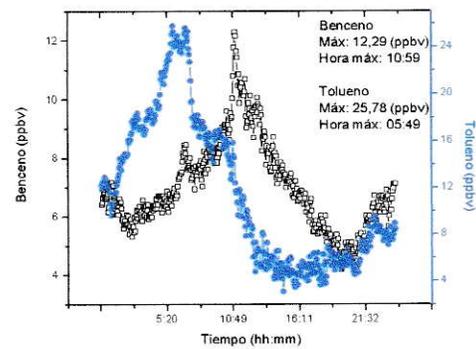


Figura B34: Perfil diario de benceno y tolueno (24/11/2010)

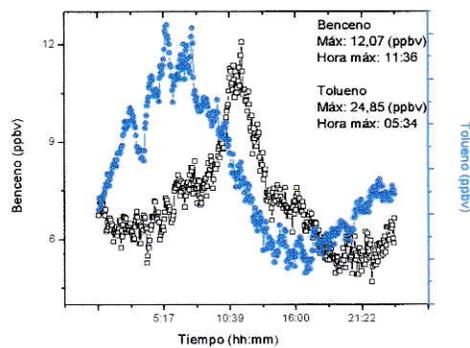


Figura B35: Perfil diario de benceno y tolueno (25/11/2010)

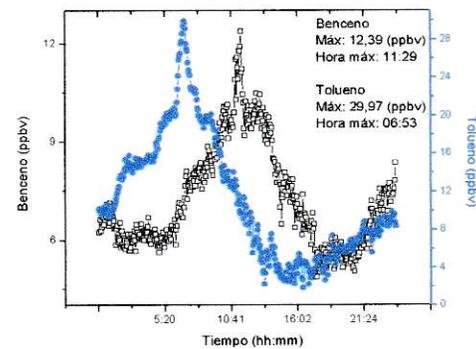


Figura B36: Perfil diario de benceno y tolueno (26/11/2010)

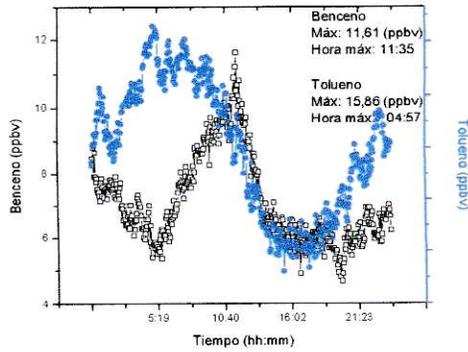


Figura B37: Perfil diario de benceno y tolueno (27/11/2010)

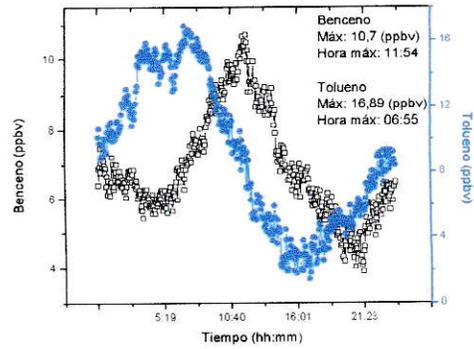


Figura B38: Perfil diario de benceno y tolueno (28/11/2010)

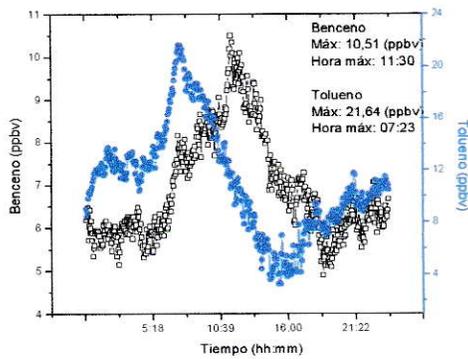


Figura B39: Perfil diario de benceno y tolueno (29/11/2010)

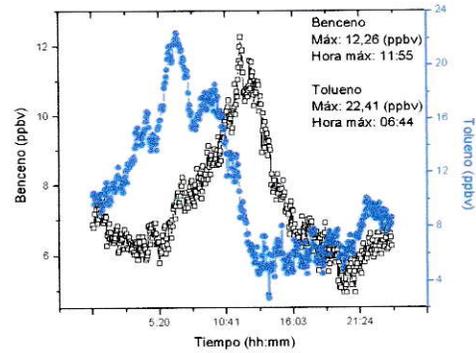


Figura B40: Perfil diario de benceno y tolueno (30/11/2010)

