

VCH-FG
2. Ambiental
V985
c.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

“CONTRIBUCION DE LAS DISTRIBUIDORAS DE COMBUSTIBLE A LOS NIVELES DE CONCENTRACION DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES EN LA REGION METROPOLITANA”

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

Químico Ambiental

Yeanice Andrea Vásquez Pino

Director de Seminario de Título: Dr. Pedro Pablo Oyola Tapia
Profesor Patrocinante: Prof. María Inés Toral Ponce

Octubre 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:

YEANICE ANDREA VASQUEZ PINO

“CONTRIBUCION DE LAS DISTRIBUIDORAS DE COMBUSTIBLE A LOS NIVELES DE CONCENTRACION DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES EN LA REGION METROPOLITANA”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dr. Pedro Oyola Tapia
Director Seminario de Título

Prof. María Inés Toral Ponce
Profesor Patrocinante

Dra. María Angélica Rubio
Corrector

Dr. Hernán Ríos
Corrector



Santiago de Chile, Octubre de 2011

BIOGRAFÍA



Nací un 2 de diciembre de 1987 en la ciudad de Santiago, soy la segunda de 4 hermanos. Mis estudios de enseñanza básica y media los curse en el Colegio "Corazón de María" en San Miguel es ahí donde aprendí la importancia del estudio, del esfuerzo y del trabajo. Luego gracias a la formación de mi familia y colegio ingrese a la Universidad de Chile en la carrera de Química Ambiental, debido a que siempre fue de mi gran interés la ciencia y todo lo que relacionaba al medio ambiente. Al terminar este periodo contacte al Dr. Pedro Oyola para realizar mi seminario de título aplicado al medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco inicialmente a los directores del Centro Mario Molina Don Jorge Cáceres, Gianni López y en especial a Don Pedro Oyola por sus enseñanzas, consejos, confianza y por brindarme todas las herramientas necesarias para el desarrollo de mi seminario de título. De igual manera agradezco a mis compañeros del Centro: Romina Guzmán, Andrés Henríquez, Marcela Castillo, Felipe Reyes, Paula Reyes, Francisco Moreno y Macarena Cáceres por su ayuda, consejos, conversaciones y por todos los momentos agradables vividos.

También quiero agradecer a mis amigas y amigos de Universidad: las Sharras, Carol Arenas, Geissy González y Luciano Bahamonde que indudablemente alegraron toda mi estadía en la universidad y otros momentos más.

A mis Padres Oscar y Viviana por darme todo lo que estuvo a su alcance y más para poder ser lo que soy hoy, a mis hermanos Gabriela, Oscar y María José por cada día alegrarme la vida.

Por último a Nicolás por su apoyo incondicional y por hacerme feliz la vida.

A todas estas personas gracias por permitirme existir en sus vidas, sin duda cada uno ha aportado a lo que soy hoy.

Tabla de Contenido

I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Hipótesis	13
1.2. Objetivo general.....	13
1.3. Objetivo específico	13
II. MATERIALES Y MÉTODOS	14
2.1. Etapas del Seminario de Título	14
2.2. Elección de sitios de muestreo.....	15
2.2.1. Estaciones de servicios escogidas para el muestreo	16
2.3. Diseño de la red de muestreo	17
2.3.1. Descripción de sitio de muestreo rural	20
2.3.2. Descripción de sitio de muestreo urbano	21
2.4. Tubos pasivos para la recolección de COV's.....	22
2.4.1. Método	23
2.4.2. Diseño experimental.....	24
2.5. Análisis de los muestreadores (tubos pasivos).....	30
2.5.1. Equipo de desorción térmica y cromatógrafo de gases.....	30
2.5.2. Método	32
2.6. Modelación de datos	36
2.6.1. Software Surfer 9.....	36
2.7. Pruebas estadísticas.....	40
2.7.1. Test de Shapiro-Wilks.....	40
2.7.2. Coeficiente de correlación de Pearson	42
2.7.3. Prueba de U Mann- Whitney, para dos muestras independientes.....	44
2.7.4. Estimación de la contribución de las Estaciones Distribuidora de Combustibles (EDC) a los niveles de BTEX en la Región Metropolitana (RM)	46

2.7.5. Estimación de aporte a nivel regional de las Estaciones Distribuidora de Combustibles (EDC) por método EPA (Environmental Protection Agency)	49
2.7.6. Estimación de la contribución al $MP_{2,5}$ a causa de las Estaciones Distribuidoras de combustible (EDC).	51
III. RESULTADOS	54
3.1.1. Análisis de correlación de Pearson para Estación Distribuidora de Combustible (EDC) rural	59
3.1.2. Análisis de correlación de Pearson para Estación Distribuidora de Combustible (EDC) urbana	64
3.2. Análisis estadístico	65
3.2.1. Test de Shapiro-Wilks	65
3.2.2. Prueba no paramétrica de Mann-Whitney	66
3.2.3. Relaciones entre bencineras	67
3.2.4. Estimación de la contribución de las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) a los niveles de BTEX en la Región Metropolitana (RM)..	70
3.2.5. Estimación de aporte a nivel regional de las estaciones distribuidoras de combustibles por método EPA (Environmental Protection Agency)	71
3.2.6. Estimación de la contribución al $MP_{2,5}$ a consecuencia de las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC)	72
3.2.7. Análisis histórico	73
IV. DISCUSIÓN	75
V. CONCLUSIONES	84
VI. BIBLIOGRAFÍA	87
VII. ANEXOS	90
7.1. Anexo N°1: Propiedades de los BTEX	90
7.2. Anexo N°2: Manejo del combustible	91
7.3. Anexo N°3: Reactividad de los BTEX	100
7.4. Anexo N° 4: Efectos en salud a causa de la exposición a los BTEX	102

7.5. Anexo N°5: Mapas de Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) en la
RM.....105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Especificaciones de calidad de combustible, gasolina de expendio en la Región Metropolitana.	8
Tabla 2: Tiempo mínimos de vida de algunas sustancias orgánicas frente a algunos oxidantes.	10
Tabla 3: Constante de velocidad de las reacciones de hidrocarburos aromáticos con radicales NO ₃ . átomos de Cl y Br. (Figueruelo & Dávila, 2004)	11
Tabla 4: Constantes de velocidad a 298 K y presión atmosférica de las reacciones de hidrocarburos aromáticos con radicales OH. (Figueruelo & Dávila, 2004)	11
Tabla 5: Coordenadas de las ubicaciones escogidas para el sitio de muestreo rural y urbano.	29
Tabla 6: Tasa de adsorción de los compuestos en los tubos pasivos (Jacques Mowrer, 1996).....	34
Tabla 7: Clasificación de EDC en la RM.	46
Tabla 8: Volumen de dispersión del compuesto en distintos escenarios.	47
Tabla 9: Emisiones por litro de combustible en las distintas operaciones dentro de la EDC.	49
Tabla 10: litros de combustible descargado en un mes.	50
Tabla 11: Constantes para las distintas curvas.	52
Tabla 12: Fracción orgánica del MP _{2,5} para las distintas EDC.	53
Tabla 13: Período de muestreo.	54
Tabla 14: Resultados para red de muestreo zona rural	55
Tabla 15: Correlación de pearson ² (R ²) entre elementos para EDC rural.	59
Tabla 16: Resultados para red de muestreo zona urbana.	60
Tabla 17: Correlación de pearson ² (R ²) entre elementos para EDC urbana.	64
Tabla 18: Valores -p calculados para test de Shapiro-Wilks.	65
Tabla 19: Valores de U para test no paramétrico de Mann-Whitney.	66

Tabla 20: Promedio de las concentraciones del entorno excluyendo a la estación distribuidora de combustible urbana (sEDCu), concentraciones medidas en la estación (EDCu) y diferencia entre ellas.....	67
Tabla 21: Promedio de las concentraciones del entorno excluyendo a la estación distribuidora de combustible rural (sEDCr), concentraciones medidas en la estación (EDCr) y diferencia entre ellas.....	67
Tabla 22: Cuociente entre las contribuciones generadas por cada estación distribuidora de combustible.....	69
Tabla 23: Contribución de las EDC a la RM.	70
Tabla 24: Contribución de las EDC a nivel regional (por método EPA).....	71
Tabla 25: Estimación de la contribución al $MP_{2,5}$ a consecuencia de las EDC.....	72
Tabla 26: Comparación de resultados con distintos estudios realizados en la RM.	73
Tabla 27: Relaciones entre BTEX.	74
Tabla 28: Propiedades de los BTEX (Wade, 2004).	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema capa de inversión térmica de subsidencia.	2
Figura 2: Ingreso de la vaguada costera.	3
Figura 3: Término del paso de la vaguada costera.	3
Figura 4: Inversión térmica normal e inversión térmica reforzada por una dorsal cálida en altura.	4
Figura 5 : Configuración sinóptica tipo A, configuración sinóptica tipo BPF.	5
Figura 6: Principales fuentes de BTEX.	6
Figura 7: Composición química del material particulado 2,5 (CONAMA, revisa, reformula y actualiza PPDA, 2010).	9
Figura 8: Esquema experimental de las diferentes fases del estudio.	14
Figura 9: Región Metropolitana con los 2 sitios de muestreo.	15
Figura 10: Estación distribuidora de combustible urbana (Pedro Aguirre Cerda). ...	16
Figura 11: Estación distribuidora de combustible rural (Peñaflor).	16
Figura 12: (a) Rosa de viento estación El Bosque, (b) rosa de viento estación Cerrillos.	18
Figura 13: (a) Rosa de viento estación La Florida, (b) rosa de viento estación parque O'Higgins.	18
Figura 14: Rosa de viento estación El Paico.	18
Figura 15: Mapa región metropolitana, sitios de mediciones y dirección del viento predominante.	19
Figura 16: Red de muestreo para estación rural (Peñaflor), puntos de muestreo y dirección del viento predominante.	20
Figura 17: Red de muestreo para estación urbano (PAC), puntos de muestreo y dirección del viento predominante.	21
Figura 18: Tubo pasivo utilizado para muestreo de compuestos orgánicos volátiles. Fuente: (IVL).	22
Figura 19: Tubo pasivo envuelto en papel de aluminio.	24

Figura 20: Tubo pasivo desenvuelto, con tuerca de sellado	25
Figura 21 : Proceso de armado de tubo pasivo.	26
Figura 22: Tubo pasivo preparado para muestrear.....	26
Figura 23: Punto de muestreo EP-10 estación rural con tubo a 3 m de altura aproximadamente.....	27
Figura 24: Figura 18: Punto EP-17 de muestreo estación urbana con tubo a 3m de altura.....	28
Figura 25: Sistema automático de toma de muestra y desorción térmica.....	31
Figura 26: A) Equipamiento de GC-MS/ATD, B) equipo de ATD para la toma de muestras y análisis de los COV's.....	31
Figura 27: Esquema general de procesamiento de COVs mediante técnica de GC-MS/ATD.....	32
Figura 28: Modelo de Variograma con los nombres de los parámetros a utilizar.	37
Figura 29: Rendimiento de aerosoles orgánicos secundarios en función de la concentración total de la masa orgánica en el MP.....	51
Figura 30: Isolíneas de concentración de benceno para estación de servicio rural.	56
Figura 31: Isolíneas de concentración de tolueno para estación de servicio rural. .	56
Figura 32: Isolíneas de concentración de etilbenceno para estación de servicio rural.	57
Figura 33: isolíneas de concentración de m-p-xileno para estación de servicio rural.	57
Figura 34: Isolíneas de concentración de o-xileno para estación de servicio rural..	58
Figura 35: Isolíneas de concentración de benceno para estación de servicio urbana.	61
Figura 36: Isolíneas de concentración de tolueno para estación de servicio urbana.	61
Figura 37: Isolíneas de concentración de etilbenceno para estación de servicio urbana.....	62
Figura 38: Isolíneas de concentración de m-p-xileno para estación de servicio urbana.	62
Figura 39: Isolíneas de concentración de o-xileno para estación de servicio urbana.	63
Figura 40: Razón entre concentraciones medidas en la estación distribuidora de combustible y el promedio de las concentraciones medidas en el entorno.....	68

Figura 41: (a) benceno, (b) tolueno, (c) o-xileno, (d) m-xileno, (e) p-xileno, (f) etilbenceno.....	90
Figura 42: Descarga de camión a estación de servicio con traspaso de vapores. ...	92
Figura 43: Dispositivos para Reducción de Emisiones en Estaciones de Servicio..	95
Figura 44: Sistema de Recuperación de Vapores Durante el Llenado del Vehículo.	96
Figura 45: Surtidor para la Recuperación de Vapores en Estaciones de Servicio. .	97
Figura 46: Diagrama de energía relativa (Kcal/mol) de las tres vías favorecidas para la reacción de tolueno en la atmósfera troposférica. Se muestra la aducción del aromático-OH, radical peróxido y por último el radical bicíclico.	100
Figura 47: Mapa de la Región Metropolitana, con ubicación de las Estaciones distribuidoras de Combustible.	105

ABREVIATURAS

BTEX	Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos
EDC	Estación Distribuidora de Combustible
COV's	Compuestos Orgánicos Volátiles
GC-MS/ATD	Automatic Thermal Desorption, Gas Chromatography and Mass Spectroscopy
PAC	Pedro Aguirre Cerda
MP	Material Particulado
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards
IVL	Instituto Sueco de Investigación
PTS	Partículas Totales en Suspensión
m.s.n.m	metros sobre el nivel del mar
RM	Región Metropolitana
CONAMA	Comisión Nacional del Medio Ambiente
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
PPDA	Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica

Ur	Parámetro de test estadístico Mann-Whitney para estación distribuidora de combustible rural
Uu	Parámetro de test estadístico Mann-Whitney para estación distribuidora de combustible urbana
U	Parámetro estadístico test estadístico Mann-Whitney
n	Tamaño de la muestra
α	intervalo de confianza
sEDCu	Sin considerar la Estación Distribuidora de Combustible urbana
EDCu	Estación Distribuidora de Combustible urbana
sEDCr	Sin considerar la Estación Distribuidora de Combustible rural
EDCr	Estación Distribuidora de Combustible rural
FE	Factores de Emisión

RESUMEN

Para evaluar el impacto de las emisiones fugitivas generadas en Estaciones Distribuidoras de Combustibles (EDC), se implementó en forma paralela, una red de tubos pasivos en 2 Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC), una rural, ubicada en Peñaflores (33°36'11,6" S 70°53'06,6" O) y otra, urbana, ubicada en la Comuna de Pedro Aguirre Cerda (PAC) (33°29'54,8" S 70°41'15,8" O).

La técnica de toma de muestra se realizó con muestreadores pasivos de Tenax y su posterior análisis se realizó mediante una Termodesorción Automática, Cromatografía de Gases y Espectrómetro de Masa (ATD/GC-MS)

Los resultados indicaron que las contribuciones de BTEX a la atmósfera por las dos estaciones de servicio fueron distintas. Estas diferencias se deben principalmente a:

- Características específicas de cada bencinera (tamaño, número de atenciones a usuarios calidad de la construcción de la estación, entre otras).
- Condiciones atmosféricas
- Niveles "background" de contaminantes.

Los resultados de este trabajo sugieren un impacto significativo de los BTEX. Estos alcanzan una contribución del 2,2% a las emisiones por fuentes estacionarias en la categoría comercial y una contribución de 5,9% para la EDC urbana y un 1,96% EDC rural al $MP_{2,5}$. Considerando los resultados obtenidos, es necesaria una mayor atención, manejo y gestión de estos contaminantes

debido a sus reconocidos impactos en salud y a su aporte en la formación de
Aerosoles Orgánicos Secundarios (AOS).

ABSTRACT

To evaluate the impact of diffusive emissions generated from Gas Stations (GS), a passive sampler network covering 2 GS was implemented in parallel. A rural GS located in Peñaflor (33°36'11,6" S 70°53'06,6" O) and an urban GS located in Pedro Aguirre Cerda district (33°29'54,8" S 70°41'15,8" O).

The samples were taken using TENAX passive samplers and the analysis method was Automatic Desorption followed by Gas Chromatography coupled with a Mass Spectrometer (ATD/GC-MS).

The results showed that the contribution of BTEX to atmosphere between the two GS was different. These differences principally are caused by the characteristic of each GS (Size, number of services to customers, building quality, among others), atmospheric conditions and pollution background levels.

The results of this work suggest a significant impact from BTEX on air quality. These compounds contribute to stationary commercial emissions with approximately a 2.2%. Moreover, The BTEX measured contribute to $PM_{2.5}$ with a 5.9% in urban GS and a 1.96% in rural GS. Taken into account the obtained results, it is necessary a strong attention and management of these pollutants due to their recognized health effects and their contribution in secondary organic aerosols formation.

I. INTRODUCCIÓN

La Región Metropolitana de Santiago ($33^{\circ}26'16''\text{S}$, $70^{\circ}39'01''\text{O}$) con aproximadamente 6 millones de habitantes, lo que corresponde a casi un tercio de la población chilena, presenta uno de los problemas más severos de contaminación atmosférica. En 1996, de acuerdo al Decreto Supremo N° 131 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, fue decretada zona saturada por Ozono (O_3), Material Particulado respirable (MP_{10}), Partículas Totales en Suspensión (PTS) y Monóxido de Carbono (CO), y zona latente por Dióxido de Nitrógeno (NO_2) registrando los mayores niveles de contaminación del país (CONAMA, Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica, 2010). Los principales factores que condicionan esta situación son los siguientes:

- Meteorología
- Emisiones
- Topografía

Dentro de los aspectos meteorológicos más relevantes tenemos a los de gran escala que determinan los episodios de contaminación. En esta categoría se encuentra la capa inversión térmica de subsidencia provocada por el anticiclón subtropical del Pacífico (CONAMA, PPDA, 2010). Este anticiclón es generado por la compresión de una masa de aire subsidente como se muestra en la Figura 1 proveniente desde el Ecuador el cual luego de recorrer desde los 0° hasta los 30° aproximadamente latitud sur se va enfriando aumentando así su densidad, de esta forma se genera una alta presión en altura de aire seco y cálido provocando una especie de tapón a aproximadamente unos 500 m.s.n.m. (Ulriksen, 1993)

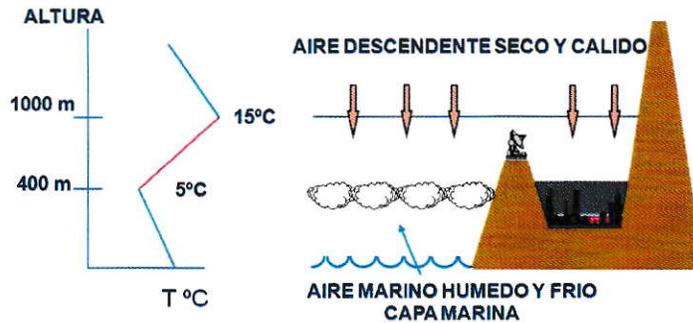


Figura 1: Esquema capa de inversión térmica de subsidencia.

Además la zona central se ve afectada por frecuentes y muy intensos episodios de contaminación durante la época de otoño-invierno.

Estos episodios están asociados a condiciones meteorológicas que intensifican la subsidencia asociada al anticiclón del Pacífico. Estas situaciones son conocidas como vaguadas costeras y dorsales cálidas, como efecto provocan un descenso en la base de la inversión, reduciendo así la capacidad de mezcla.

La vaguada costera consta de aéreas de bajas presiones en superficie que se presenta frente a la costa central de Chile y se ubica entre un sistema de alta presión fría y migratoria ubicada aproximadamente sobre el centro de Argentina y el Anticiclón subtropical del Pacífico. Esta vaguada costera provoca una Intensificación y un descenso en la inversión térmica lo que genera un descenso forzado de masas de aire en la ladera andina occidental (hacia el valle de Santiago) provocando viento del Este que causa acumulación de contaminantes en el poniente de la cuenca. (Ulriksen, 1993)

El ingreso de la vaguada sobre el valle provoca reforzamiento de la inversión térmica, disminución de la humedad del aire y generación de vientos.

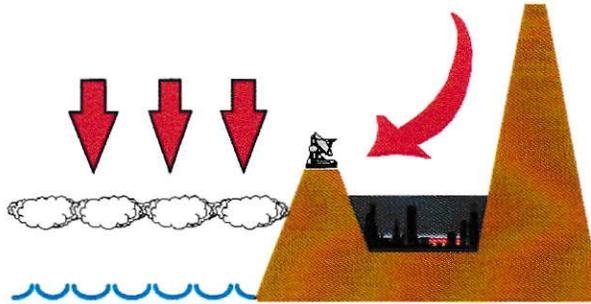


Figura 2: Ingreso de la vaguada costera.