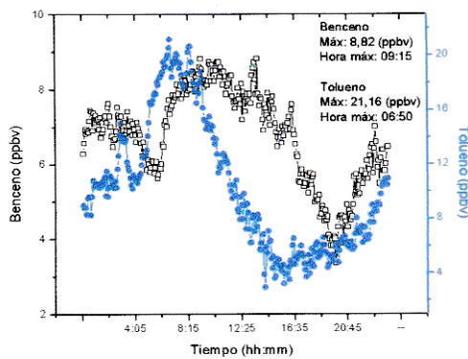


Figura B41: Perfil diario de benceno y tolueno (01/12/2010)

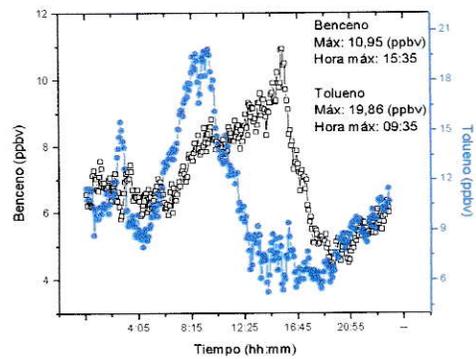


Figura B42: Perfil diario de benceno y tolueno (02/12/2010)

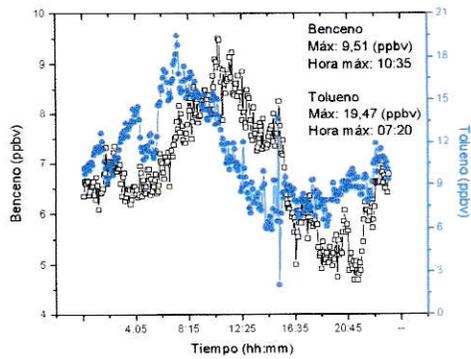


Figura B43: Perfil diario de benceno y tolueno (03/12/2010)

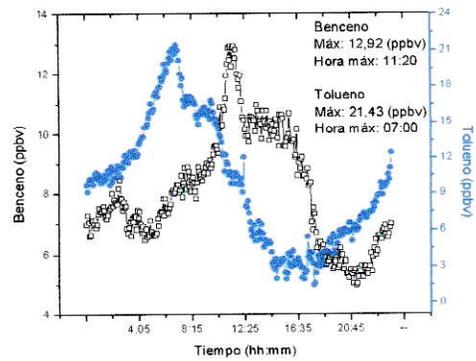


Figura B44: Perfil diario de benceno y tolueno (04/12/2010)

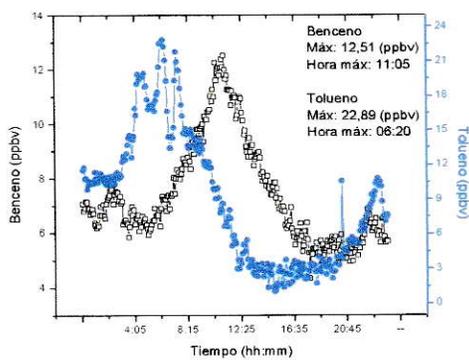


Figura B45: Perfil diario de benceno y tolueno (05/12/2010)

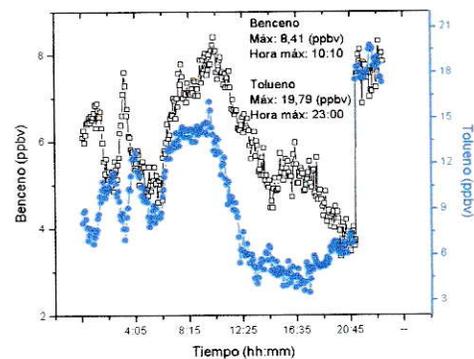


Figura B46: Perfil diario de benceno y tolueno (06/12/2010)

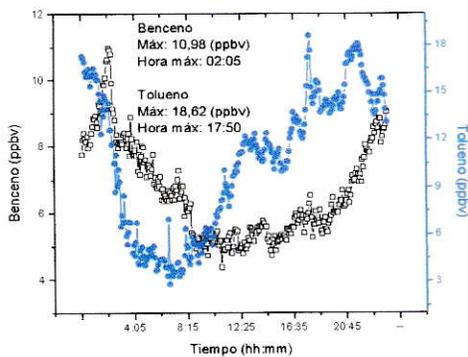


Figura B47: Perfil diario de benceno y tolueno (07/12/2010)

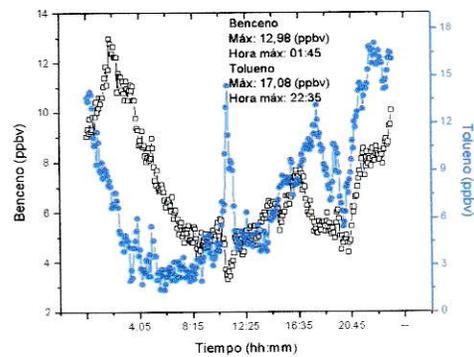


Figura B48: Perfil diario de benceno y tolueno (08/12/2010)

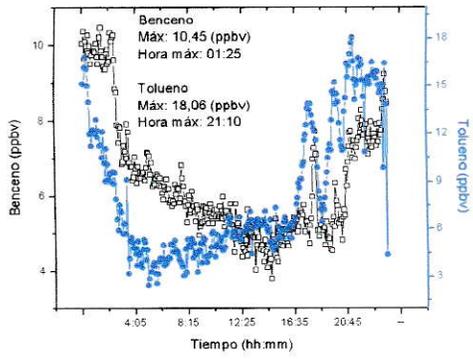


Figura B49: Perfil diario de benceno y tolueno (09/12/2010)

**ANEXO C:
PERFILES DIARIOS DE MONÓXIDO
Y DIÓXIDO DE CARBONO**

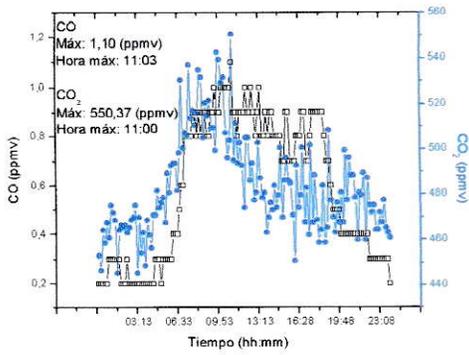


Figura C1: Perfil diario de CO y CO₂ (20/10/2010)

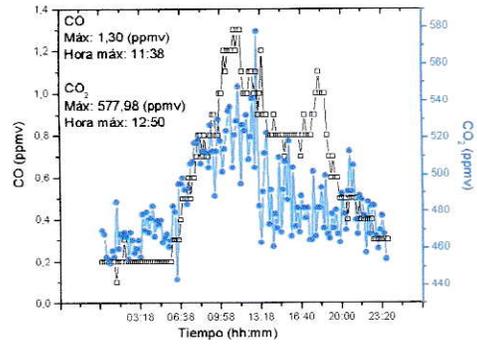


Figura C2: Perfil diario de CO y CO₂ (21/10/2010)

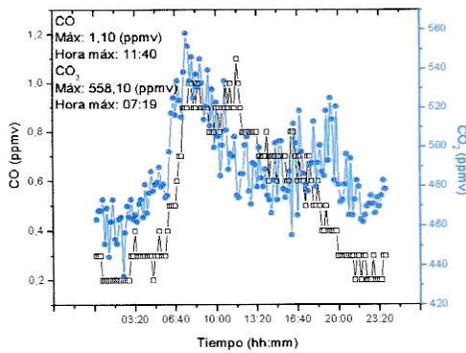


Figura C3: Perfil diario de CO y CO₂ (22/10/2010)

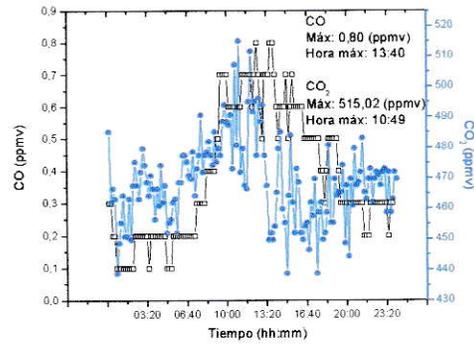


Figura C4: Perfil diario de CO y CO₂ (23/10/2010)

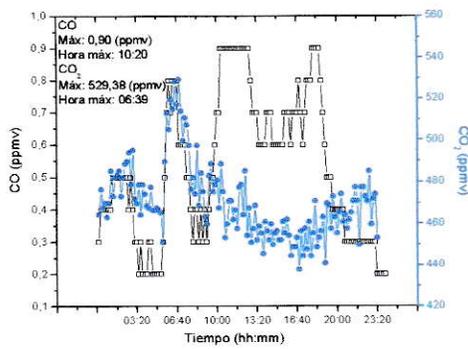


Figura C5: Perfil diario de CO y CO₂ (24/10/2010)

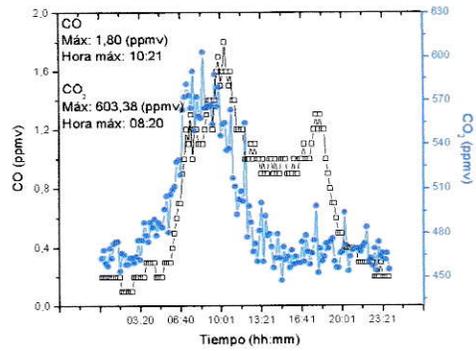


Figura C6: Perfil diario de CO y CO₂ (25/10/2010)