El término del paso de la vaguada sobre el valle provoca ingreso de nubosidad costera hacia el valle, disminución de la temperatura, generación de vientos desde el Oeste y disminución de los contaminantes al renovarse el aire.

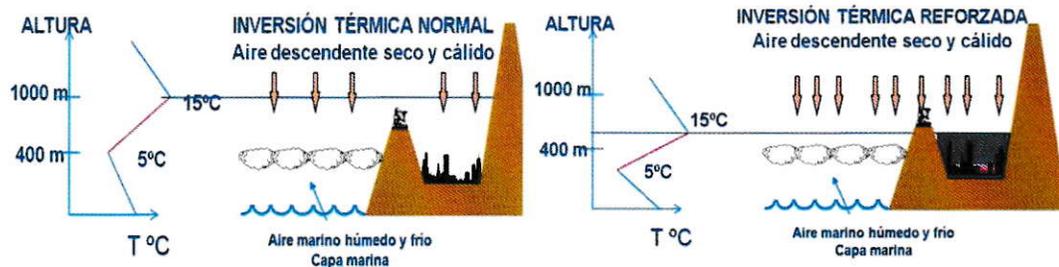


Figura 3: término del paso de la vaguada costera.

La dorsal cálida consta de una extensa área de altas presiones y temperaturas en altura (en la parte alta de la tropósfera) es de forma alargada y se ubica desde la zona norte de Chile hasta el centro del país. Ésta produce movimientos de descenso de masas de aire y este aire al

descender se calienta al ir pasando por aéreas de mayor presión produciendo una intensificación de la capa inversión térmica cerca de la superficie actuando como un émbolo o tapa.

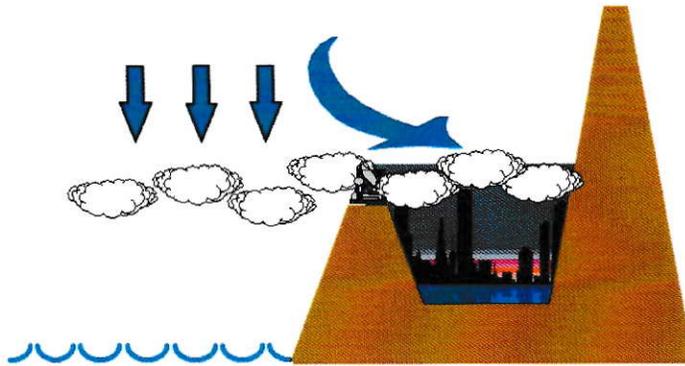


Figura 4: inversión térmica normal e inversión térmica reforzada por una dorsal cálida en altura.

Las configuraciones sinópticas identificadas típicas de episodios de contaminación son la tipo A y la tipo BPF (Rutland & Garreaud, 1995).

Los episodios tipo A consta de la entrada de una dorsal cálida en altura en conjunto con la formación de una vaguada costera en superficie entre un centro de altas presiones frío en el sector Argentino y un centro de altas presiones sobre el Pacífico (subtropical), este tipo de configuración produce viento del este el cual provoca que se acumule la contaminación en el Poniente alcanzándose los máximos en ese sector, además se presentan cielos despejados y alta variación de temperatura entre el día y la noche, días cálidos y noches heladas.

Episodios tipo BPF corresponde a diferencia del episodio tipo A; a la presencia de una vaguada costera en altura acompañando a un sistema frontal débil u ocluido, que pierde energía a medida que se aproxima a la cuenca de Santiago.

En la configuración BPF se distingue un centro de baja presión al Este de la Cordillera de Los Andes y una alta fría migratoria desplazada sobre el Atlántico. Esta condición está normalmente asociada a una cobertura nubosa prefrontal del tipo media y alta, y al igual que la configuración tipo A presenta una baja ventilación.

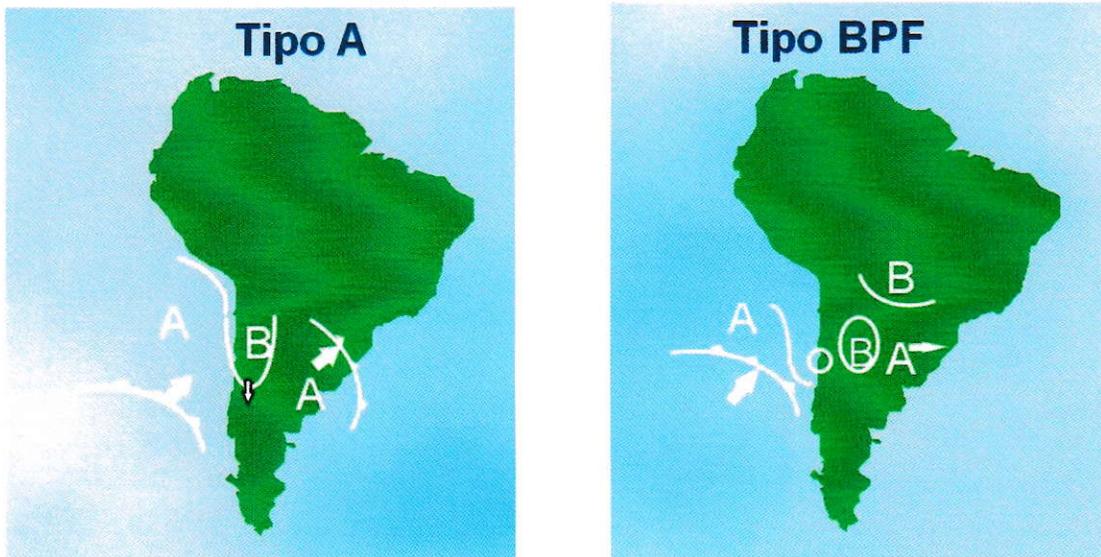


Figura 5 : Configuración sinóptica tipo A, configuración sinóptica tipo BPF.

Otro factor que determina los niveles de contaminación en la cuenca de Santiago son las emisiones hacia la atmósfera. En la Figura 6 se muestran las principales fuentes emisoras de BTEX. (CONAMA, Precursores de ozono y amigos del cáncer, 2007).

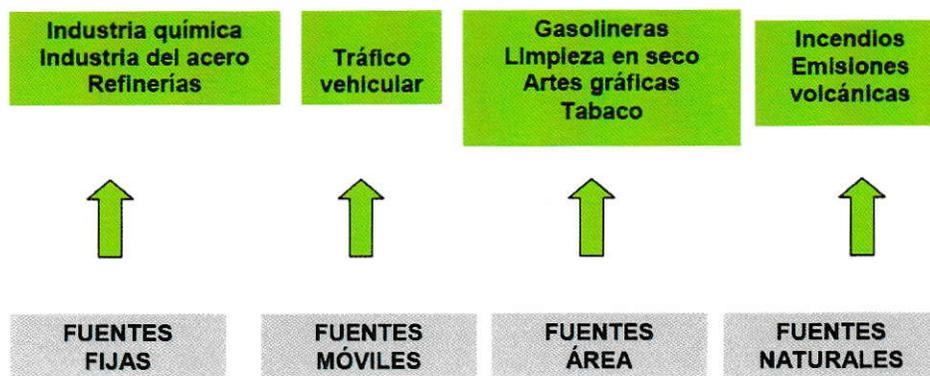


Figura 6: Principales fuentes de BTEX.

En relación a las emisiones de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) y especialmente a los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y o-m-p-Xileno) la información existente para la Región Metropolitana (RM) es escasa (DICTUC, 2007), al igual que para todo el país. Es de importancia mencionar la inexistencia en Chile de normas o regulación apropiada para estas sustancias.

Finalmente las condiciones topográficas de la RM, donde la cordillera de los Andes, con una altura promedio de 5.000 m.s.n.m. al este de la ciudad, el cordón de Chacabuco por el norte, los cerros de angostura de Paine por el sur y la cordillera de la Costa por el oeste, se suman a los factores anteriormente mencionados, generando condiciones desfavorables para la dispersión de contaminantes. (Merino, 2006)

Los BTEX tienen un reconocido impacto en la salud humana que incluye, entre otras, enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Además participan en la formación de Ozono troposférico, un contaminante gaseoso que determina en gran parte las propiedades oxidantes de la atmósfera troposférica (Morales & Leiva, 2006), como también contribuye en la formación del llamado smog fotoquímico.

La expansión de la ciudad, el aumento del parque automotriz y del número de estaciones distribuidoras de combustible, junto con la mayor demanda y distribución de combustibles, son las razones del porqué las emisiones a la atmósfera de los COV's, donde se incluyen los BTEX, adquieren una mayor responsabilidad en el deterioro que se observa de la calidad del aire en la Región Metropolitana.

En el Anexo N°3: "Manejo del Combustible" se entregan los antecedentes sobre el manejo del combustible, desde su almacenamiento hasta su uso final.

Generalmente las estaciones distribuidoras de combustible se sitúan en lugares residenciales, donde el impacto hacia la población puede ser relevante, debido a que, como se planteó anteriormente, los COV's afectan la salud de la población especialmente el benceno, conocido por sus efectos carcinógenos. Para más detalle ver Anexo N° 4: Efectos en salud a causa de la exposición a los BTEX

Este seminario de título, está orientado a obtener información sobre los niveles de BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y m-o-p Xilenos), compuestos que pueden llegar a constituir hasta un 10% de las gasolinas

sin plomo (CONAMA, Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica, 2010) y el 60% de los COV's no metánicos en sitios urbanos (Hoque, 2007), a continuación se presenta la Tabla 1 la cual contiene las especificaciones para gasolina en la Región Metropolitana.

Tabla 1: Especificaciones de calidad de combustible, gasolina de expendio en la Región Metropolitana.

Propiedades	Valores
Residuo de destilación, % (v/v), máximo	2
Plomo, g/L, máximo	0,013
Goma existente, mg/100 mL, máximo	5
Azufre, ppm, máximo	15
Corrosión de la lámina de cobre, máximo	N°1
Estabilidad a la oxidación, minutos, mínimo	240
Benceno, % (v/v), máximo	1
Aromáticos, % (v/v), máximo	38
Oxígeno, % (m/m), máximo	2
Olefinas, % (v/v), máximo	12
Temperatura 90% evaporado, (°C), máximo	177

De los compuestos a estudiar es el tolueno quién participa en mayor grado, dado sus niveles de concentración en zonas urbanas y su reactividad química, en la formación de los Aerosoles Orgánicos Secundarios (AOS). (Molina, 2007), (Seinfeld J. O., 1997). La Figura 7 muestra la composición del $MP_{2.5}$ siendo el carbono orgánico la fracción más relevante (39%) donde el tolueno contribuye con aproximadamente un 5% (Seinfeld J. O., 1997).

Finalmente es importante señalar que el Tolueno puede contribuir en hasta un 40% a la formación de Ozono (O_3) debido a su foto-oxidación con los óxidos de Nitrógeno (NO_x), (Hoque, 2007) (Grosjean, 1992).

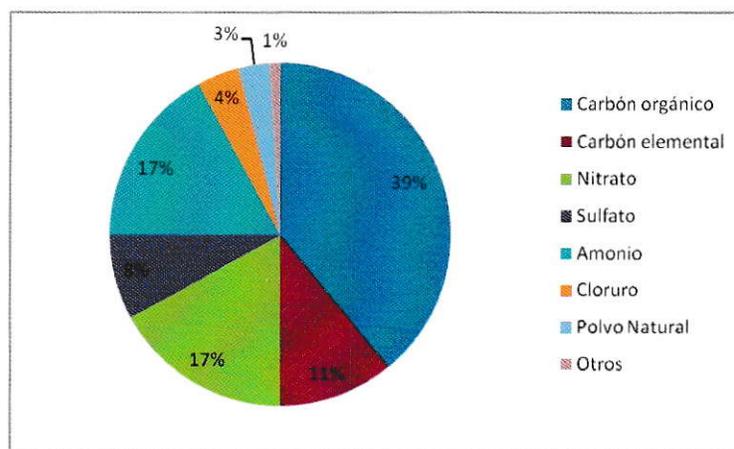


Figura 7: Composición química del material particulado 2,5 (CONAMA, revisa, reformula y actualiza PPDA, 2010).

Los BTEX reaccionan principalmente en la atmósfera troposférica con el radical hidroxilo (OH) y radical nitrato (NO₃) (Brocco D, 1997) (Hoque, 2007) como se muestra en la Tabla 2 y Tabla 3. El radical hidroxilo es además el principal constituyente del potencial de oxidación de la tropósfera, debido a su alta reactividad el radical hidroxilo tiene una vida muy corta y por lo tanto está presente en muy bajas concentraciones en la atmósfera. (Liu & Wang, 2008).

Tabla 2: Tiempo mínimos de vida de algunas sustancias orgánicas frente a algunos oxidantes

Concentración (moléculas cm ⁻³)	Especies oxidantes				
	O ₃	OH	HO ₂	NO ₃	Cl
	2,46 x 10 ¹²	1 x 10 ⁶	1,2 x 10 ⁸	2,5 x 10 ⁸	1 x 10 ³
n-Butano		4,8 d		33 mes	53 d
trans-2-buteno	35 min	4,3 h			2,8 h
Acetileno	16 mes	12,8 d		15,4 mes	58 d
Tolueno		47 h		22,7 mes	207 d
Formaldehido		30 h	29 h	80 d	156 d
o- Cresol	18 d	6,6 h		5 min	
α-Pineno	1,3 h	5,2 h		11 min	24 d
sulfuro de dimetilo	4,7 d	58 h	19,3 d	1 h	35 d

Tabla 3: Constante de velocidad de las reacciones de hidrocarburos aromáticos con radicales NO₃, átomos de Cl y Br. (Figueroelo & Dávila, 2004)

Aromático	NO ₃ x 10 ¹⁶ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	Cl x 10 ¹¹ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)	Br x10 ¹⁴ (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹)
Benceno	<0,3	1,3x10 ⁻⁵	0,05
Tolueno	0,68	5,9	1,3
o-Xileno	3,8		8,9
m-Xileno	2,33		6,6
p-Xileno	4,5	15	9,0

Algunas especies son más reactivas que otras, por tanto, los BTEX presentan distintas velocidades de reacción. En la Tabla 4 se presentan las constantes de velocidad para estos compuestos.

Tabla 4: Constantes de velocidad a 298 K y presión atmosférica de las reacciones de hidrocarburos aromáticos con radicales OH. (Figueroelo & Dávila, 2004)

Aromático	k (cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹) 10 ¹²
Benceno	1,23
Tolueno	5,96
o-Xileno	13,7
m-Xileno	23,6
p- Xileno	14,3
Etilbenceno	7,1

La Tabla 4 establece que el orden de reactividad en forma decreciente es m-xileno > p-Xileno > o-Xileno > etilbenceno > tolueno > benceno esto se debe a que los grupos alquilo ceden carga al benceno por efecto inductivo, activándolo débilmente y por ello su reactividad.

En el Anexo N°3: "Reactividad de los BTEX" se entrega en detalle las principales reacciones de los BTEX en la atmósfera.

Otra tarea que se propuso este seminario de tesis es la de entregar antecedentes sobre el impacto de los BTEX en la salud de la población, esta información se encuentran en el Anexo N°4: "Efectos en la salud a causa de la exposición a los BTEX".

Para evaluar el aporte a la atmósfera de BTEX, desde estaciones distribuidoras de combustible, a su entorno inmediato, se realizaron dos situaciones experimentales. La primera consistió en instalar una red de muestreo con tubos pasivos en una estación distribuidora de combustible urbana, y en forma paralela, en una estación distribuidora de combustible rural y a la vez en el entorno inmediato de éstas. Esto se realizó mediante tubos pasivos específicos para COV's. Estos muestreadores se conforman de un tubo de acero inoxidable que en su interior posee un polímero poroso que permite la captura de aire. Con este tipo de muestreo se permite determinar la variación espacial en estas dos situaciones y establecer sus similitudes y diferencias, además de evaluar la contribución a los niveles de emisión de BTEX y a los niveles de $MP_{2,5}$ originados por las distintas clasificaciones de estaciones distribuidoras de combustible de la Región Metropolitana.

1.1. Hipótesis

Las emisiones fugitivas de Compuestos Orgánicos Volátiles – COV's desde las estaciones distribuidoras de combustible, aportan significativamente a los niveles de concentraciones de Compuestos Orgánicos Aromáticos – BTEX

1.2. Objetivo general

- Evaluar el impacto de las estaciones distribuidoras de combustible -rural y urbano - sobre las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (benceno, tolueno, etilbenceno, m-p-xileno y o-xileno) en la Región Metropolitana.

1.3. Objetivo específico

- Determinar la variación espacial que tienen los BTEX en las dos estaciones distribuidoras de combustible - rural y urbana- por medio de modelo de isolíneas de concentración.

- Determinar la relación entre la distinta clasificación de estaciones distribuidoras de combustibles.

- Estimar la contribución total de BTEX y COV's que realizan las estaciones distribuidoras de combustible a la Región Metropolitana.

- Estimar la contribución al $MP_{2,5}$ a consecuencia de las estaciones distribuidoras de combustible de la Región Metropolitana.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Etapas del Seminario de Título

La Figura 8 ilustra los pasos a seguir en el desarrollo de este Seminario de título.

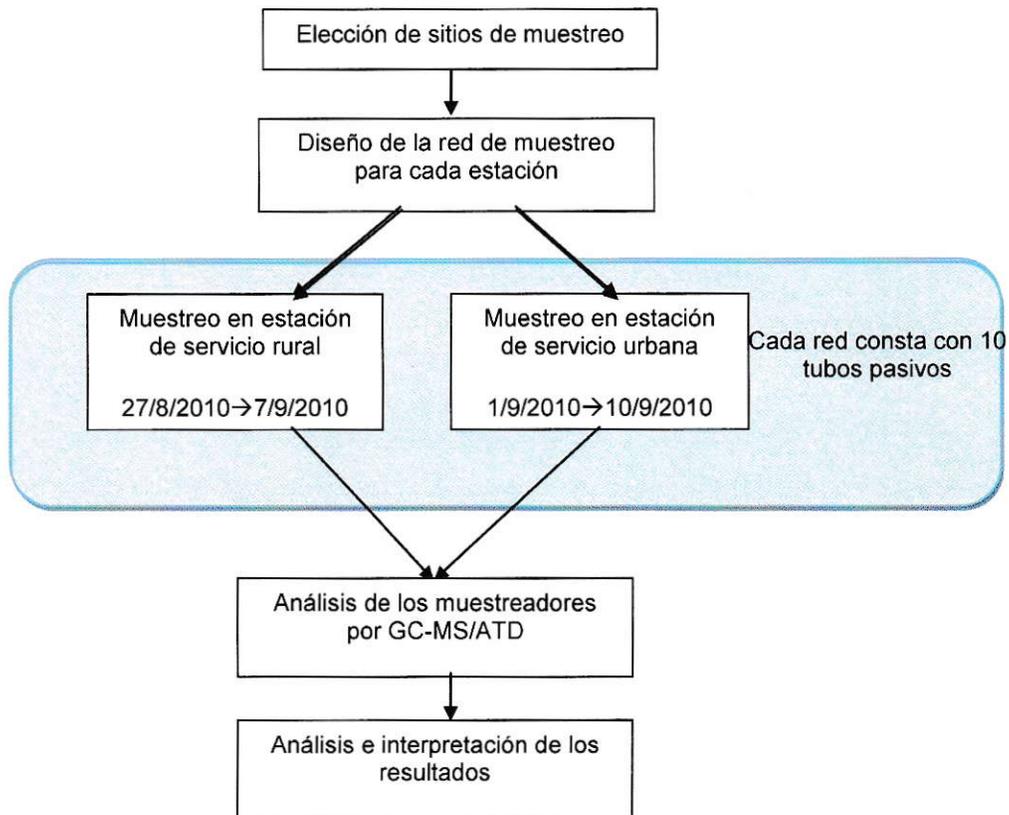


Figura 8: Esquema experimental de las diferentes fases del estudio.

2.2. Elección de sitios de muestreo

Se seleccionaron dos estaciones distribuidoras de combustible como sitios de muestreos, uno urbano, en la comuna de Pedro Aguirre Cerda (PAC), y otro rural, en la comuna de Peñaflores, respectivamente. Su ubicación general se muestra en la Figura 9 y una vista panorámica de cada una en la Figura 11 y en la Figura 10, respectivamente.

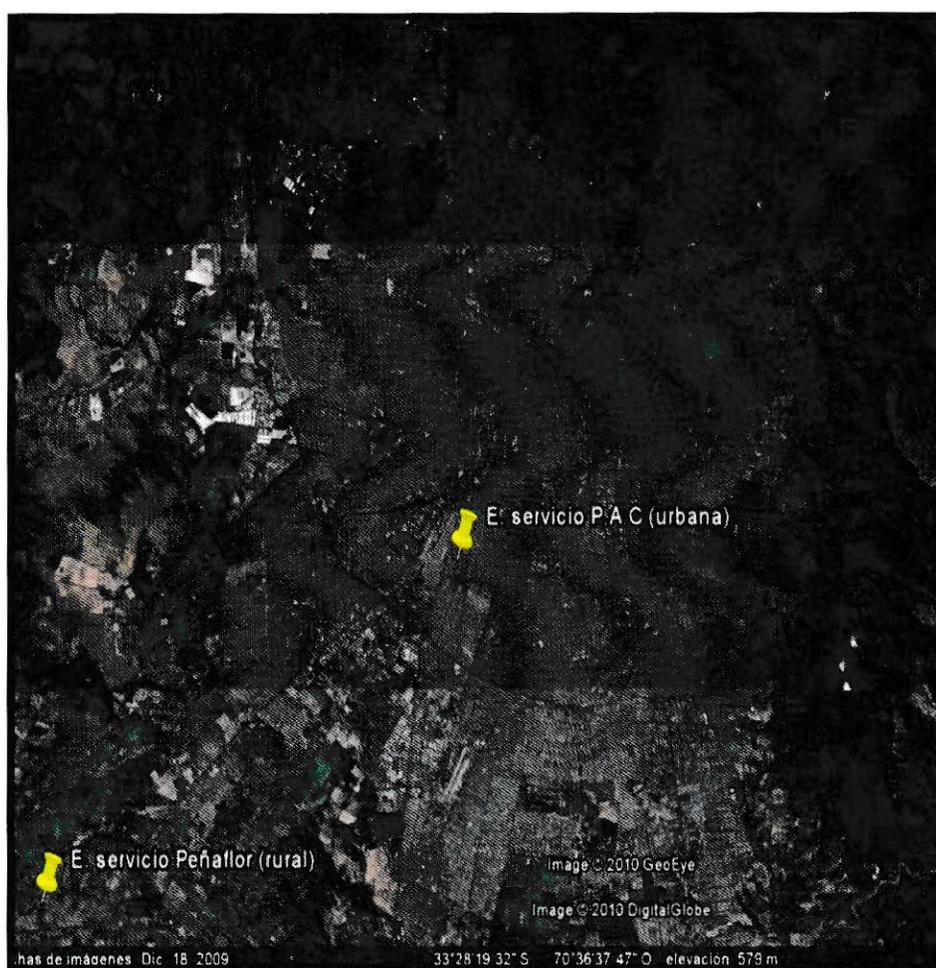


Figura 9: Región Metropolitana con los 2 sitios de muestreo.

2.2.1. Estaciones de servicios escogidas para el muestreo



Figura 11: Estación distribuidora de combustible urbana (Pedro Aguirre Cerda).



Figura 10: Estación distribuidora de combustible rural (Peñaflores).

2.3. Diseño de la red de muestreo

Luego de seleccionar los sitios para las mediciones de BTEX, se diseñó la red de muestreo, considerando como factor preponderante la dirección predominante del viento para cada lugar. La información meteorológica necesaria, dirección de vientos, se encuentra en la base de datos AIRVIRO, desde donde se obtuvo la información de las estaciones El Bosque, Cerrillos, La Florida, parque O'Higgins y El Paico.

A continuación se muestran las rosas de viento para cada estación investigada.

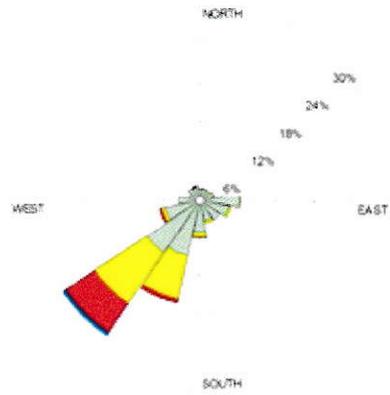
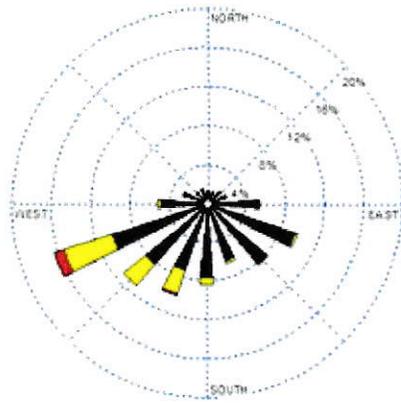


Figura 12: (a) Rosa de viento estación El Bosque, (b) rosa de viento estación Cerrillos.

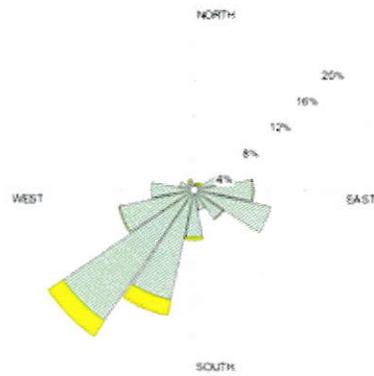
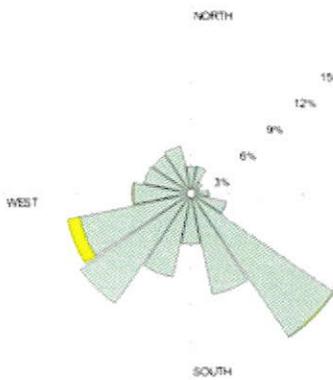


Figura 13: (a) Rosa de viento estación La Florida, (b) rosa de viento estación parque O'Higgins.

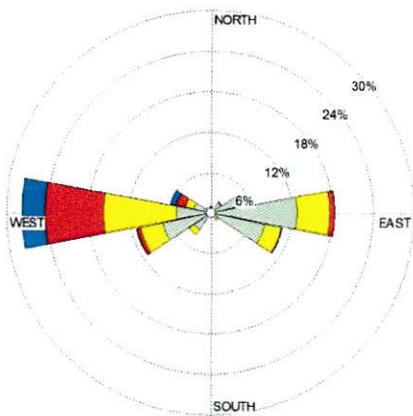


Figura 14: Rosa de viento estación El Paico.

Dado que la dirección predominante de los vientos en la región de interés de este estudio es sur poniente, los puntos de monitoreo con tubos pasivos de BTEX fueron ubicados siguiendo esta dirección, como se muestra en las Figuras 12, 13 y 14. Los mapas de cada sector se muestran en las figuras 16 y 17 respectivamente

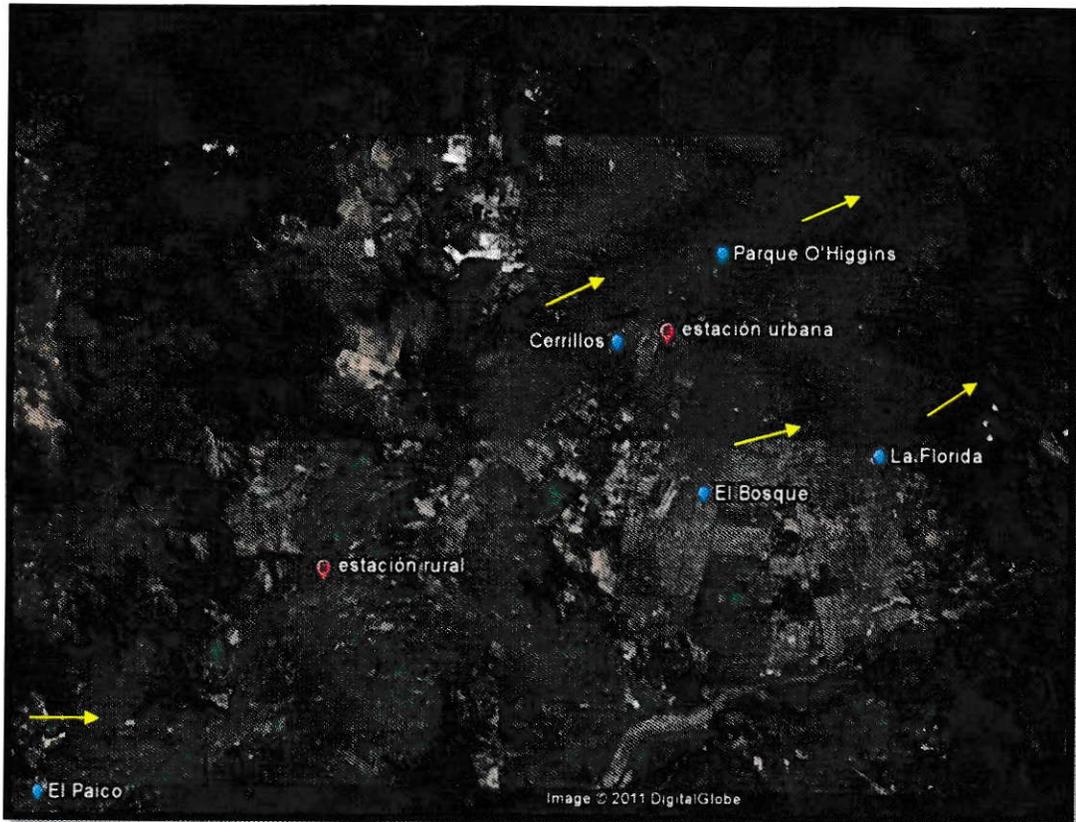


Figura 15: Mapa región metropolitana, sitios de mediciones y dirección del viento predominante.

2.3.1. Descripción de sitio de muestreo rural



Figura 16: Red de muestreo para estación rural (Peñaflor), puntos de muestreo y dirección del viento predominante.

La línea azul indica la dirección predominante de los vientos (surponiente). El punto EP-01 se ubicó en la calle 21 de Mayo, la cual es transitada recurrentemente por locomoción colectiva, los puntos EP-02, EP-03, EP-05, EP-08 y EP-10 se ubicaron en calles residenciales con flujo vehicular bajo. El punto EP-09 se ubico en la calle Malloquito, una calle con tráfico vehicular menos intenso que la calle 21 de Mayo. El punto EP-06 fue ubicado en una esquina a pocos metros de una vulcanización y por último el punto EP-04 corresponde a la estación distribuidora de combustible (bencinera).

2.3.2. Descripción de sitio de muestreo urbano



Figura 17: Red de muestreo para estación urbano (PAC), puntos de muestreo y dirección del viento predominante.

Al igual que en el sitio anterior la dirección para la elección de los sitios de muestreo fue sur-poniente. Los puntos EP-11, EP-12, EP-14, EP-15, EP-17 y EP-18 fueron ubicados en calles residenciales (pasajes), con muy poco flujo vehicular, los puntos EP-16, EP-19 y EP-20 fueron ubicados en la Avenida Central, que posee un flujo vehicular intenso. Por último el punto EP-13 corresponde a la bencinera ubicada en la esquina de Avenida Central con Fraternal.

Cada red de muestreo consta de 10 tubos pasivos distribuidos en un diámetro de 250 m a la redonda de cada estación distribuidora de combustible. Ver figura 16 y 17.

2.4. Tubos pasivos para la recolección de COV's

Los tubos pasivos de COV's consisten tubos de acero inoxidable figura 18 que contienen 300 mg de tenax TA, 35-60, material que consiste en un polímero poroso de resina basado en óxido 2,6-difenil-p-fenileno, que es específico para adsorber compuestos orgánicos volátiles de cadena C6 - C9 (benceno, tolueno, octano, acetato de butilo, etilbenceno, o-m-p-xileno y el nonano. (Jacques Mowrer, 1996). Estos muestreadores captan la muestra de aire en este material poroso, que no implica movimiento activo de aire a través del dispositivo, de ahí su nombre de monitoreo pasivo.

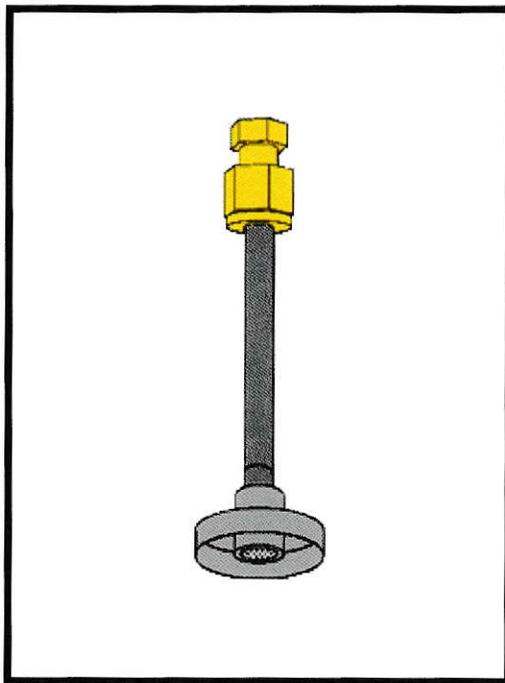


Figura 18: Tubo pasivo utilizado para muestreo de compuestos orgánicos volátiles. Fuente: (IVL).

2.4.1. Método

El principio de muestreo pasivo de los tubos consiste en coleccionar muestras de gases o vapores de la atmósfera a una velocidad controlada por difusión, por lo tanto, para que tenga lugar este proceso físico, la distribución espacial de moléculas no debe ser homogénea, debe existir una diferencia, o gradiente de concentración entre dos puntos (J y J' , Ilustración 1). La ley que explica este fenómeno es la ley de Fick, que se expresa como una ecuación diferencial que describe diversos casos de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico. Dicha ley afirma que la densidad de flujo de moléculas de un determinado gas es proporcional al gradiente de concentración.

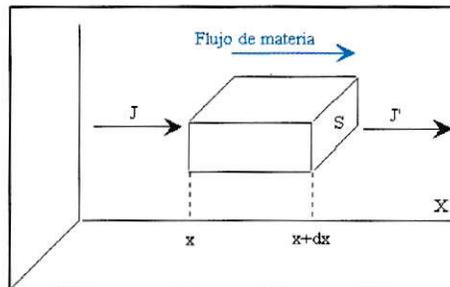


Ilustración 1: Esquema representativo de la ley de Fick.

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1)$$

Donde:

J = Densidad de flujo

D = Coeficiente de difusión característico del gas, como del medio en el que adsorbe.

$\frac{\partial n}{\partial x}$ = Gradiente de concentración

2.4.2. Diseño experimental

Para cada red de muestreo se utilizaron 10 tubos pasivos adquiridos en el Instituto Sueco de Investigación Ambiental (IVL), estos muestreadores vienen protegidos con papel aluminio y sellados con un cabezal tipo tuerca, que luego es reemplazada, en el momento de realizar la toma de muestra, por un plato de difusión como se muestra en la Figura 19.

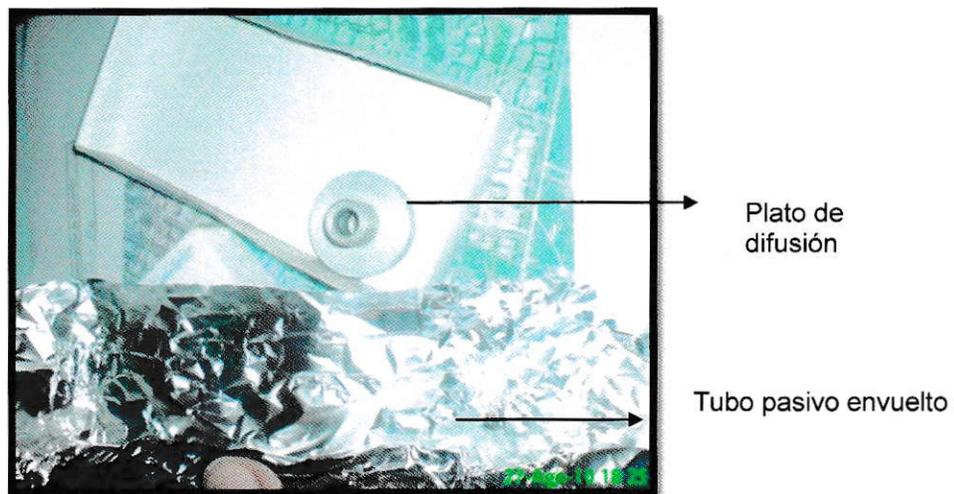


Figura 19: Tubo pasivo envuelto en papel de aluminio.

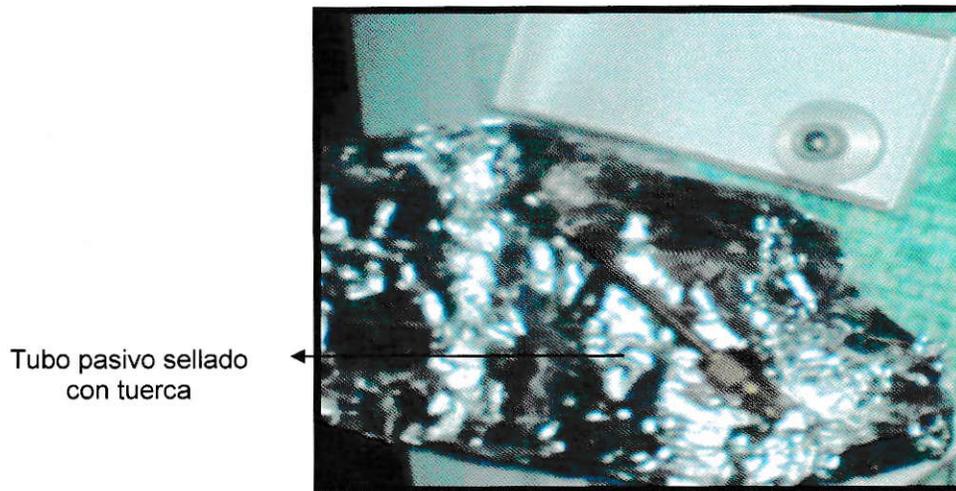


Figura 20: Tubo pasivo desenvuelto, con tuerca de sellado.

Después de desenvolver el tubo se procede a armarlo. Como se muestra en la Figura 21 hay tres posibles posiciones, la primera es aquella en la cual no hay adsorción, la segunda corresponde al retiro del sello o tapa (tipo tuerca), y está listo para cambiar de cabezal al tipo plato y comenzar a muestrear, la tercera posición es la de muestreo, y como posición final al terminar de muestrear ésta corresponde a la misma posición de la primera la cual se encuentra sellada con la tuerca, para esto se debe sacar el cabezal tipo plato y reemplazar por el cabezal de la posición inicial.

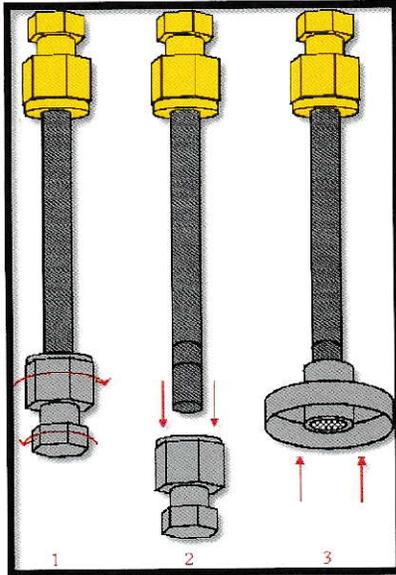


Figura 21 : Proceso de armado de tubo pasivo.



Figura 22: Tubo pasivo preparado para muestrear.

Luego de tener el tubo pasivo armado se enrolla un alambre de aproximadamente 30 cm en la parte superior, para poder exponerlo en los sitios escogidos. (Ver Figura 23).