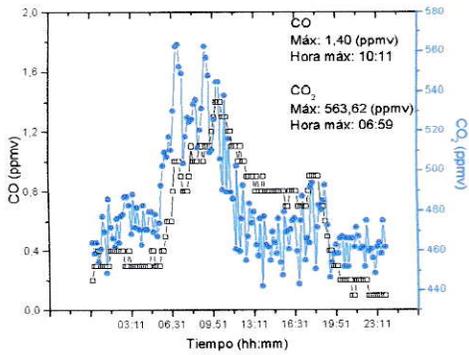


Figura C7: Perfil diario de CO y CO₂ (26/10/2010)

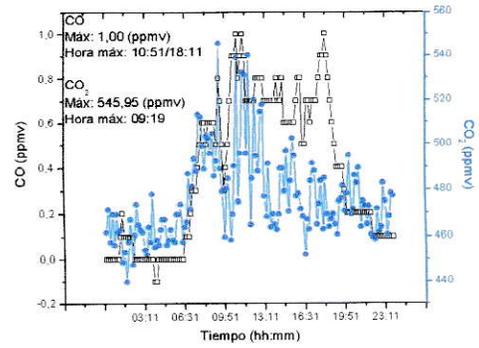


Figura C8: Perfil diario de CO y CO₂ (27/10/2010)

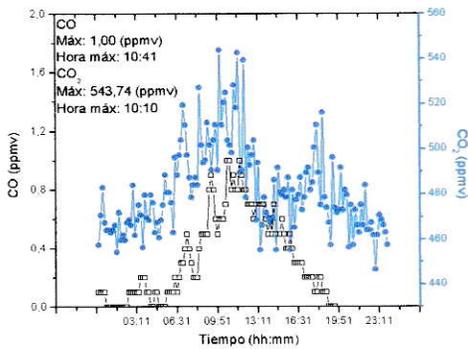


Figura C9: Perfil diario de CO y CO₂ (28/10/2010)

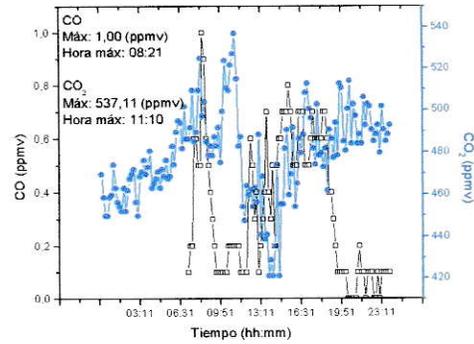


Figura C10: Perfil diario de CO y CO₂ (29/10/2010)

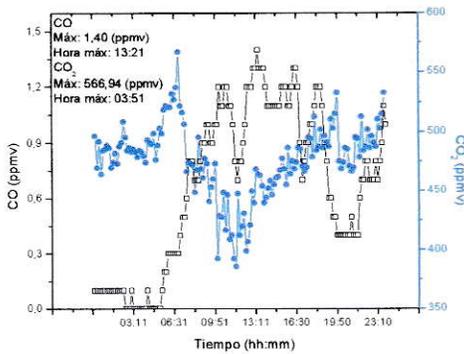


Figura C11: Perfil diario de CO y CO₂ (30/10/2010)

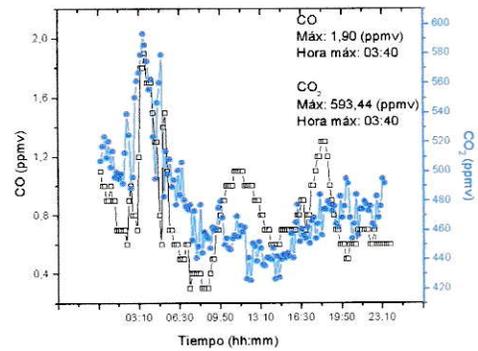


Figura C12: Perfil diario de CO y CO₂ (31/10/2010)

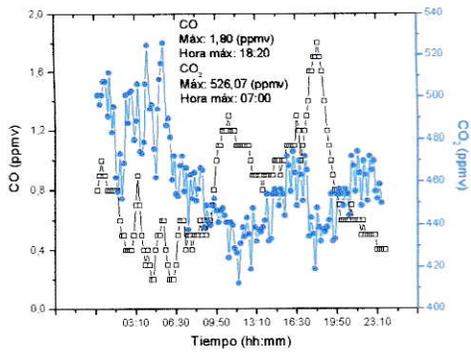


Figura C13: Perfil diario de CO y CO₂ (01/11/2010)