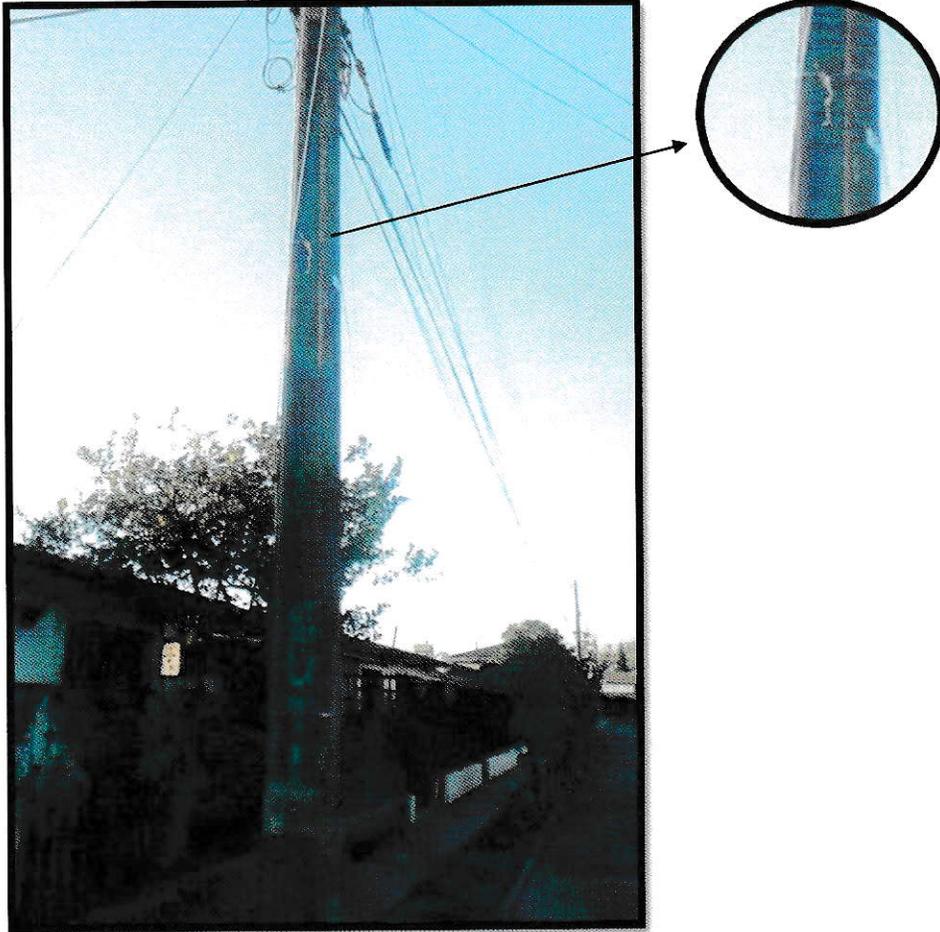


Figura 23: Punto de muestreo EP-10 estación rural con tubo a 3 m de altura aproximadamente.

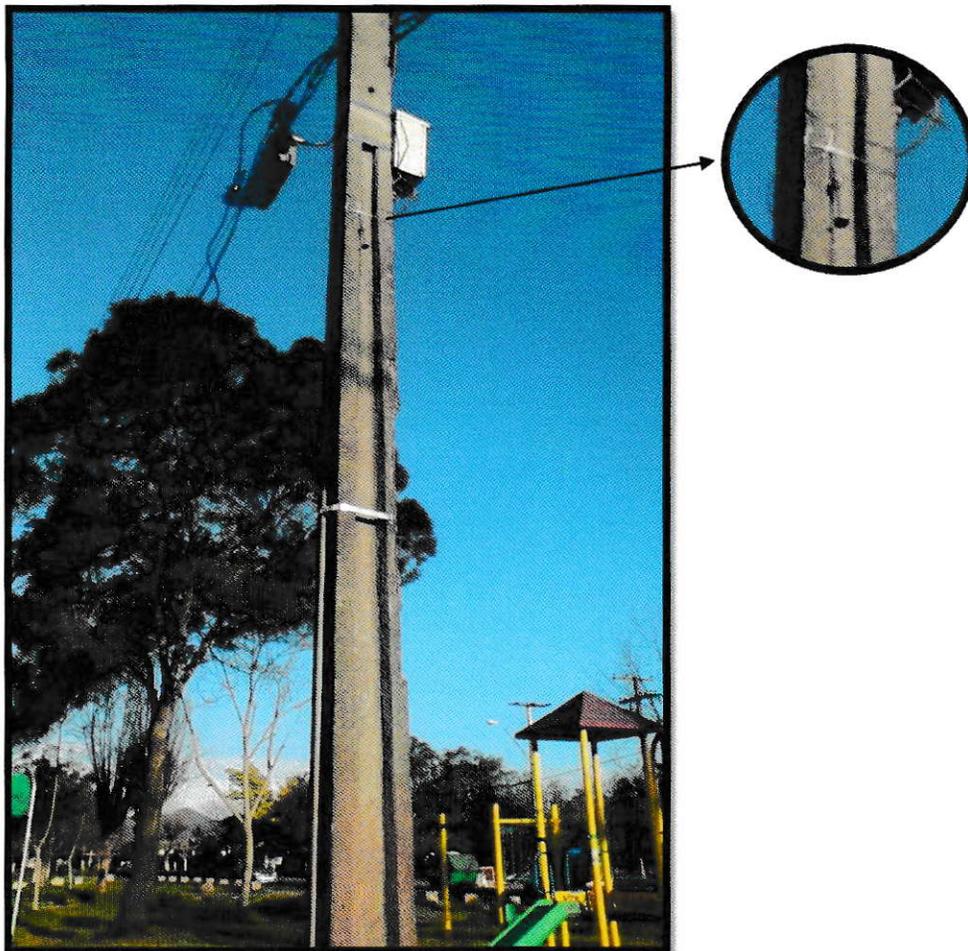


Figura 24: Figura 18: Punto EP-17 de muestreo estación urbana con tubo a 3m de altura.

Como etapa final del muestreo se procede a sacar el tubo pasivo y sellar luego de 10 días de muestreo aproximadamente.

Los puntos escogidos y previamente señalados en los mapas de la Figura 16 y Figura 17 fueron dispuestos en las siguientes ubicaciones que se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Coordenadas de las ubicaciones escogidas para el sitio de muestreo rural y urbano.

Punto	Estación	Ubicación
EP-01	rural	33°36'16,2" S 70°53'12,9" O
EP-02	rural	33°36'13,8" S 70°53'11,5" O
EP-03	rural	33°36'13,3" S 70°53'09,4" O
EP-04	rural	33°36'11,6" S 70°53'06,6" O
EP-05	rural	33°36'11,2" S 70°53'01,9" O
EP-06	rural	33°36'07,6" S 70°53'01,1" O
EP-07	rural	33°36'11,9" S 70°53'04,1" O
EP-08	rural	33°36'09,8" S 70°52'58,3" O
EP-09	rural	33°36'09,5" S 70°53'09,7" O
EP-10	rural	33°36'06,9" S 70°53'02,1" O
EP-11	urbana	33°30'00,1" S 70°41'25,5" O
EP-12	urbana	33°29'58,6" S 70°41'22,3" O
EP-13	urbana	33°29'54,8" S 70°41'15,8" O
EP-14	urbana	33°29'51,5" S 70°41'12,7" O
EP-15	urbana	33°29'49,3" S 70°41'09,8" O
EP-16	urbana	33°29'57,4" S 70°41'18,9" O
EP-17	urbana	33°29'54,5" S 70°41'12,2" O
EP-18	urbana	33°29'54,3" S 70°41'20,3" O
EP-19	urbana	33°29'52,1" S 70°41'17,1" O
EP-20	urbana	33°29'47,2" S 70°41'14,4" O

Finalizado el muestreo los tubos pasivos son enviados al Instituto Sueco de investigación ambiental (IVL) para su análisis que se realizó mediante un equipo de desorción térmica y cromatógrafo de gases.

2.5. Análisis de los muestreadores (tubos pasivos)

2.5.1. Equipo de desorción térmica y cromatógrafo de gases

Las muestras recolectadas por los tubos pasivos fueron extraídas mediante desorción térmica para luego ser analizadas con un sistema compuesto por un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas. Ver Figura 25.

- Equipo de desorción térmica Perkin-Elmer ATD 400
- Cromatógrafo de Gas Varian modelo 3400
- Columna capilar NB-54 de 50m x 0,32 mm de diámetro con 0,25 μm de espesor de fase estacionaria.
- Software Varian Star versión 4.0

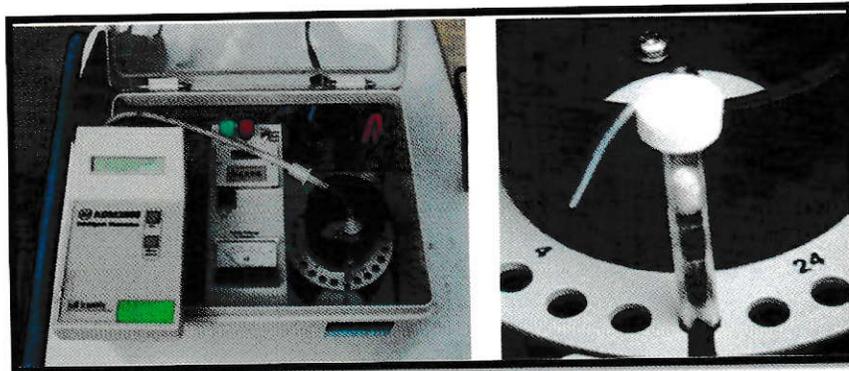


Figura 25: Sistema automático de toma de muestra y desorción térmica.

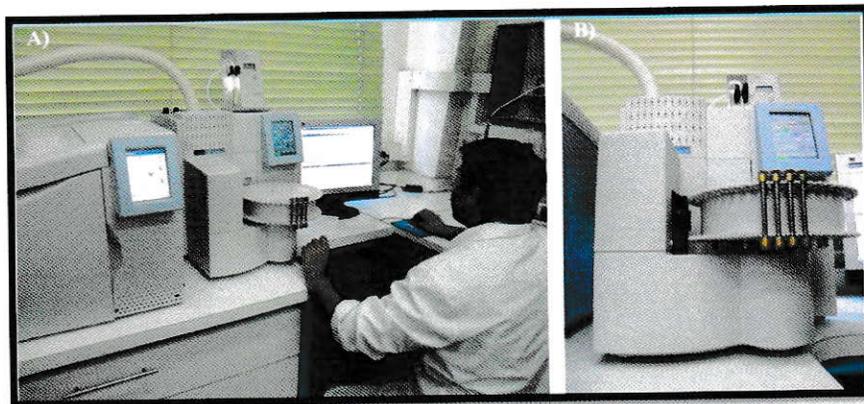


Figura 26: A) Equipamiento de GC-MS/ATD, B) equipo de ATD para la toma de muestras y análisis de los COV's.

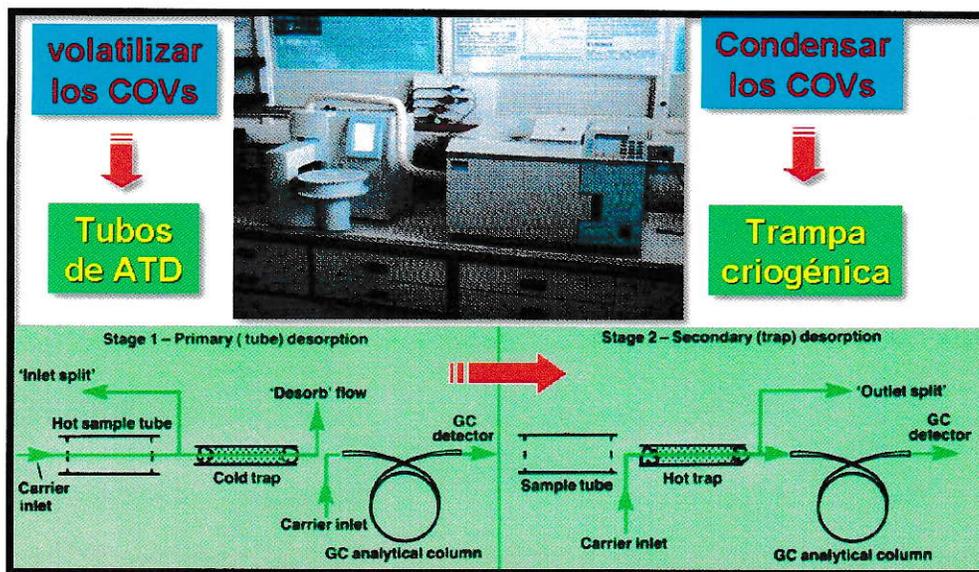


Figura 27: Esquema general de procesamiento de COVs mediante técnica de GC-MS/ATD.

2.5.2. Método

El método consta en realizar la desorción de los vapores orgánicos contenidos en los tubos pasivos, este paso se realiza en dos etapas:

- La primera donde el contaminante se desorbe térmicamente en su totalidad y es retenido en una trampa fría.
- En la segunda se produce una elevación instantánea de la temperatura de la trampa, reproduciendo así el efecto de una inyección directa al cromatógrafo de gases. (Jacques Mowrer, 1996)

La ventaja de este método es que la muestra se inyecta al cromatógrafo en muy pocos segundos, de modo que se obtienen picos estrechos y bien definidos.

A continuación se indican los parámetros analíticos y de funcionamiento del cromatógrafo de gases.

- Gas portador helio a 95 kPa
- Temperatura de transferencia de línea es de 225°C
- Temperatura de transferencia de línea es de 225°C
- Temperatura del detector 300°C
- Desorción de flujo constante 75 mL/min
- División de salida 5,7 mL/min
- Temperatura de desorción primaria 250°C
- Tiempo de desorción primaria 5 minutos
- Temperatura desorción secundaria 300°C
- Tiempo de desorción secundaria 15 minutos
- FID Detector de ionización de llama

2.5.2.1. Cálculos de concentración

Los datos arrojados por el cromatógrafo de gases corresponden a unidades de masa nanogramo (ng) las que luego tienen que ser convertidas a unidades de concentración $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jacques Mowrer, 1996) de acuerdo a la siguiente fórmula.

$$\text{Concentracion } \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = \frac{Xa(\text{ng}) \times 1000 \left(\frac{\text{ml}}{\text{l}} \right)}{Ua \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right) \times ST(\text{min})} - Ba \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) \quad (2)$$

Xa = Cantidad de compuesto detectado por el cromatógrafo (ng)

Ua = Tasa de adsorción del compuesto $\left(\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right)$

ST = Tiempo de muestreo (min)

Ba = Concentración del blanco ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Tabla 6: Tasa de adsorción de los compuestos en los tubos pasivos (Jacques Mowrer, 1996)

Compuesto	Tasa de Adsorción (mL/min)
Benceno	0,41
Tolueno	0,45
Etilbenceno	0,55
m-p-Xileno	0,55
o-Xileno	0,55

La tasa de adsorción depende de distintos factores: naturaleza del gas, naturaleza del adsorbente y de la temperatura. La adsorción en la superficie de los tubos pasivos ocurre por un proceso previo de difusión entre el medio y el tubo pasivo, explicado por la Ley de Fick estos dos

fenómenos se relacionan ya que ambas dependen de la naturaleza de los que interactúan y la temperatura, pero además esta última depende de la gradiente de concentración, por lo tanto como la naturaleza de los distintos gases es muy similar (peso molecular, volatilidad, estructura molecular tasa adsorción, etc) la naturaleza del adsorbente es igual para todos los casos al igual que la temperatura de exposición lo que determina una mayor o menor adsorción será la gradiente de concentración.

Para el caso de los blancos se calculan 3 tipos, dos de estos son generados en el mismo laboratorio, del cual uno es acondicionado bajo todos los procedimientos para la toma de muestra, un segundo blanco para serie de cada 48 muestras, estos son realizados para un control de calidad y para determinar los límites de detección de los distintos compuestos. Por último el tercer blanco es realizado en terreno, este blanco es útil para identificar interferencias adicionales que pueden ocurrir durante el muestreo y el transporte hacia y desde el punto de muestreo, por tanto es este blanco que es restado para la determinación de la concentración de cada compuesto. (Jacques Mowrer, 1996)

2.6. Modelación de datos

2.6.1. Software Surfer 9

Con la ayuda del software Surfer 9 (Golden Software), se generaron isolíneas de concentración para toda el área de interés de este estudio.

Este software permite interpolar a partir de datos puntuales reales, una malla regular de datos y generar curvas de nivel representativas del área estudiada. (Golden Software). El software se basa en un método geoestadístico de estimación de puntos que utiliza un modelo de Variograma mostrado en la Figura 28 para la obtención de datos "Kriging", el cual supone que la distancia entre puntos de la muestra refleja una correlación espacial que puede ser usada para explicar la variación en la superficie. Por lo tanto, puntos próximos en el espacio tienden a tener valores similares a éstos que aquellos ubicados a una distancia mayor. Este método ajusta una función matemática a un número específicos de puntos, o todos los puntos dentro de un radio especificado, determinando el valor de salida para cada posición. (Cressie, 1990).

El modelo Variograma especifica la variabilidad espacial del conjunto de datos (red resultante). Los pesos de interpolación que se aplican a los datos durante los cálculos de la red de puntos, son funciones directas del modelo de Variograma.

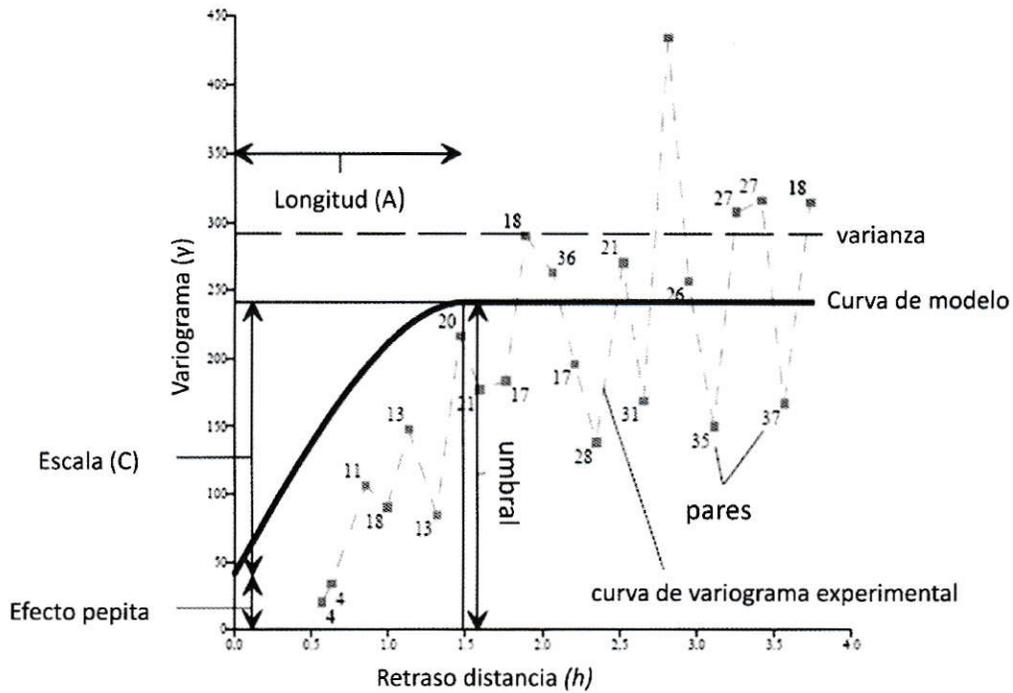


Figura 28: Modelo de Variograma con los nombres de los parámetros a utilizar.

Efecto Pepita

Este parámetro integra el error asociado a los datos, el que se debe a fluctuaciones aleatorias de la variable o a errores en el muestreo, en la práctica la magnitud del efecto Pepita representa una medida del error en el sistema.

Escala

La Escala (C) es la escala vertical para el componente de estructura del Variograma. Cada componente de un modelo de Variograma tiene su propia escala.

Umbral

El umbral es la escala vertical total del Variograma (efecto Pepita + Suma de todos los componente de la escala).

Longitud

La longitud es la distancia horizontal del Variograma.

Varianza

La varianza dada por la ecuación 3 es la desviación media al cuadrado de cada valor del valor medio. La varianza es indicada por la línea discontinua horizontal en el diagrama que se muestra la parte de arriba en la figura 28.

$$\text{varianza } (s^2) = \frac{\sum_{i=1}^n z_i^2}{n} - \left(\frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \right)^2 \quad (3)$$

Donde

n: es el número de datos

Pares

Pares representa el valor del Variograma promedio, para el grupo de pares, separados por una distancia especificada (ancho de retraso). El número junto a los símbolos cuadrados indica el número de pares dentro de cada distancia de retardo.

Modelo de la curva

Modelo de la curva muestra la forma del modelo de Variograma.

Curva experimental

La curva experimental muestra los grupos de pares en una parcela de distancia de separación respecto al Variograma estimado.

2.7. Pruebas estadísticas

2.7.1. Test de Shapiro-Wilks

El test de Shapiro-Wilks es un contraste de ajuste que se utiliza para comprobar si unos datos determinados (X_1, X_2, \dots, X_n) han sido extraídos de una población normal. Los parámetros de la distribución no tienen porqué ser conocidos y está adecuado para muestras pequeñas ($n < 50$) (Statpoint, 2006).