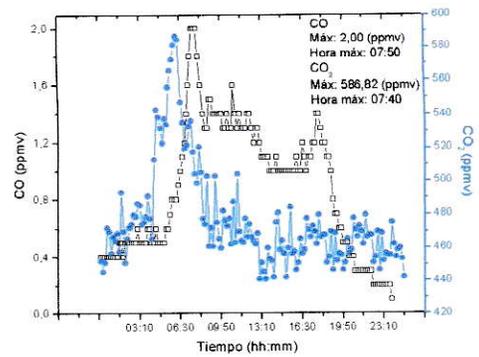


Figura C14: Perfil diario de CO y CO₂ (02/11/2010)

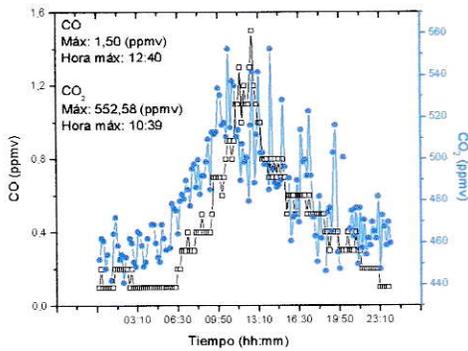


Figura C15: Perfil diario de CO y CO₂ (03/11/2010)

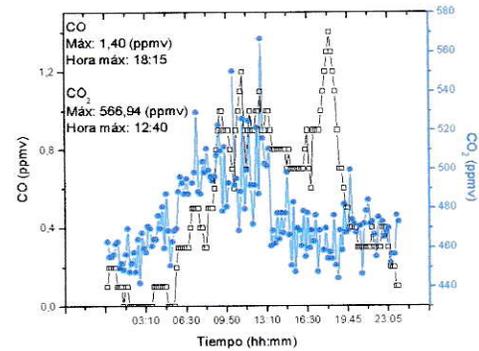


Figura C16: Perfil diario de CO y CO₂ (04/11/2010)

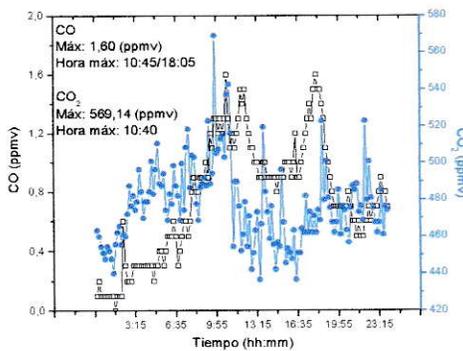


Figura C17: Perfil diario de CO y CO₂ (05/11/2010)

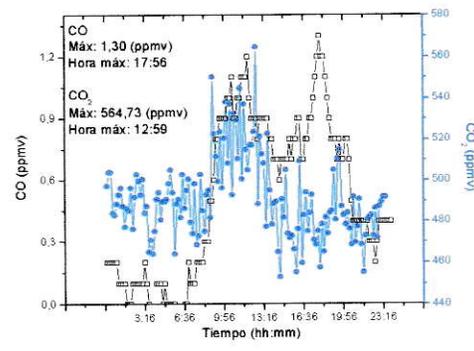


Figura C18: Perfil diario de CO y CO₂ (09/11/2010)

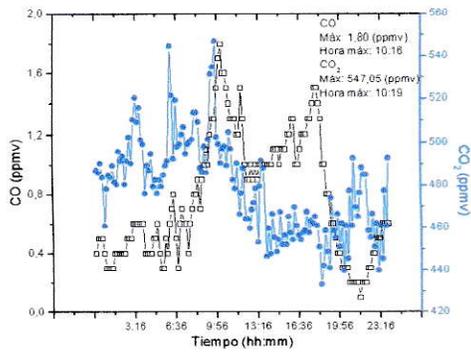


Figura C19: Perfil diario de CO y CO₂ (10/11/2010)

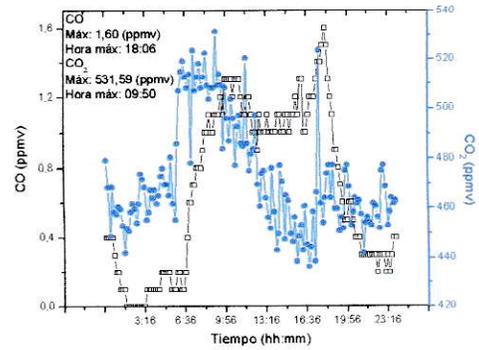


Figura C20: Perfil diario de CO y CO₂ (11/11/2010)

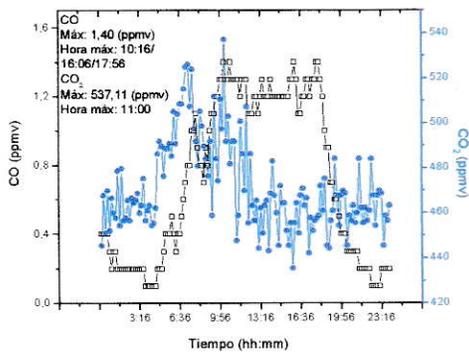


Figura C21: Perfil diario de CO y CO₂ (12/11/2010)