Un contraste de ajuste tiene como objetivo comprobar si con base en la información suministrada por una muestra se puede aceptar que la población de origen sigue una determinada distribución de probabilidad, en nuestro caso, la distribución normal. Por lo tanto, esta prueba mide la coherencia del ajuste con una recta. Cuanto mayor sea este valor estadístico, mayor desacuerdo habrá con la recta de normalidad, por lo que podremos rechazar la hipótesis nula la cual corresponde a que los datos provienen de una distribución normal. En otras palabras se rechaza la hipótesis nula si el parámetro de test de Shapiro Wilks "W" calculado $< W$ obtenido de tablas, este es dependiente del intervalo de confianza (95%) y del tamaño de la muestra "n" (González, 2006)

La ecuación a calcular corresponde a la siguiente:

$$w = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i^n (X_i - \bar{X}))^2}{n s^2} \quad (4)$$

Donde:

a_i^n : Constante que depende de cada diferencia entre muestras y número de muestra, se buscan en las tablas de Shapiro-Wilks (González, 2006)

n : Número de muestra

s^2 : Varianza

2.7.2. Coeficiente de correlación de Pearson

Varios estudios han utilizado el análisis de correlación para dilucidar las distintas fuentes de los compuestos orgánicos volátiles aromáticos. (Brocco D, 1997) (Christensen CS, 1999) (Na & Kim, 2001)

El coeficiente de correlación de Pearson (r) es un índice que mide la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas. A diferencia de la covarianza, la correlación de Pearson dada por la ecuación 5 es independiente de la escala de medida de las variables.

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \quad (5)$$

Donde:

σ_{xy} : Covarianza de (X,Y)

σ_x, σ_y : Desviaciones típicas de las distribuciones marginales.

El valor del índice de correlación de Pearson varía en el intervalo [-1, +1]:

- Si $r = 1$, existe una correlación positiva perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables denominada relación directa: cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en proporción constante.
- Si $0 < r < 1$, existe una correlación positiva.
- Si $r = 0$, no existe relación lineal. Pero esto no necesariamente implica que las variables son independientes: pueden existir todavía relaciones no lineales entre las dos variables.

- Si $-1 < r < 0$, existe una correlación negativa.
- Si $r = -1$, existe una correlación negativa perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables llamada relación inversa: cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en proporción constante.

Por lo tanto un alto índice de correlación entre especies indicaría que dichas especies provienen de una misma fuente y un bajo índice de correlación indicaría que las especies provienen de fuentes distintas.

2.7.3. Prueba de U Mann-Whitney, para dos muestras independientes.

Es una prueba no paramétrica aplicada a dos muestras independientes y es una buena alternativa cuando no se puede utilizar la prueba "t" de Student, en razón a que no se cumplen los requisitos que esta prueba exige (distribución normal). (Mendenhall, 2009)

La prueba de Mann-Whitney se usa para comprobar la heterogeneidad de dos muestras ordinales. El planteamiento de partida es:

1. Las observaciones de ambos grupos son independientes
2. Las observaciones son variables ordinales o continuas.
3. Bajo la hipótesis nula, las distribuciones de partida de ambas distribuciones es la misma.
4. Bajo la hipótesis alternativa, los valores de una de las muestras tienden a exceder a los de la otra.

Las fórmulas son las siguientes:

$$U_{1=n_1 n_2} + \frac{n_1(n_1+1)}{2} - \sum R_1 \quad (6)$$

$$U_{2=n_1 n_2} + \frac{n_2(n_2+1)}{2} - \sum R_2 \quad (7)$$

En donde:

U_1 y U_2 = Parámetros estadísticos de U Mann-Whitney.

n_1 = Tamaño de la muestra del grupo 1.

n_2 = Tamaño de la muestra del grupo 2.

R_1 = Sumatoria de los rangos del grupo 1.

R_2 = Sumatoria de los rangos del grupo 2.

Pasos a seguir para realizar el Test de Mann Whitney:

1. Determinar el tamaño de las muestras (n_1 y n_2).
2. Ordenar los datos en rangos desde el menor al mayor valor.
3. Calcular los valores de U_1 y U_2 , de modo que se elija el más pequeño para comparar con los valores críticos de U Mann-Whitney que dependen del intervalo de confianza (α) y del tamaño de las muestras (n_1 y n_2).
4. Decidir si se acepta o rechaza la hipótesis. Si el valor de U calculado es menor que el U crítico de tabla (Mendenhall, 2009), se rechaza la hipótesis nula, por lo tanto las distribuciones de las muestras no son la misma.

2.7.4. Estimación de la contribución de las Estaciones Distribuidora de Combustibles (EDC) a los niveles de BTEX en la Región Metropolitana (RM)

Para poder estimar la contribución que realizan las “EDC” a la atmósfera regional se utilizó la base de datos de todas las estaciones distribuidoras de combustible en la RM entregada por la Superintendencia de Energía y Combustible (SEC). Luego de ubicarlas se clasificaron en rural y urbanas. Las correspondientes a urbanas son las ubicadas en el Gran Santiago (Provincia de Santiago más las comunas de Puente Alto y San Bernardo) las rurales a las ubicadas en las provincias de Chacabuco, Cordillera, Maipo, Melipilla y Talagante. El número de EDC en la Región Metropolitana se resume en la siguiente tabla.

Tabla 7: Clasificación de EDC en la RM.

Tipo estación	n° de estaciones
Urbana	81
Rural	464

El volumen utilizado para conocer la emisión de las “EDC” corresponde a una aproximación. Se sigue el principio del “modelo celda fija” (Arzate, 2004). Las ventajas de este modelo son:

- Formulación matemática sencilla.
- Aplicable aun cuando la información que se tiene es limitada

Desventaja:

- Supone un mezclado uniforme de los contaminantes

El área de mezcla asumida corresponde a los 250 m a la redonda que se emplearon en el muestreo de este estudio. (Ver Figura 16 y Figura 17).

Se consideraron 2 escenarios con alturas distintas de mezcla, ya que no se conoce con exactitud la dispersión de estos compuestos.

En la Tabla 8 se presentan los dos escenarios estipulados.

Tabla 8: Volumen de dispersión del compuesto en distintos escenarios.

Escenario	Área de mezcla (m ²)	Altura de mezcla (m)	Volumen de mezcla (m ³)
1	49062,5	700	34343750
2	49062,5	300	14718750

Con las concentraciones obtenidas (ver tablas 14 y 16) correspondiente a los datos de concentración de la dos "EDC" más el volumen de los distintos escenarios de la Tabla 8 se puede calcular lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 \text{Aporte de la EDC (ton/año)}_{(rural \text{ o } urbana)} = & \\
 \left[x \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) \text{ estimada para estación} \right] \times \text{volumen de mezcla (m}^3) \times & \\
 n^\circ \text{ de estaciones} \times 1E - 9 \times \frac{365}{10} & \quad (8)
 \end{aligned}$$

En donde:

X: Concentración estimada para la estación ($\mu g/m^3$)

1 E-9: Factor de conversión

365/10: Corresponde a la relación entre los días muestreados y los días de un año.

Si sumamos el aporte realizado por las distintas clasificaciones de estaciones, se obtiene el aporte total de todas las "EDC" en la RM.

$$\text{Aporte total EDC} = \text{aporte EDC rural} + \text{aporte EDC urbana} \quad (9)$$

2.7.5. Estimación de aporte a nivel regional de las Estaciones Distribuidora de Combustibles (EDC) por método EPA (Environmental Protection Agency)

Las estimaciones se realizaron con Factores de Emisión (FE) del apéndice 42 de la EPA (EPA, www.epa.gov), los valores son los siguientes:

Tabla 9: Emisiones por litro de combustible en las distintas operaciones dentro de la EDC.

Fuentes de emisión	FE (mg/L)
Llenado de estanque de almacenamiento	880
Respiración de estanque	120
Pérdidas no controladas en carga a estanque vehículo	1320
Derrames	80

Para poder utilizar los factores de emisión se necesita tener información acerca de los litros de combustible descargados, valores que se muestran en la Tabla siguiente.

Tabla 10: litros de combustible descargado en un mes.

Combustible	Urbana (L/mes)	Rural(L/mes)
93 octanos	4100	920
95 octanos	1900	680
97 octanos	3570	860
Diesel	1540	640

Esta información fue recopilada de las EDC analizadas y fue tomada como patrón para el resto de las estaciones.

Para los cálculos se consideró que los distintos tipos de combustible sufren la misma evaporación.

El aporte a nivel regional de las "EDC" (rural o urbana) calculado con factores de emisión se determinó con la ecuación siguiente.

$$\begin{aligned} \text{Aporte de la EDC (ton/año)}_{(rural \text{ o } urbana)} = \\ (\sum FE) \times \text{litros descargados} \times 1E^{-9} \times 12 \text{ meses} \times \\ n^{\circ} \text{ de estaciones} \end{aligned} \quad (10)$$

El aporte total de las EDC a la Región Metropolitana es calculado de acuerdo a:

$$\text{Aporte total EDC} = \text{aporte EDC rural} + \text{aporte EDC urbana} \quad (11)$$

2.7.6. Estimación de la contribución al MP_{2,5} a causa de las Estaciones Distribuidoras de combustible (EDC).

La estimación se realizó considerando valores obtenidos en pruebas bajos condiciones controladas (Seinfeld J. O., 1997). La fracción de gases orgánicos reactivos (tolueno, etilbenceno y o-m-p-xileno) que son convertidos a AOS se estimó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Y = M_o \sum_i \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_o} \quad (12)$$

Donde:

Y = Fracción de un gas reactivo orgánico

que se convierte en aerosol a través de procesos de oxidación.

M_o = Concentración de la parte orgánica del MP ($\frac{\mu g}{m^3}$)

$\alpha_i, K_{om,i}$ = Constantes de ajuste de la curva.

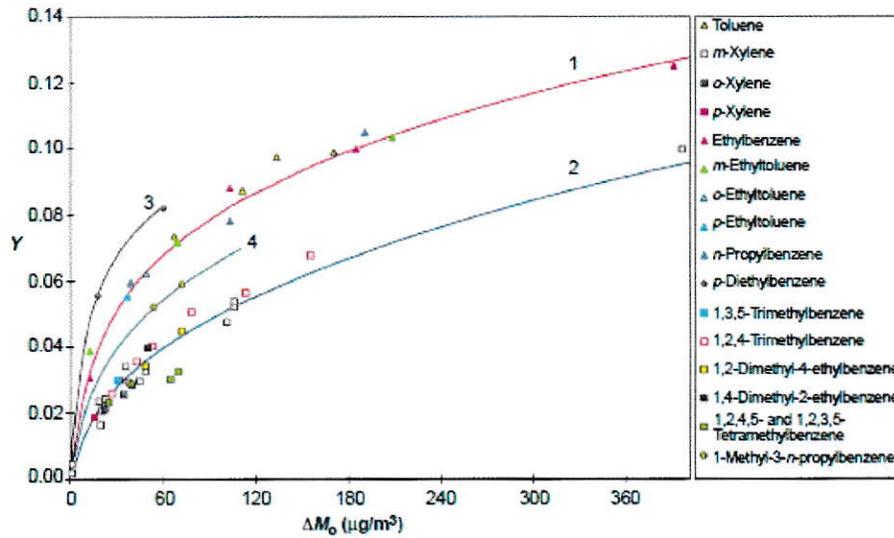


Figura 29: Rendimiento de aerosoles orgánicos secundarios en función de la concentración total de la masa orgánica en el MP.

El tolueno y etilbenceno se comportan como la curva "1", en cambio los xilenos como la curva "2", los valores para las constantes son las siguientes:

Tabla 11: Constantes para las distintas curvas.

Compuesto	α_1	$K_{om,1}$	α_2	$K_{om,2}$
Tolueno	0,071	0,053	0,138	0,0019
Etilbenceno	0,071	0,053	0,138	0,0019
o-Xileno	0,038	0,042	0,167	0,0014
m-Xileno	0,038	0,042	0,167	0,0014
p-Xileno	0,038	0,042	0,167	0,0014

Mo corresponde a la fracción orgánica del $MP_{2,5}$ y de acuerdo a (CONAMA, PPDA, 2010) ésta corresponde al 39% del total del $MP_{2,5}$. La información requerida para los cálculos se obtiene desde el Sistema de Administración de Información Ambiental – Airviro de propiedad de la autoridad ambiental metropolitana. Para la "EDC" urbana se utiliza la información obtenida en las estaciones de monitoreo La Florida y El Bosque, y para la EDC rural, las estaciones Cerrillos y Talagante. La Tabla 12 resume estos valores

Tabla 12: Fracción orgánica del MP_{2,5} para las distintas EDC.

	Urbana (µg/m ³)	Rural (µg/m ³)
MP _{2,5}	21,5	16,4
Mo (39%)	8,4	6,4

Para determinar la contribución de los AOS al MP_{2,5} se utilizaron la siguientes ecuaciones:

$$\left[\text{concentración convertida a AOS} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] \right] = Y \times Mo \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] \quad (13)$$

Donde:

Y = fracción de un gas reactivo orgánico que se convierte en aerosol a través de procesos de oxidación

Mo = concentración de la parte orgánico del material particulado

$$\% \text{ contribución al MP}_{2,5} = \frac{\left[\text{concentración convertida a AOS} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] \right] \times \text{MP}_{2,5}}{100} \quad (14)$$

III. RESULTADOS

Los tubos pasivos fueron instalados en los puntos anteriormente señalados ver Figuras 16 y 17 con el siguiente período de muestreo.

Tabla 13: Período de muestreo.

Punto	inicio (fecha/hora)	termino (fecha/hora)
EP-01	27-08-2010 18:35	07-09-2010 12:25
EP-02	27-08-2010 18:25	07-09-2010 12:32
EP-03	27-08-2010 18:18	07-09-2010 12:35
EP-04	27-08-2010 14:40	07-09-2010 12:38
EP-05	27-08-2010 17:24	07-09-2010 12:50
EP-06	27-08-2010 17:36	07-09-2010 13:10
EP-07	27-08-2010 14:53	07-09-2010 12:46
EP-08	27-08-2010 17:54	07-09-2010 13:00
EP-09	27-08-2010 18:10	07-09-2010 13:15
EP-10	27-08-2010 17:45	07-09-2010 13:05
EP-11	01-09-2010 10:17	10-09-2010 10:05
EP-12	01-09-2010 10:24	10-09-2010 -----
EP-13	01-09-2010 09:41	10-09-2010 09:53
EP-14	01-09-2010 11:02	10-09-2010 10:27
EP-15	01-09-2010 11:09	10-09-2010 10:32
EP-16	01-09-2010 10:04	10-09-2010 10:00
EP-17	01-09-2010 11:17	10-09-2010 10:37
EP-18	01-09-2010 10:32	10-09-2010 10:12
EP-19	01-09-2010 10:47	10-09-2010 10:17
EP-20	01-09-2010 10:54	10-09-2010 10:23

Tabla 14: Resultados para red de muestreo zona rural

Rural	Benceno $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Tolueno $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Etilbenceno $\mu\text{g}/\text{m}^3$	m-p Xileno $\mu\text{g}/\text{m}^3$	o-Xileno $\mu\text{g}/\text{m}^3$
EP-01	2,3 \pm 0,1	9,7 \pm 0,3	3,0 \pm 0,2	10 \pm 0,4	3,8 \pm 0,2
EP-02	2,1 \pm 0,1	8,1 \pm 0,3	2,4 \pm 0,1	8,0 \pm 0,3	3,0 \pm 0,1
EP-03	1,9 \pm 0,1	8,9 \pm 0,3	2,1 \pm 0,1	7,0 \pm 0,3	2,7 \pm 0,1
EP-04	2,8\pm0,1	15,0\pm0,5	4,1\pm0,2	14\pm0,6	5,7\pm0,2
EP-05	1,7 \pm 0,1	6,0 \pm 0,2	1,8 \pm 0,1	6,3 \pm 0,3	2,4 \pm 0,1
EP-06	2,6 \pm 0,1	13 \pm 0,5	2,6 \pm 0,1	8,2 \pm 0,3	3,2 \pm 0,1
EP-07	2,1 \pm 0,1	6,7 \pm 0,2	2,3 \pm 0,1	7,6 \pm 0,3	2,9 \pm 0,1
EP-08	1,6 \pm 0,1	5,2 \pm 0,2	1,8 \pm 0,1	5,9 \pm 0,2	2,4 \pm 0,1
EP-09	1,8 \pm 0,1	5,6 \pm 0,2	2,1 \pm 0,1	6,3 \pm 0,3	2,5 \pm 0,1
EP-10	1,9 \pm 0,1	6,7 \pm 0,2	2,3 \pm 0,1	6,8 \pm 0,3	2,7 \pm 0,1

Con los resultados obtenidos se procedió a la modelación de isolíneas de concentración para cada compuesto en todo el entorno seleccionado.

El punto EP-04 corresponde a la estación distribuidora de combustible, también llamada como bencinera en los siguientes gráficos de isolíneas.

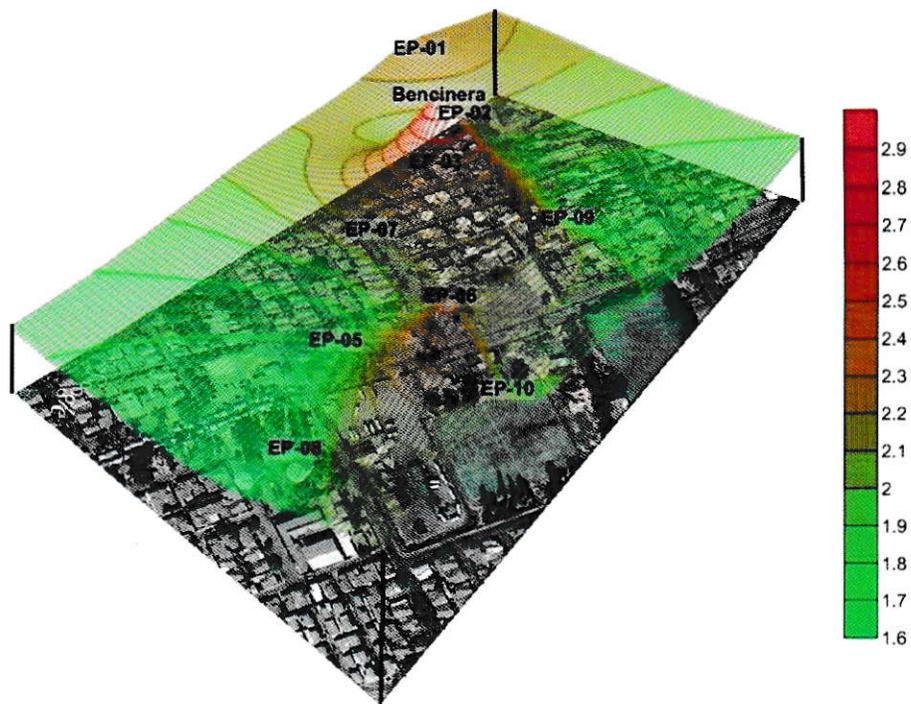


Figura 30: Isolíneas de concentración de benceno para estación de servicio rural.

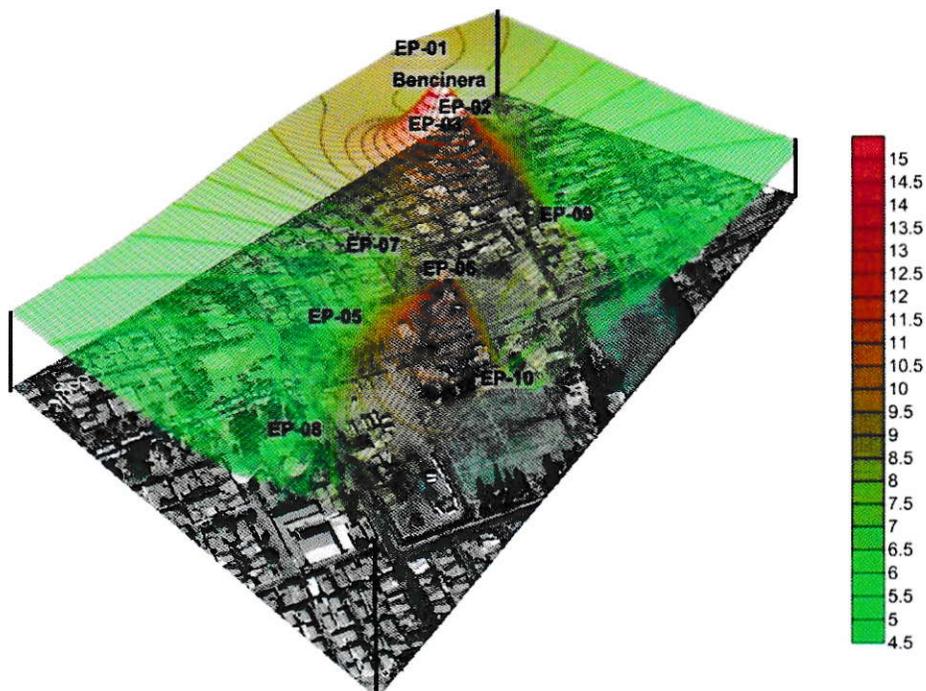


Figura 31: Isolíneas de concentración de tolueno para estación de servicio rural.

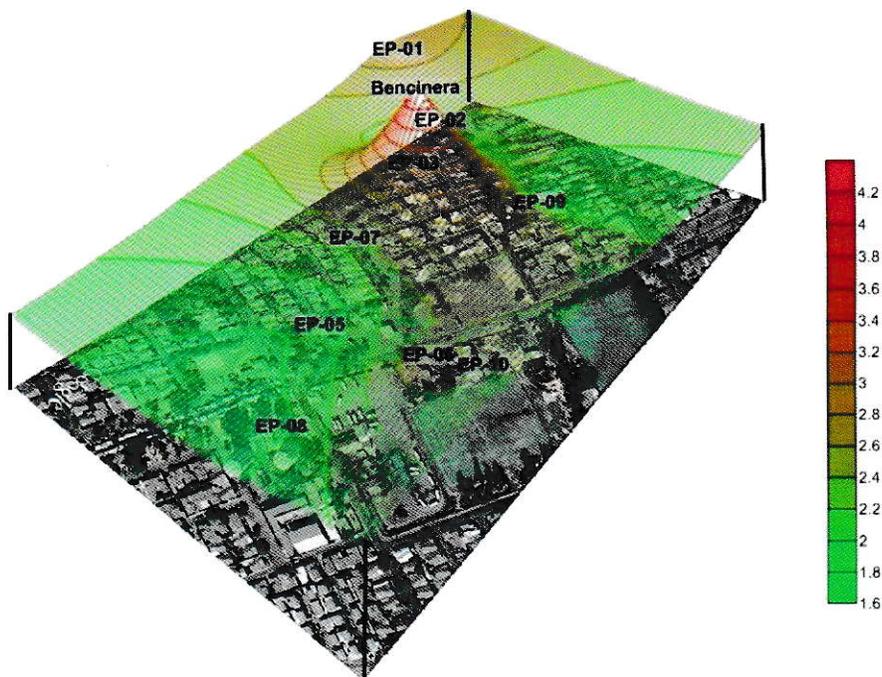


Figura 32: Isolíneas de concentración de etilbenceno para estación de servicio rural.

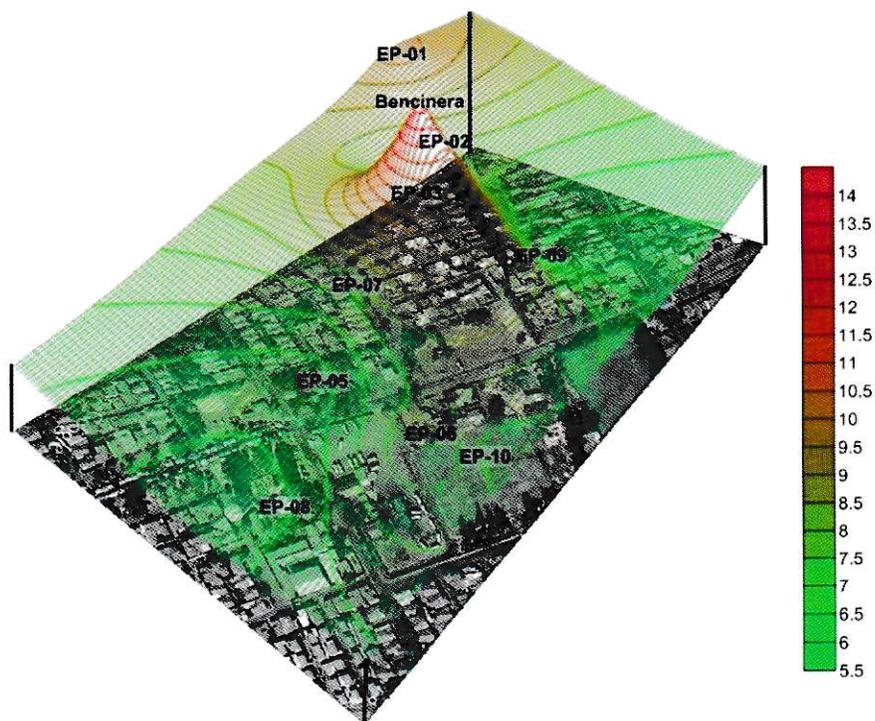


Figura 33: isolíneas de concentración de m-p-xileno para estación de servicio rural.

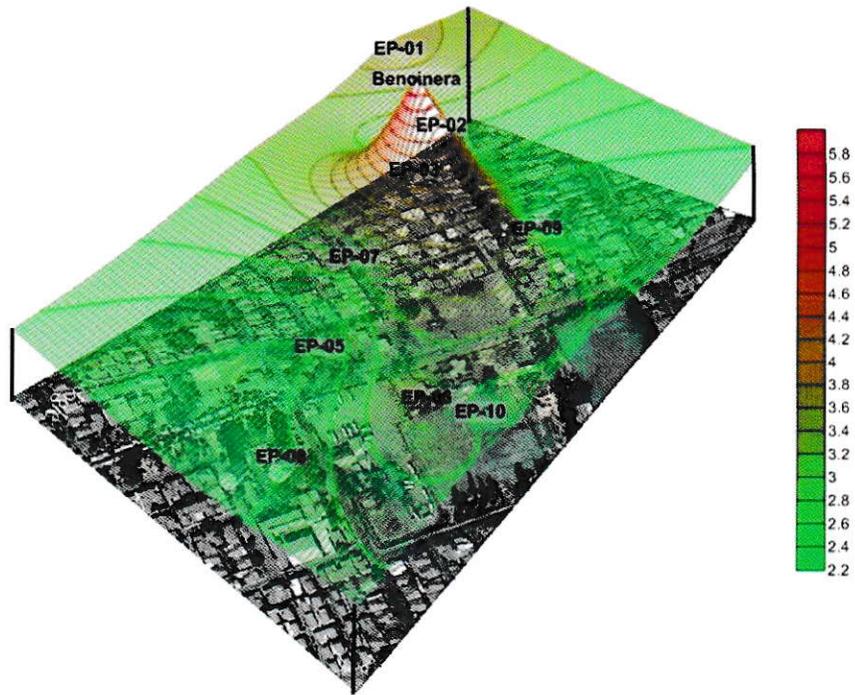


Figura 34: Isolíneas de concentración de o-xileno para estación de servicio rural.

**3.1.1. Análisis de correlación de Pearson para Estación
Distribuidora de Combustible (EDC) rural**

Tabla 15: Correlación de pearson² (R²) entre elementos para EDC rural

Rural	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m-p- Xileno	o-Xileno
Benceno	1,000	0,834	0,737	0,664	0,699
Tolueno		1,000	0,485	0,449	0,475
Etilbenceno			1,000	0,907	0,926
m-p-Xileno				1,000	0,992
o-Xileno					1,000

Tabla 16: Resultados para red de muestreo zona urbana.

Urbana	Benceno ug/m³	Tolueno ug/m³	Etilbenceno ug/m³	m-p Xileno ug/m³	O-Xileno ug/m³
EP-11	3,7±0,1	33±1,2	6,0±0,3	21±0,9	7,8±0,3
EP-12	-	-	-	-	-
EP-13	8,9±0,3	80±2,8	17±0,9	65±2,7	23±0,9
EP-14	3,2±0,1	24±0,8	5,4±0,3	19±0,8	7,0±0,3
EP-15	3,1±0,1	17±0,6	5,2±0,3	19±0,8	7,1±0,3
EP-16	2,9±0,1	17±0,6	5,0±0,3	19±0,8	6,8±0,3
EP-17	3,1±0,1	19±0,7	5,9±0,3	22±0,9	7,6±0,3
EP-18	3,1±0,1	20±0,7	5,4±0,3	20±0,8	7,3±0,3
EP-19	3,0±0,1	18±0,6	5,6±0,3	20±0,8	7,8±0,3
EP-20	3,7±0,1	29±1,0	6,0±0,3	22±0,9	8,1±0,3

El punto EP-13 corresponde a la estación distribuidora de combustible, también llamada como bencinera en los siguientes gráficos de isolíneas. El punto EP- 12 fue sustraído del lugar en el momento del muestreo.

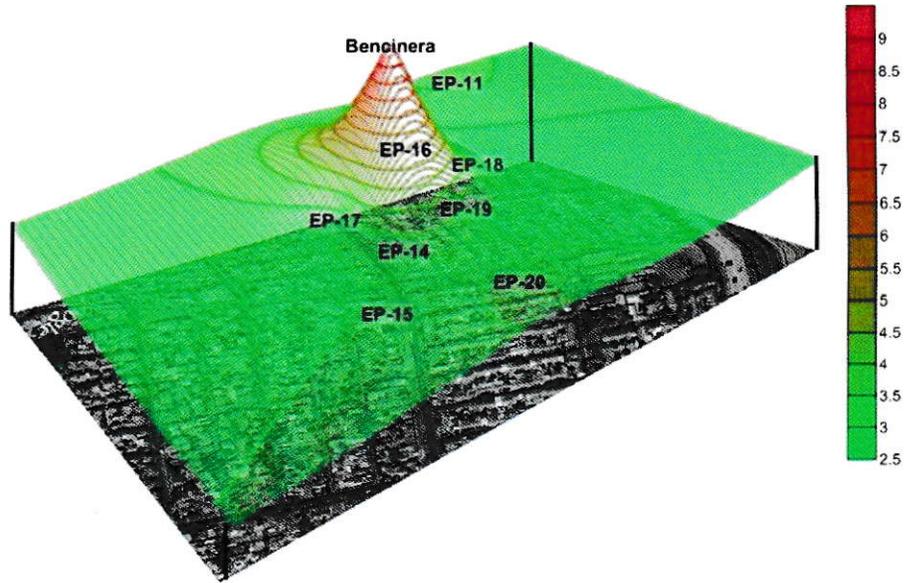


Figura 35: Isolíneas de concentración de benceno para estación de servicio urbana.

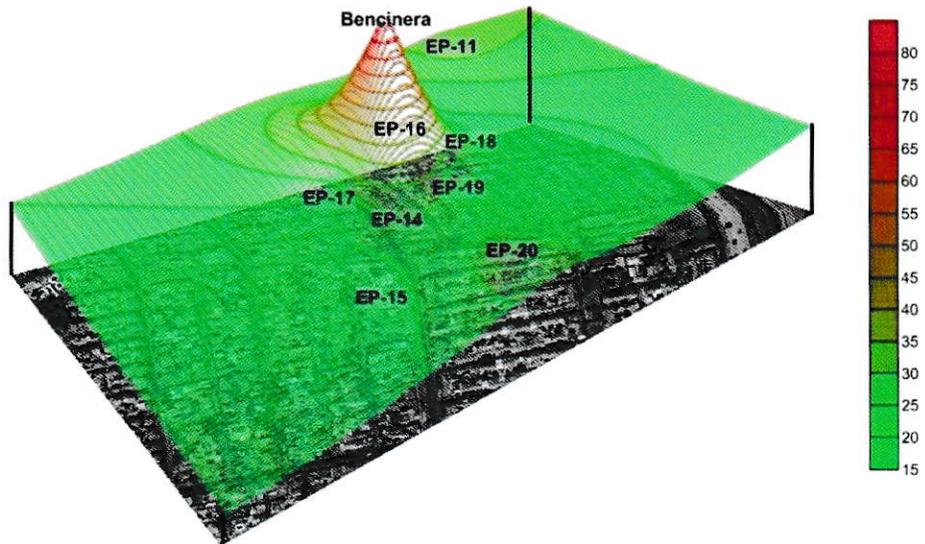


Figura 36: Isolíneas de concentración de tolueno para estación de servicio urbana.

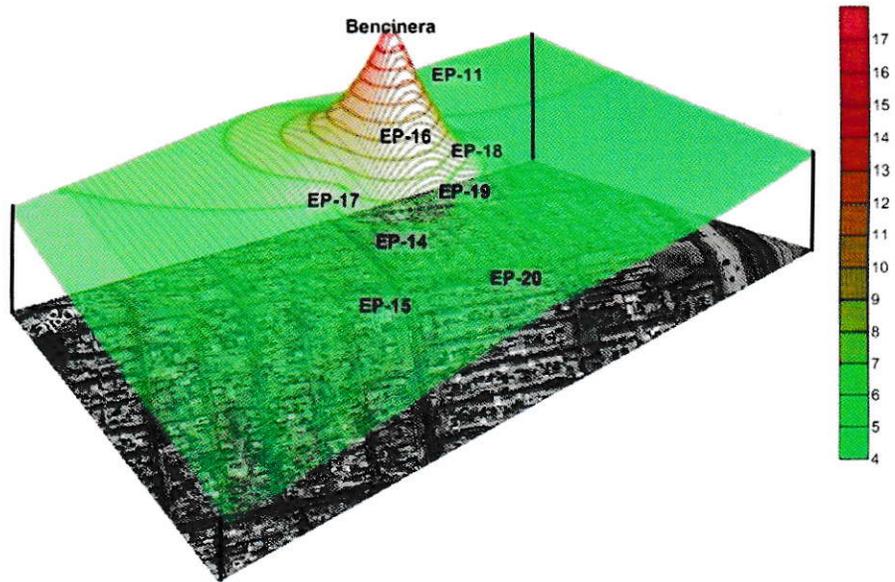


Figura 37: Isolíneas de concentración de etilbenceno para estación de servicio urbana.

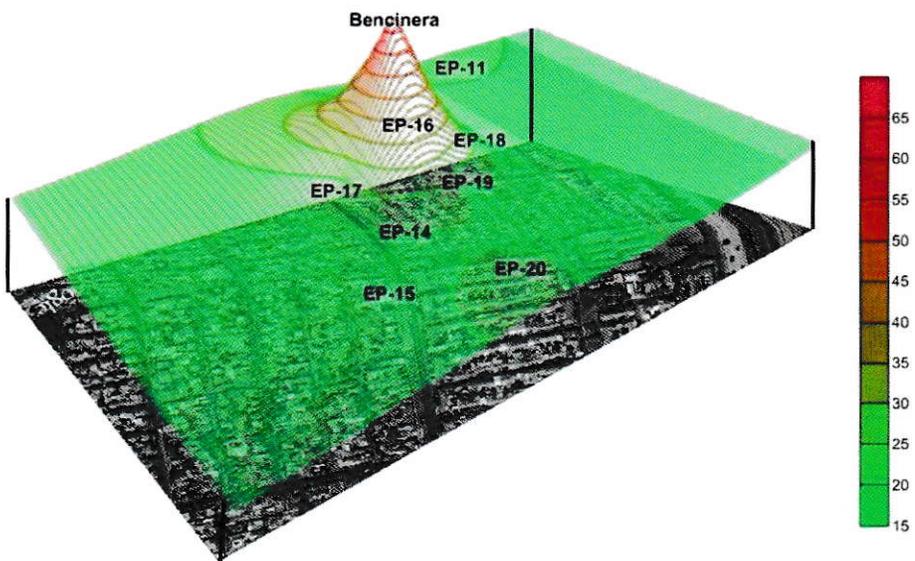


Figura 38: Isolíneas de concentración de m-p-xileno para estación de servicio urbana.

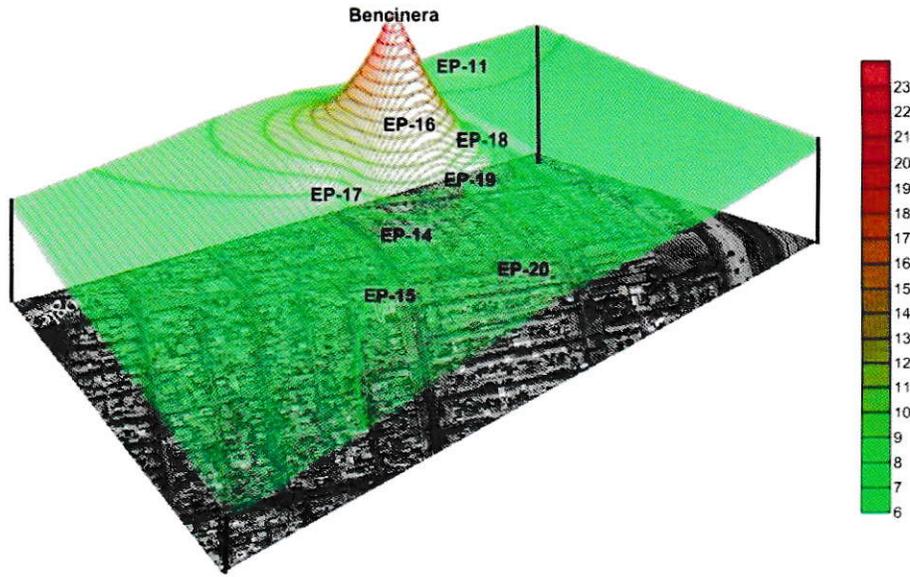


Figura 39: Isolíneas de concentración de o-xileno para estación de servicio urbana.

**3.1.2. Análisis de correlación de Pearson para Estación
Distribuidora de Combustible (EDC) urbana**

Tabla 17: Correlación de pearson² (R²) entre elementos para EDC urbana.

Urbana	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m-p- Xileno	o-Xileno
Benceno	1,000	0,978	0,990	0,988	0,988
Tolueno		1,000	0,950	0,943	0,941
Etilbenceno			1,000	0,999	0,998
m-p-Xileno				1,000	0,999
o-Xileno					1,000

3.2. Análisis estadístico

3.2.1. Test de Shapiro-Wilks

Tabla 18: Valores $-p$ calculados para test de Shapiro-Wilks.

	Benceno	Tolueno	Etilbenceno	m-p-Xileno	o-Xileno
Rural	0,0754	0,1118	0,0271	0,0095	0,0019
Distribución	N	N	NN	NN	NN
Urbana	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000
Distribución	NN	NN	NN	NN	NN

N: distribución normal

NN: distribución no normal

Como los valores de p - del test de Shapiro-Wilks son en su mayoría menores a 0,05 se rechaza la hipótesis nula que estipula que los datos están distribuidos normalmente. De acuerdo a esto se procede a realizar un test no paramétrico Mann-Whitney para determinar si los 2 sitios de muestreo difieren entre sí.

3.2.2. Prueba no paramétrica de Mann-Whitney.

Tabla 19: Valores de U para test no paramétrico de Mann-Whitney.

	Benceno	Tolueno	etilbenceno	m-p Xileno	o-xileno
U_r	90	90	90	90	90
U_u	0	0	0	0	0

Como el valor crítico de U es 65 (sacado de tabla (Mendenhall, 2009) el cual depende de el valor de n para cada muestra y el intervalo de confianza α) es mayor que el menor U calculado se rechaza hipótesis nula que especifica que las muestras no difieren. El valor U calculado para comparar con dato de tabla (Mendenhall, 2009) siempre se utiliza el menor. (Ver ítem 2.7.3)

3.2.3. Relaciones entre bencineras

Tabla 20: Promedio de las concentraciones del entorno excluyendo a la estación distribuidora de combustible urbana (sEDCu), concentraciones medidas en la estación (EDCu) y diferencia entre ellas.

Compuesto	Promedio sin bencinera (sEDCu) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bencinera (EDCu) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(EDCu-sEDCu) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(EDCu/sEDCu)
Benceno	3,2	8,9	5,7	2,8
Tolueno	22,2	80	57,8	4,1
Etilbenceno	5,6	17,0	11,4	3,0
m-p-Xileno	20,2	65	44,8	3,2
o-Xileno	7,5	23,0	15,5	3,1
Promedio			27,1	3,3

Tabla 21: Promedio de las concentraciones del entorno excluyendo a la estación distribuidora de combustible rural (sEDCr), concentraciones medidas en la estación (EDCr) y diferencia entre ellas.