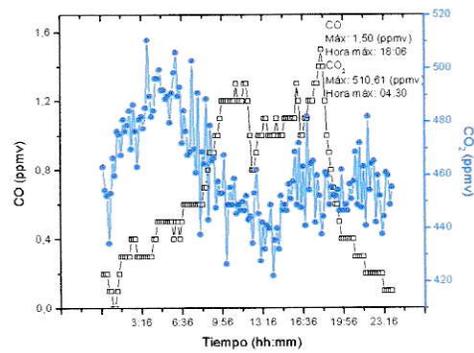


Figura C22: Perfil diario de CO y CO₂ (13/11/2010)

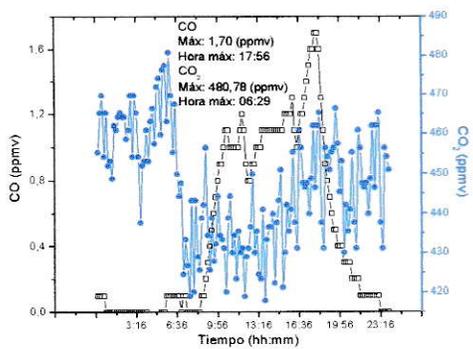


Figura C23: Perfil diario de CO y CO₂ (14/11/2010)

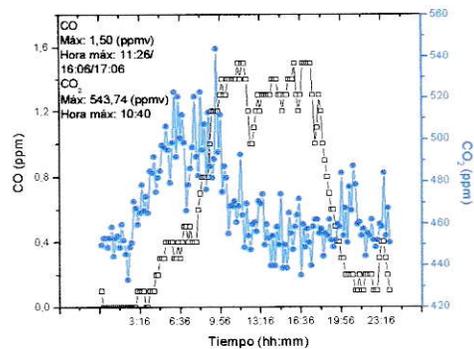


Figura C24: Perfil diario de CO y CO₂ (15/11/2010)

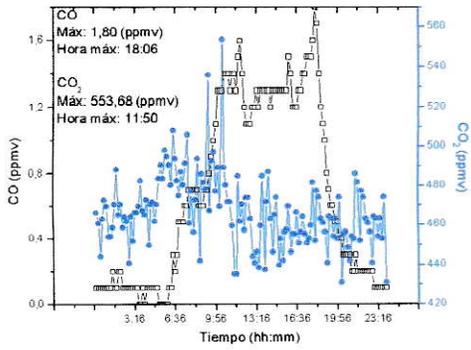


Figura C25: Perfil diario de CO y CO₂ (16/11/2010)

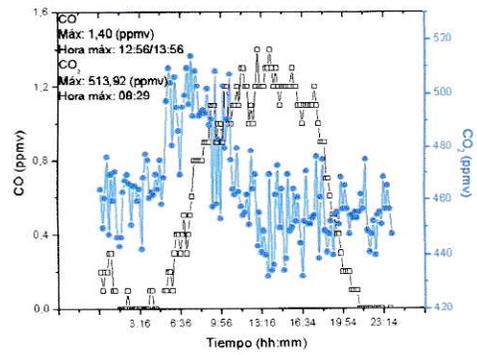


Figura C26: Perfil diario de CO y CO₂ (17/11/2010)

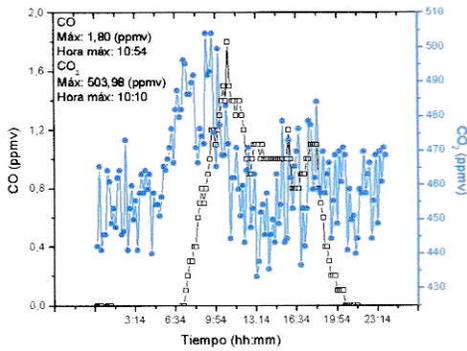


Figura C27: Perfil diario de CO y CO₂ (18/11/2010)

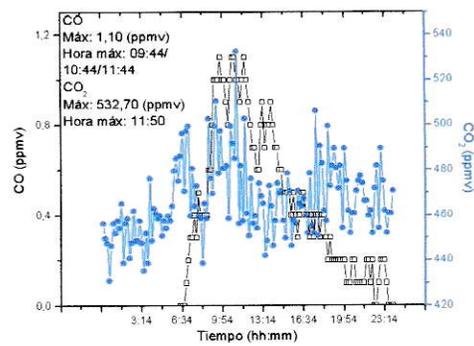


Figura C28: Perfil diario de CO y CO₂ (19/11/2010)