Compuesto	Promedio sin bencinera (sEDCr) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bencinera (EDCr) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(EDCr - sEDCr) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(EDCr/sEDCr)
Benceno	2,0	2,8	0,8	1,4
Tolueno	7,8	14,9	7,1	1,9
Etilbenceno	2,2	4,1	1,8	1,8
m-p-Xileno	7,4	14,0	6,7	1,9
o-Xileno	2,8	5,7	2,9	2,0
Promedio			3,9	1,8

En la Tabla 20 y 21 se entregan las contribuciones de la distribuidora de combustible a cada compuesto en su entorno inmediato. Esto se realizó considerando que las concentraciones medidas en los alrededores correspondían a una concentración “background” del sitio. Al sustraer esta concentración promedio a la concentración obtenida para la bencinera, se puede obtener la contribución hecha por la “EDC” para cada uno de los compuestos medidos.

Además se calcularon los cuocientes entre las concentraciones promedio medidas en la “EDC” y sus alrededores para poder establecer la relación que existe entre una “EDC” específica y su entorno. En la Figura 40 se representan estas relaciones.

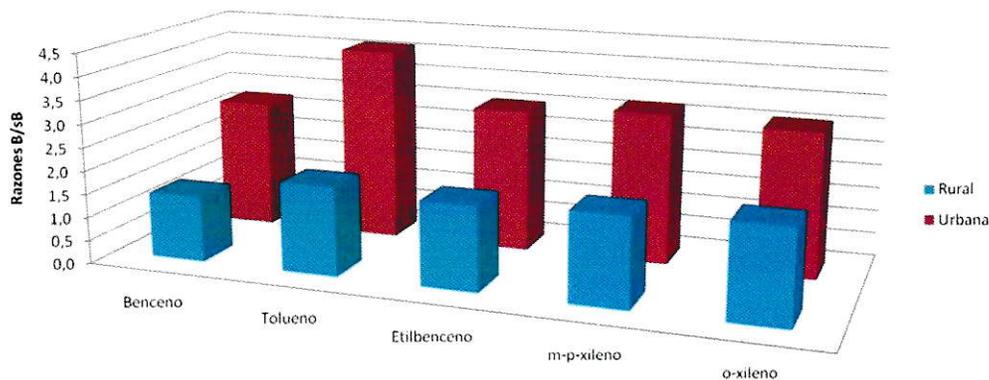


Figura 40: razón entre concentraciones medidas en la estación distribuidora de combustible y el promedio de las concentraciones medidas en el entorno.

En la Tabla 22 se resuelve el cuociente entre las contribuciones realizados por cada estación distribuidora de combustible.

Tabla 22: Cuociente entre las contribuciones generadas por cada estación distribuidora de combustible

Compuesto	$(EDCu-sEDCu)/(EDCr - sEDCr)$
Benceno	6.8
Tolueno	8.1
Etilbenceno	6.3
m-p-Xileno	6.7
o-Xileno	5.4

Esta relación confirma la diferencia de aportes entre la distinta clasificación de "EDC".

**3.2.4. Estimación de la contribución de las Estaciones
Distribuidoras de Combustible (EDC) a los niveles de BTEX
en la Región Metropolitana (RM)**

Con los resultados de las Tablas 20 y 21, los datos de las Tablas 7 y 8 se calcularon las contribuciones de las EDC de acuerdo con las ecuaciones 8 y 9. Estos resultados se muestran en la Tabla siguiente.

Tabla 23: Contribución de las EDC a la RM.

Compuesto	Contribución EDC urbana (ton/año)	Contribución EDC rural (Kg/año)	Aporte total EDC (ton/año)
Escenario 1			
Benceno	3,3	81,2	3,4
Tolueno	33,6	720,9	34,3
Etilbenceno	6,6	182,8	6,8
m-p-Xileno	26,1	680,3	26,7
o-Xileno	9,0	294,5	9,3
Contribución total			80,5
Escenario 2			
Benceno	1,4	34,8	1,5
Tolueno	14,4	309,0	14,7
Etilbenceno	2,8	78,3	2,9
m-p-Xileno	11,2	291,6	11,5
o-Xileno	3,9	126,2	4,0
Contribución total			34,3

3.2.5. Estimación de aporte a nivel regional de las estaciones distribuidoras de combustibles por método EPA (Environmental Protection Agency)

Con los datos las Tablas 9 y 10, se calculó de acuerdo a la ecuación 10 el aporte de las EDC a los niveles de concentración de BTEX en la RM para cada sector por separado, (rural y urbano). Con la ecuación 11, el aporte total de las EDC a la RM, mediante el método EPA.

Tabla 24: Contribución de las EDC a nivel regional (por método EPA).

	EDC urbana (ton/año)	EDC rural (ton/año)	Aporte total EDC (ton/año)
Contribución	148,5	7,23	155,7

Estos resultados corresponden a la contribución a los niveles de COV's por las "EDC" y no la contribución a los niveles de BTEX. Por tanto, los valores de BTEX estimados con este método deben ser menores a la contribución determinada de 155,7 ton/año.

3.2.6. Estimación de la contribución al MP_{2,5} a consecuencia de las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC)

Con los datos de las Tablas 11 y 12 y las Ecuaciones 13 y 14, se calcularon las concentraciones convertidas a AOS y el % de contribución al MP_{2,5} para las distintas EDC. Los resultados se muestran en la Tabla 25

Tabla 25: Estimación de la contribución al MP_{2,5} a consecuencia de las EDC.

Compuesto	EDC urbana		EDC rural	
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%
Tolueno	0,69	3,19	0,17	1,02
Etilbenceno	0,16	0,76	0,05	0,29
o-Xileno	0,11	0,51	0,03	0,18
m-Xileno	0,15	0,69	0,04	0,23
p-xileno	0,15	0,69	0,04	0,23
Aporte total	1,26	5,85	0,32	1,96

3.2.7. Análisis histórico

En la tabla 26 se presenta un resumen de resultados históricos de muestreo en distintos sectores de la Región Metropolitana. Esta información se puede analizar con los resultados determinados en este Seminario de Título.

Tabla 26: Comparación de resultados con distintos estudios realizados en la RM.

Compuesto	1995 (Rasmussen, 1995)	1996 Información personal de D. Von Baer	2000 (Rappengluck B., 2000)	2005 (Rappengluck, 2005)	Rural 2010	Urbana 2010
Benceno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8,88	21,33	5,02	1,33	2,09	3,84
Tolueno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	17,03	33,29	14,32	6,54	8,49	28,58
Etilbenceno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2,93	5,13	2,13	1,28	2,43	6,85
m-p-Xileno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10,43	20,64	7,82	3,32	8,03	25,21
o-Xileno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4,11	8,20	3,51	1,85	3,12	9,18

Es común encontrar en estudios la relación entre BTEX, dado que normalmente se sigue un patrón definido. (Rappengluck & Fabian, 1998). Lo que comúnmente se encuentra, cuando el aporte corresponde a las emisiones vehiculares o de combustibles, es una relación 1:2:3 benceno, tolueno y suma de xilenos, respectivamente. Alguna desviación en estos números puede indicar situaciones relevantes o un aporte de otra fuente.

En la Tabla 27 se entrega la relación entre estos compuestos de acuerdo a referencias anteriormente señaladas.

Tabla 27: Relaciones entre BTEX.

Relaciones						
Compuesto	1995	1996	2000	2005	2010	2010
Benceno	1	1	1	1	1	1
Tolueno	1,9	1,6	2,9	4,9	4,1	7,4
Xilenos	1,6	1,4	2,3	3,9	5,3	9,0

IV. DISCUSIÓN

Análisis de isolíneas de concentración para Estación Distribuidora de Combustible (EDC) rural

De las Figuras 30 a 34 se desprende que los puntos máximos observados corresponden a:

- Bencinera correspondiente al punto EP-4 en la Tabla 14, que como era de esperar entrega valores máximos para todos los compuestos analizados.
- Otro punto que presenta valores altos es el EP-06, ubicado a pocos metros de una vulcanización, debido al uso de solventes en estos establecimientos y es esa la razón de los altos valores para el benceno y tolueno.
- Finalmente el punto EP-01 instalado en la Avenida 21 de Mayo en Peñaflor, calle constantemente transitada por locomoción colectiva, que sirve como un indicativo del aporte de las fuentes móviles a los BTEX.

La modelación con isolíneas de concentración nos permite tener una aproximación de la distribución espacial que tienen los contaminantes, además de entregarnos una proximidad de las concentraciones en los puntos que no fueron muestreados.

Análisis de correlación para Estación Distribuidora de Combustible (EDC) rural

Del análisis de correlación para la estación de servicio rural se puede visualizar los elementos que poseen alguna relación ya sea positiva o negativa.

- Las correlaciones (R^2) más significativas van desde 0,974 - 0,989 correspondiente a los pares etilbenceno- xilenos, de los cuales se puede inferir que tienen un origen común.
- Las correlaciones menos significativas están en un intervalo 0,699- 0,722 para los pares tolueno-etilbenceno y tolueno-xileno. De igual manera la correlación es positiva pero menor. Esto indica que dichos compuestos no poseen las mismas fuentes emisoras.
- El caso del tolueno es en particular más relevante que los demás. pues presenta los índices de correlación más bajos, lo que refleja un aporte en distintas proporciones por las distintas fuentes como se explicó anteriormente; la presencia de la vulcanización y una calle transitada. Dichas fuentes alteraron el mapa de concentración mostrando más de un máximo.

Análisis de isolíneas de concentración para Estación Distribuidora de Combustible (EDC) urbana

El mapa de isolíneas de concentración para la "EDC" urbana presentó notables diferencias en comparación con lo observado en la "EDC" rural. Las diferencias son:

- La "EDC" urbana presenta como único máximo el punto donde está la bencinera.
- Todos los puntos de muestreo en el entorno de "EDC" presentan niveles muy similares, independiente de la distancia y la dirección con respecto a la "EDC".

Esto demuestra una situación homogénea en todo el entorno, por lo tanto la situación ocurrida en este caso puede generalizarse a toda la región.

Análisis de correlación para la Estación Distribuidora de Combustible (EDC) urbana.

Del análisis de correlación correspondiente a la EDC urbana se observa que para todos los compuestos las correlaciones son positivas, entre 0,941 y 0,998 lo que indica, con diferencias mínimas, una dependencia positiva entre uno y otro compuesto. Por lo tanto se puede inferir que la fuente de los compuestos BTEX es la misma y corresponde a la EDC o emisiones vehiculares que alteran por igual todo el entorno.

Análisis estadísticos

En base a los resultados que se resumen en la Tabla 19, el test de Mann-Whitney determina la diferencia entre dos muestras e indica que el aporte a su entorno es desigual para estas dos "EDC". Esto hace que sea necesaria una clasificación o diferenciación del tipo de "EDC" presentes en la Región Metropolitana. Esta información es necesaria para conocer el real aporte de la totalidad de las "EDC" a la región en función de una clasificación predefinida. Ver Anexo n°5: Mapa de Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) en la RM.

Relaciones entre Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC)

Como se puede ver en las Tablas 20 y 21 las contribuciones realizadas por las estaciones distribuidoras de combustible a su entorno son distintas, las principales diferencias son:

- La "EDC" urbana en promedio a cada compuesto (BTEX) contribuyó en $27,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a diferencia de los $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de la rural.
- Con respecto a los cuocientes encontrados (ver Tabla 20 y 21) la "EDC" urbana aporta en promedio 3,3 veces a los niveles de concentración de BTEX, en cambio la "EDC" rural contribuye en promedio 1,8 veces más a los niveles de concentración de estas sustancias en su entorno inmediato.
- Los cuocientes encontrados sirven para tener una idea de las concentraciones que se pueden alcanzar en torno las "EDC" muestreando sólo sus alrededores.
- En la Tabla 22 se entrega el cuociente entre las contribuciones realizadas por cada EDC. Esto corrobora el importante aporte que realizan las estaciones distribuidoras de combustibles urbanas, en comparación con las rurales, a los niveles de concentración de BTEX en la atmósfera.
- Las "EDC" aportan en forma significativa a las concentraciones, en la atmósfera de tolueno y m-p-xileno debido a que estos compuestos se presentan en los combustibles de elevado octanaje.

Estimación del aporte a los niveles de BTEX y COV's en la RM por las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC)

De acuerdo a los dos métodos utilizados (ver Tabla 23 Contribución de las EDC a la RM y Tabla 24: Contribución de las "EDC" a nivel regional (por método EPA) se puede determinar, en forma aproximada, el aporte que realizan las "EDC" a los niveles de BTEX y COV's.

- Con el primer método (ver ítem 3.2.4 Estimación de la contribución de las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) a los niveles de BTEX en la Región Metropolitana RM, el aporte fluctúa entre 80,5 y 34,3 (ton/año). Este rango se debe a que no se conoce con exactitud el volumen en el cual se dispersarán los contaminantes, por tanto, se aproximó a una altura máxima, la capa de inversión térmica.
- Con el segundo método (ver ítem 3.2.5 Estimación del aporte a nivel regional de las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) por método EPA, el aporte alcanzó a 155,7 ton/año. Es importante considerar que con este método se calculan todas las emisiones evaporativas, en cambio el método descrito en el ítem 3.2.4 sólo relaciona los BTEX, por lo que es de esperarse que con este método el aporte de BTEX sea menor al que se calcula.
- Sin embargo considerando todos los factores enunciados el aporte a los niveles de COV's a causa de las "EDC" corresponde al 2,2% de las emisiones de COV's correspondiente a fuentes estacionarias en la categoría comercial, según el "Inventario de Emisiones Escenario 2010 presentado por el DICTUC" (DICTUC, 2007).

Estimación de la contribución al $MP_{2,5}$ a consecuencia de las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC).

De acuerdo al método utilizado (ver Tabla 25: Estimación de la contribución al $MP_{2,5}$ a consecuencia de las EDC.) se puede determinar, en forma aproximada, el aporte que realizan las "EDC" a la formación de los AOS.

Relevante es conocer el aporte de las distintas fuentes al $MP_{2,5}$, especialmente su composición química, debido al gran impacto que tiene el material particulado fino en la salud. Las contribuciones de las distintas EDC, calculadas en este estudio son:

- 1,96% al $MP_{2,5}$ correspondiente a las EDC rurales
- 5,85% al $MP_{2,5}$ correspondiente a la EDC urbana.

Era de esperar que las EDC urbanas generen un mayor aporte al MP fino, debido al volumen de ventas y por consiguiente las mayores descargas en estas estaciones.

Otra causa que realza la importancia de esta contribución es la nueva norma de calidad del aire para $MP_{2,5}$, de ahí entonces que es imprescindible profundizar en el nivel de conocimiento de estas contribuciones para poder establecer políticas adecuadas y así alcanzar, en un plazo prudente, una reducción significativa de este contaminante.

Análisis Histórico

En la Tabla 26 donde se encuentran los resultados de distintos estudios, se puede decir como primera aproximación que los datos son de un mismo orden de magnitud, por lo tanto, los resultados de este seminario de título se encontrarían dentro de las magnitudes esperadas. La principal desviación corresponde al año 1996 y esto es debido a los sitios donde se tomaron las muestras. Estos sitios correspondían a túneles del gran Santiago, lo que justifica las altas concentraciones observadas

Con respecto a las relaciones entre los BTEX que se entregan en la Tabla 24 se observa que no son para todos los casos la misma. De acuerdo a estudios realizados, se espera que la relación BTX sea 1:2:3 respectivamente. Esto es así, siempre que el origen de estas emisiones sea de emisiones vehiculares o de combustibles. (Rappengluck & Fabian, 1998). Las causas de estas diferencias pueden ser las siguientes:

- Para los casos donde la relación xileno es menor que la relación benceno se puede deber a que las fuentes de tolueno no son exclusivas del tránsito como se explica en (Rappengluck & Fabian, 1998).
- y/o además la baja concentración de xilenos con respecto al tolueno se puede deber a su reacción en la atmósfera, ya que la velocidad de reacción del xileno es mayor que la del tolueno.
- Las relaciones correspondientes a este seminario de título son las esperadas para una fuente emisora del tipo vehicular o de emisiones de combustible.

- Una observación necesaria de resaltar, es la baja proporción que tiene el benceno con los demás compuestos en los muestreos del año 2010, debido al efecto en la salud de esta sustancia, lo que hace necesario bajar los niveles de benceno en la formulación del combustible, por tanto una disminución sería un buen precedente.

V. CONCLUSIONES

Con respecto a la modelación con isolíneas de concentración esta nos permite tener una aproximación de la distribución espacial que tienen los contaminantes, además de entregarnos una proximidad de las concentraciones en los puntos que no fueron muestreados.

Al clasificar las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) en rurales y urbanas, se permite diferenciar la contribución de BTEX en el entorno inmediato de éstas, siendo la EDC urbana la que genera un mayor impacto. Estas diferencias entre EDC se puede deber a:

- Número de atenciones a usuarios.
- Calidad de la construcción de la EDC.
- Condiciones meteorológicas imperantes en el entorno.

Las diferencias entre las EDC y su entorno son las siguientes:

- Tomando la EDC urbana como punto de referencia, ésta aportó 3,3 veces más de BTEX a su entorno.
- Tomando la EDC rural como punto de referencia, ésta aportó 1,8 veces más de BTEX a su entorno.

Estos factores sirven para tener una referencia de los niveles de BTEX que se encontrarán alrededor de una EDC dependiendo su clasificación.

De acuerdo a las estimaciones realizadas para conocer las emisiones y la contribución de las EDC a la atmósfera de la Región Metropolitana se concluyó que:

- Las emisiones de BTEX a la atmósfera alcanzan un rango de 34,3-80,5 ton /año correspondiente al 0,5-1,2% de las emisiones de fuentes estacionarias, categoría comercial, de acuerdo al “Inventario de Emisiones Escenario 2010” realizado por el DICTUC (DICTUC, 2007).
- La contribución a los niveles totales de COV’s serían 155,7 ton/año correspondiente al 2,2% de las emisiones por fuentes estacionarias, categoría comercial, de acuerdo al “Inventario de Emisiones Escenario 2010” realizado por el DICTUC. (DICTUC, 2007).

Por lo tanto se corrobora la hipótesis del importante aporte que realizan las Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) a los niveles de COV’s en la Región Metropolitana (RM), ya que al compararse por ejemplo con valores de Ciudad de México, esta sólo presenta un aporte superior del 7% (Xochitl Cruz-Núñez, 2003) de los niveles de COV’s a la atmosfera , siendo el parque automotriz de la Región Metropolitana solo dos tercio del de Ciudad de México, por ende proporcional a las Estaciones Distribuidoras de Combustible que se encontrarían. (INE, 2010).

La contribución al $MP_{2,5}$ a causa de las “EDC” corresponde:

- 5,85% en la clasificación “EDC” urbana
- 1,96% en clasificación “EDC” rural

Debido a que el $MP_{2,5}$ tiene grandes incidencias sobre la salud humana y tomando en consideración la nueva norma $MP_{2,5}$ que se implementará a partir del año 2012, es de una gran relevancia conocer el aporte que realiza este tipo de fuentes, lo que permitirá generar las políticas adecuadas para una reducción eficiente de los niveles de concentración de este contaminante.

VI. BIBLIOGRAFÍA

Arzate, C. I. (2004). Modelos para estimar la concentración de contaminantes atmosféricos. En C. I. Arzate, *Realización de software educativo para simular la dispersión de contaminantes atmosféricos* (págs. 9-12). México.

ATSDR, A. f. (3 de marzo de 2011). *Toxic Substances Portal, Minimal Risk Levels (MRLs)*. Recuperado el 23 de mayo de 2011, de http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/pdfs/atsdr_mrls_december_2010.pdf

Brocco D, F. R. (1997). Determination of aromatic hidrocarbons in urban air of Rome. *Atmos Environ* , 557-566.

Chou, D. S. (3 de marzo de 2011). <http://www.atsdr.cdc.gov>. Recuperado el 25 de abril de 2011, de http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/pdfs/atsdr_mrls_december_2010.pdf

Christensen CS, S. H. (1999). C5 TO C8 non-methane hidrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources and emission estimates. *Sci Total Environ* , 163-171.

CONAMA. (1999). *Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio"*. Santiago-Chile.

CONAMA. (2010). *PPDA*.

CONAMA. (2010). *revisa, reformula y actualiza PPDA*. Santiago de Chile.

CONAMA, P. d. (2007). Recuperado el 4 de Octubre de 2010, de Comision Nacional del Medio Ambiente: <http://www.conama.cl/rm/568/article-1194.html>

Cressie, N. (1990). The origins of Kriging. En *Mathematical Geology* (págs. 239-252).