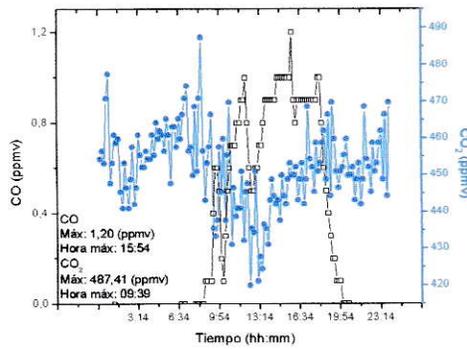


Figura C29: Perfil diario de CO y CO₂ (20/11/2010)

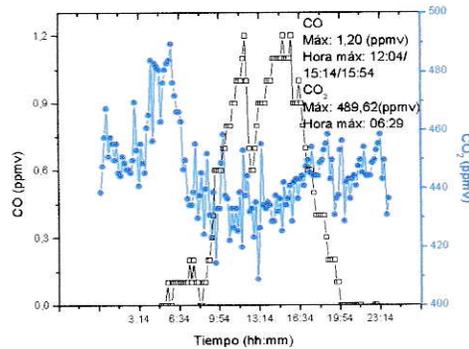


Figura C30: Perfil diario de CO y CO₂ (21/11/2010)

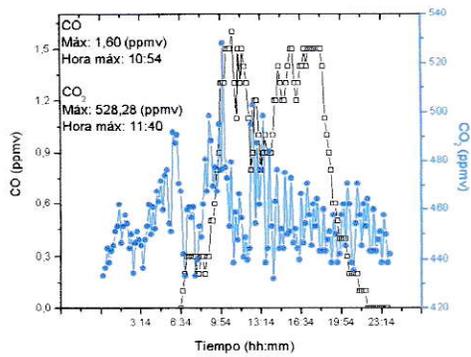


Figura C31: Perfil diario de CO y CO₂ (22/11/2010)

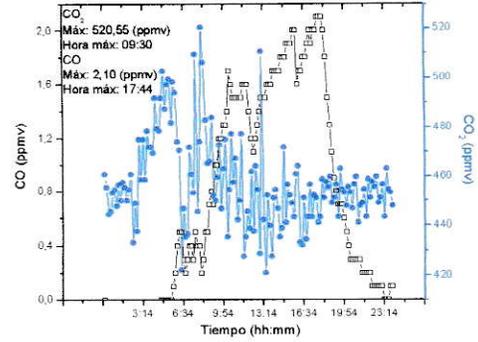


Figura C32: Perfil diario de CO y CO₂ (23/11/2010)

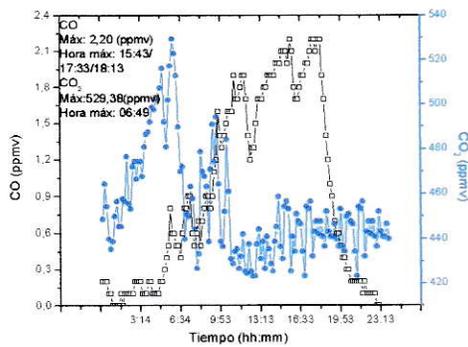


Figura C33: Perfil diario de CO y CO₂ (24/11/2010)

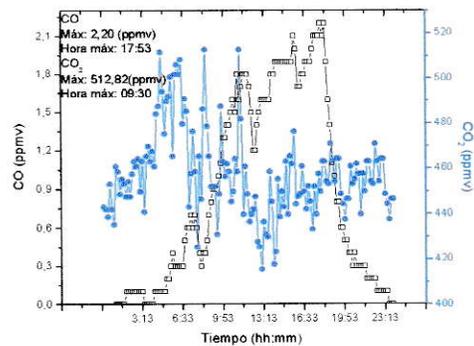


Figura C34: Perfil diario de CO y CO₂ (25/11/2010)

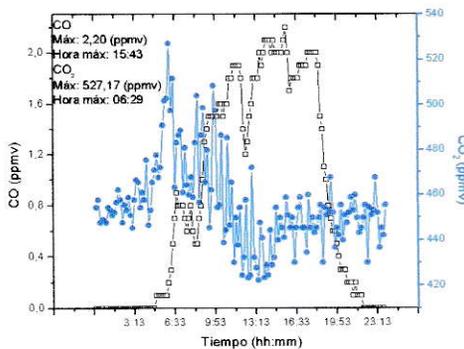


Figura C35: Perfil diario de CO y CO₂ (26/11/2010)

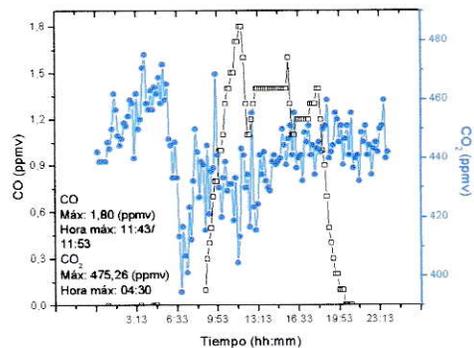


Figura C36: Perfil diario de CO y CO₂ (27/11/2010)

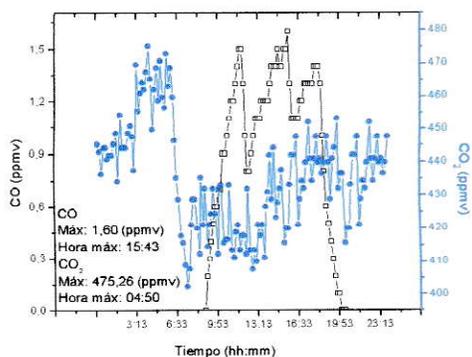


Figura C37: Perfil diario de CO y CO₂ (28/11/2010)

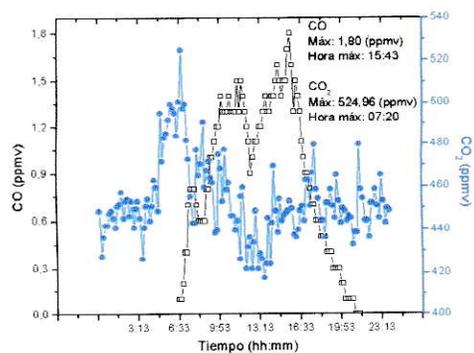


Figura C38: Perfil diario de CO y CO₂ (29/11/2010)

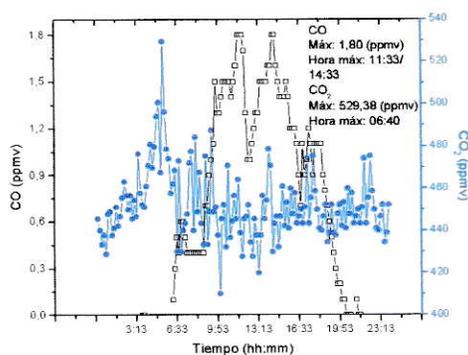


Figura C39: Perfil diario de CO y CO₂ (30/11/2010)

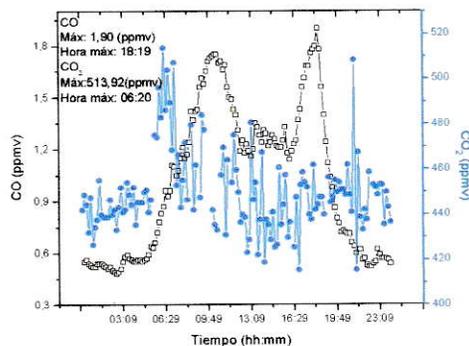


Figura C40: Perfil diario de CO y CO₂ (01/12/2010)

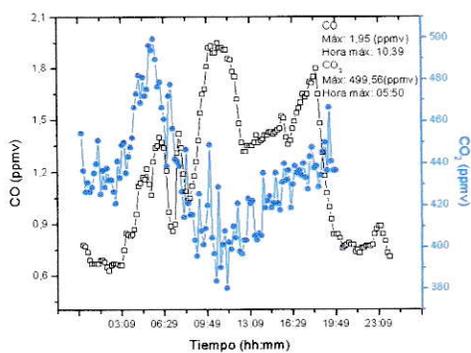


Figura C41: Perfil diario de CO y CO₂ (05/12/2010)

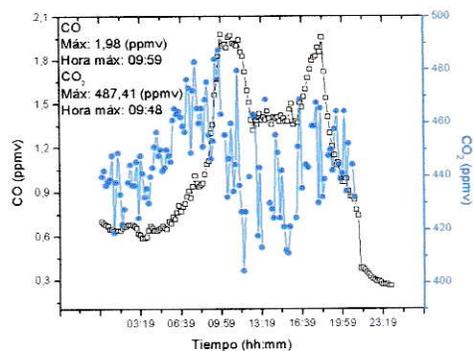


Figura C42: Perfil diario de CO y CO₂ (06/12/2010)

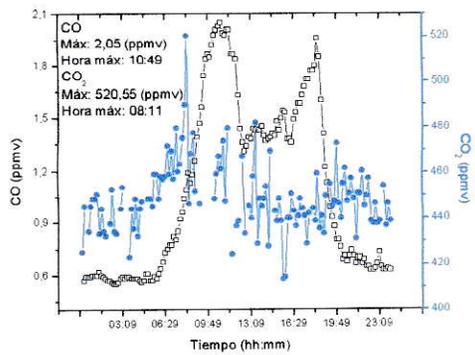


Figura C43: Perfil diario de CO y CO₂
(09/12/2010)