DICTUC. (2007). *actualización del inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos en la región metropolitana, escenario 2010*. Santiago.

Enciclopedia of Toxicology. En B. A. P. Wexler, *Enciclopedia of Toxicology 2005* (págs. 202, 282 y 250).

EPA. (18 de abril de 2011). *National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)*. Recuperado el 26 de abril de 2011, de <http://www.epa.gov/air/criteria.html>

EPA. (s.f.). www.epa.gov. Recuperado el 19 de abril de 2010, de AP-42 factores de emisión tabla 5.2-7: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch05/final/c05s02.pdf>

European Comision, E. (14 de abril de 2011). *Air quality*. Recuperado el 23 de mayo de 2011, de <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>

Figueruelo, J. E., & Dávila, M. M. (2004). Cinética y mecanismos de los principales procesos troposféricos. En J. E. Figueruelo, & M. M. Dávila, *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales* (págs. 144-186). Reverté.

Golden Software, I. (s.f.). <http://www.goldensoftware.com>. Recuperado el 20 de abril de 2010, de <http://www.goldensoftware.com/products/surfer/surfer.shtml>

González, R. B. (Octubre de 2006). *Área de Estadística, Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales*. Recuperado el 25 de Mayo de 2011, de http://byrong.50g.com/estadistica/estadap/shapiro_wilks_byrong.pdf

Grosjean, D. (1992). In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality. *atmospheric environment*, 953-963.

Hoque, R. R. (2007). Spatial and temporal variation of BTEX in the urban. *Science*, 30-40.

INE, I. N. (2010). *Parque de vehiculos en circulación 2010*. Santiago-Chile.

IVL. (s.f.). <http://www.diffusivesampling.ivl.se>. Recuperado el 20 de 04 de 2010, de http://www.diffusivesampling.ivl.se/download/18.75d7780712240e747ea80009563/4691_IVL_Broschyr.pdf

Jacques Mowrer, P.-A. S. (1996). Diffusive Monitoring of C6-C9 Hydrocarbons in Urban Air in Sweden. *The Analyst*, 1295-1300.

Liu, b., & Wang, H.-x. (2008). Determination of atmospheric hydroxyl radical by HPLC coupled with. *Science*, 28-32.

Mendenhall, W. B. (2009). En W. Mendenhall, & R. Beaver, *Introduction to probability and statistics, 13 ed.* (págs. 630-637 cap. 15). Cengage Learning.

Merino, M. (2006). Episodios de alta concentración de contaminantes: material particulado MP10 y ozono troposférico. En R. G. Morales, *Contaminación atmosférica urbana* (págs. 55-57). Santiago-Chile: Universitaria.

Molina, M. M. (2007). Air quality in North America's most populous city-.overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2447-2473.

Morales, R., & Leiva, M. (2006). Contaminación por ozono. distribuciones focales y temporales en la ciudad de Santiago. En M. Raúl, *Contaminación atmosférica urbana. Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago* (págs. 174-177). Santiago, Chile: Universitaria.

Na, & Kim. (2001). Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmos. Environ*, 2603-2614.

Rappengluck B., O. P. (2000). The Evolution of Photochemical Smog in the Metropolitan Area of Santiago de Chile. *American Meteorological Society*, 275-290.

Rappengluck, B. ,.-B. (2005). An urban photochemistry study in Santiago de Chile. *Atmospheric Environment* , 2913–2931.

Rappengluck, B., & Fabian, P. (1998). A Study of BTEX-Ratios in the Urban Area of Munich/Germany using rapid Gas Chromatography. *Environmental Science and Pollution Research* , 65-70.

Rasmussen, R. (septiembre de 1995). Beaverton, Oregon, EEUU.

Rutland, J., & Garreaud, R. (1995). Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: towards an objective episode forecasting. *Environmental monitoring and assessment* , 223-244.

Seinfeld, J. H., Andino, J. M., & Smith, J. N. (1996). Mechanism of atmospheric photooxidation of aromatics: a theoretical study. *Journal physics chemistry* , 10967-10980.

Seinfeld, J. O. (1997). The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science* , 96-99.

(2006). Análisis Capabilidad, Trabajando con Datos No-Normales. En I. Statpoint, *Statgraphics centurion XV, manual del usuario*, (págs. 243-250, cap.15). USA: Statpoint.Inc.

Ulriksen, P. (1993). Factores meteorológicos de la contaminación atmosférica de Santiago. En P. y Sandoval, *Contaminación atmosférica de Santiago: estado actual y soluciones*. Santiago de Chile (págs. 37-60). Santiago de Chile.

Wade, L. (2004). Compuestos aromáticos. En L. Wade, *Química Organica* (págs. 710, cap.16). Pearson, Prentice Hall.

WHO. (2000). *air quality guidelines for Europe*. Copenhagen: Who regional publications, 2 ed.; serie No. 91 .

Xochitl Cruz-Núñez, J. M.-S. (2003). Evaluation of vapour recovery systems efficiency and personal exposure in service station in Mexico City. *The Science of the total Enviromental* , 59-68.

VII. ANEXOS

7.1. Anexo N°1: Propiedades de los BTEX

Los BTEX son compuestos orgánicos volátiles y están conformados por carbono e hidrogeno. Sus estructuras y alguna de sus propiedades se presentan a continuación.

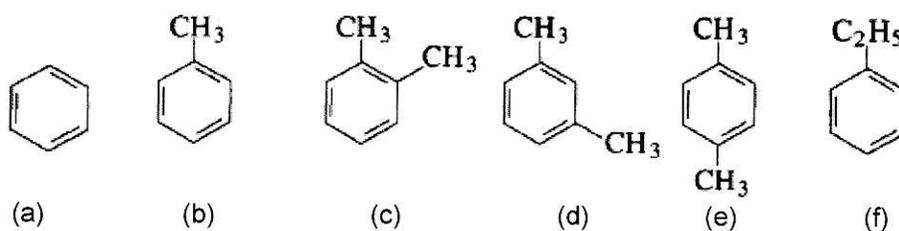


Figura 41: (a) benceno, (b) tolueno, (c) o-xileno, (d) m-xileno, (e) p-xileno, (f) etilbenceno.

Tabla 28: Propiedades de los BTEX (Wade, 2004).

	Punto de fusión (°c)	Punto de ebullición(°c)	Presión de vapor(mmHg)
Benceno	6	80	76
Tolueno	-95	111	22
Etilbenceno	-95	136	7
o-Xileno	-26	144	5,25
m-Xileno	-48	139	6
p-Xileno	13	138	6,8

7.2. Anexo N°2: Manejo del combustible

Para generar una reducción significativa de las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles se requiere de una estrategia combinada de prevención y control. Para ello es fundamental reducir la magnitud de las emisiones de estos compuestos y de esta manera reducir la toxicidad y la formación de ozono troposférico y aerosoles orgánicos secundarios, mediante la racionalización de su consumo, la reformulación o sustitución de solventes, conjuntamente la implantación en la industria de prácticas adecuadas de manejo, almacenamiento, transporte y aplicación de estos compuestos para así evitar la evaporación y liberación de estos a la atmósfera. (CONAMA P. d., 2007)

Para hacer un uso final del combustible este debe pasar por una serie de operaciones. El petróleo crudo es transportado desde los pozos petroleros a las refinerías mediante barcos, trenes de transporte y tuberías. Los productos refinados son transportados a los terminales de almacenamiento de combustibles e industrias petroquímicas por las mismas vías. Desde el terminal de almacenamiento los combustibles son derivados mediante camiones tanque a las estaciones de servicio y por último el destino final de la gasolina es generalmente el estanque de combustible de los vehículos. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

La operación principal de la estación de servicio comienza con la alimentación de los estanques subterráneos de almacenamiento de combustible; y la posterior venta de estos combustibles a los usuarios finales

mediante el llenado de los estanques de los automóviles o vehículos mayores. En general, el combustible se entrega a las estaciones de servicio en camiones-tanques de 30 m³ o menores y la carga se realiza a través de la manga del camión. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

En cuanto a las emisiones atmosféricas por evaporación, éstas se producen durante el llenado y respiración de los estanques subterráneos que sirven de almacenamiento y por pérdidas durante el llenado de los estanques de los automóviles. Dichas emisiones son originadas en su mayor parte por la gasolina, ya que el petróleo diesel y el kerosene no causan evaporaciones considerables. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

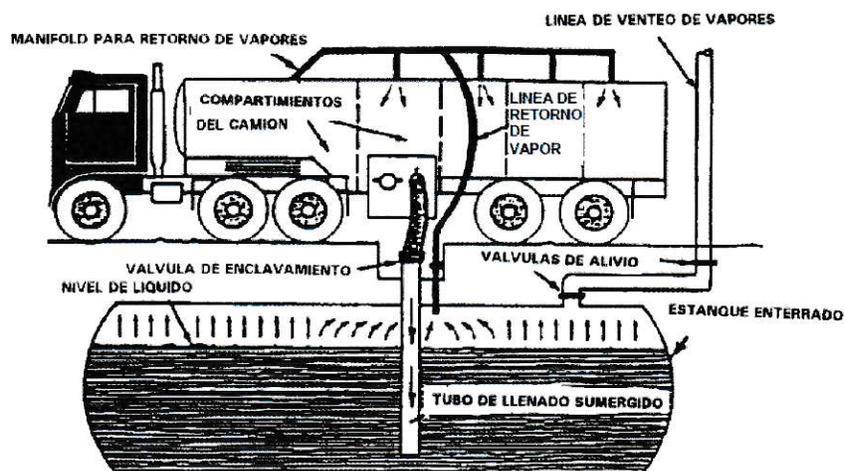


Figura 42: Descarga de camión a estación de servicio con traspaso de vapores.

En la Figura 42 se muestra la descarga del camión a la estación de servicio con traspaso de vapores. La mayor fuente de emisiones evaporativas es el llenado de los estanques subterráneos. Las emisiones se generan cuando los vapores de gasolina en el estanque son desplazados a la atmósfera por la gasolina que está siendo descargada. La cantidad de emisiones depende de varios factores: el método, tasa de llenado, la configuración del tanque, la temperatura, presión de vapor y composición de la gasolina. Otra fuente de emisión es la respiración de estanques subterráneos, éstas ocurren diariamente y son atribuibles a cambios en la presión barométrica. Finalmente se producen emisiones por derrames de combustibles y posterior secado evaporativo debido a rebalses, chorreo de mangueras o circunstancias operativas. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

En la operación de llenado de los estanques subterráneos de las estaciones de servicio, las emisiones son generadas cuando los vapores de la gasolina en el estanque de almacenamiento subterráneo son desplazados a la atmósfera por la gasolina que está siendo vaciada al estanque.

Las emisiones evaporativas pueden reducirse si se usan sistemas de traspaso o balance de vapores. Estos sistemas utilizan tuberías e interconexiones de recolección que traspasan los vapores desplazados desde el ducto de venteo del estanque que se llena al compartimento del camión que se está vaciando, el cual los transportará de regreso al terminal ver Figura 43.

De acuerdo al Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica de la Región Metropolitana del año 1997 y al Decreto N°90 de 1996 del Ministerio de Economía, las estaciones de servicio deberán de acuerdo a los plazos estipulados en dicho Plan "disponer de equipos de captura y posterior recuperación y/o eliminación de los vapores producidos durante las actividades normales de transferencia de combustibles desde camiones estanques a las estaciones de servicio. Estos sistemas deben recoger el 90% de los vapores y recuperar y/o eliminar al menos el 95% de los vapores recogidos. Además deberán contar con los sistemas de recuperación de vapores durante las actividades normales de abastecimiento de gasolina a los vehículos y asegurar la captura del 90 % de los vapores desplazados. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

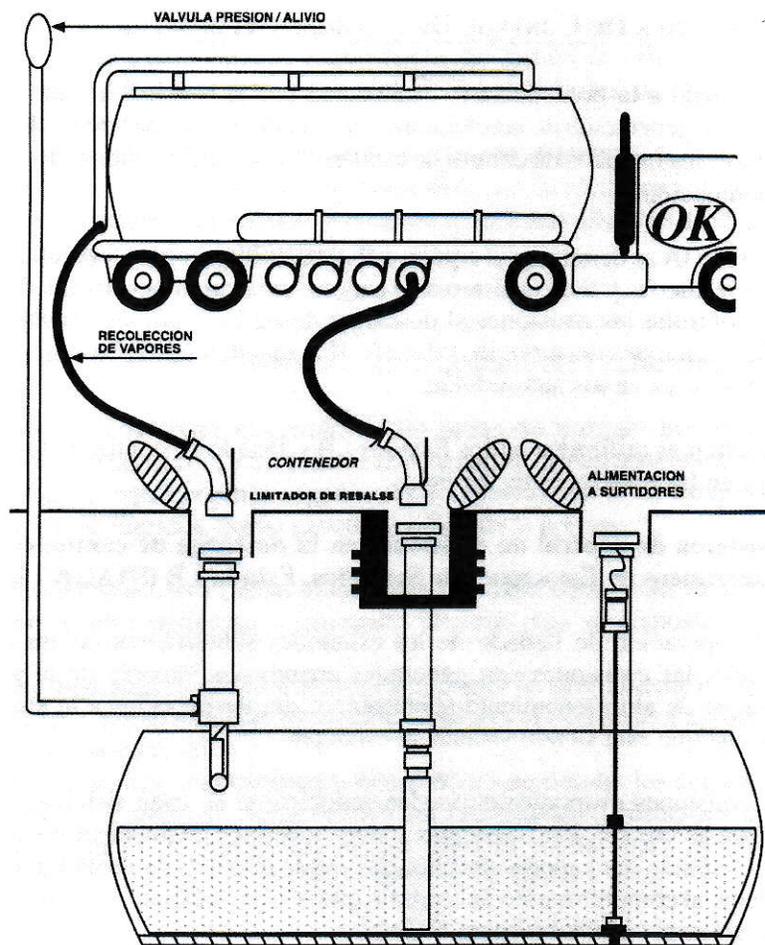


Figura 43: Dispositivos para Reducción de Emisiones en Estaciones de Servicio.

En el llenado de estanques ver Figura 44 las emisiones se producen por dos procesos: desplazamiento de vapores desde el estanco del automóvil por la gasolina cargada; y por derrames. La cantidad de vapores desplazados depende de la temperatura de la gasolina, la temperatura del estanco del automóvil, la presión de vapor de la gasolina y la tasa de llenado del estanco. Las pérdidas por derrame dependen de varios factores incluyendo el tipo de estación de servicio, la configuración del estanco del vehículo y la técnica del operador.

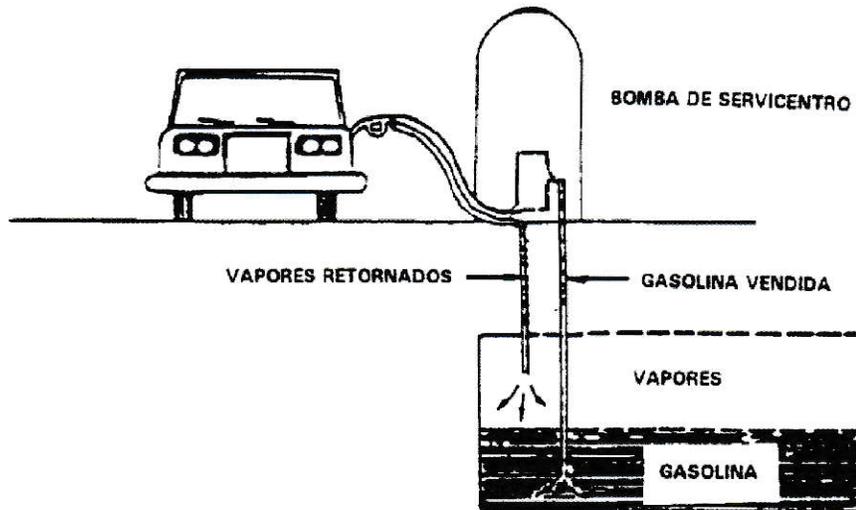


Figura 44: Sistema de Recuperación de Vapores Durante el Llenado del Vehículo.

Para reducir las emisiones se pueden tomar las siguientes medidas:

- Método de llenado sumergido por debajo del nivel de líquido, de manera de reducir sustancialmente la turbulencia y la producción de vapor. desapareciendo las pérdidas por arrastre de gotas
- Un contenedor de derrames
- Un limitador de rebalse
- Una válvula de presión y vacío en la línea de venteo del estanque subterráneo
- Válvulas check para evitar las emisiones cuando no se está cargando.
- Para controlar las emisiones durante la faena de llenado del vehículo se utiliza un método que consiste en conducir los vapores desplazados del estanque del vehículo al estanque subterráneo, mediante el uso de una manguera y una pieza especial en la boquilla dispensadora.

- Colocar un fuelle especial en la cañería de llenado del automóvil, el cual selle el tubo del llenado y de esta manera conduzca los vapores hacia la boquilla dispensadora de la manguera y no hacia la atmósfera.

Otra alternativa para reducir las emisiones a la atmósfera son las pistolas alimentadoras de doble circulación (ver Figura 45), éstas son las más utilizadas y requieren de surtidores provistos con mangueras y conexiones coaxiales para doble circulación, además de un sistema de succión (bomba de vacío) que ayuda a la succión y transferencia de los vapores desplazados durante el llenado del estanque del vehículo.

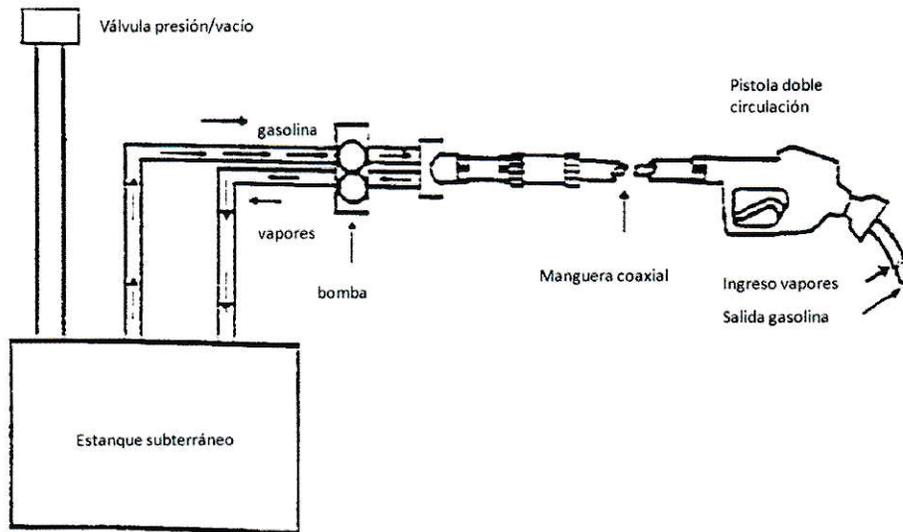


Figura 45: Surtidor para la Recuperación de Vapores en Estaciones de Servicio.

Otro sistema para el control de vapores es el sistema *balanceado* el cual consta de desplazar los vapores del estanque del vehículo hacia el estanque subterráneo, por medio de una gradiente natural de presión que se produce por una presión constante positiva (35 psi) que el operador debe mantener sobre la pistola al llenar, de este modo si se mantiene la pistola

presionada se evita el escape de vapores y a la misma vez permite el flujo de gasolina. La desventaja de este método es que no permite al operador realizar otros servicios simultáneos por lo cual aumenta las horas hombre de atención necesaria por vehículo. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

Este sistema es más barato en capital e instalación, pero de menor eficiencia en la recolección y de un mayor costo operativo.

Los sistemas *asistidos* utilizan bombas de vacío succionadoras para la ayuda de captura y transferencia de los vapores generados durante el llenado del vehículo. Este sistema a diferencia del anterior tiene como ventaja que puede ser colocado por el operador y luego desentenderse parcialmente del llenado, reduciendo las horas hombres de atención por vehículo, pero como desventaja tiene una inversión adicional por surtidos de US\$ 1.400. Las pocas pruebas realizadas a estos sistemas indican una eficiencia entre 88 y 92%

Otra alternativa viable para el control de emisiones, todavía en estudio, es la instalación de un "canister" (contenedor de carbón activado) en el vehículo, con las dimensiones necesarias que permitan contener las emisiones evaporativas y las de llenado, esto funciona conectando todas las líneas de venteo del sistema de combustible de los vehículos al canister y de esta forma cualquier emisión de vapores de gasolina es absorbida por el carbón activado. El canister permitirá una recuperación de vapores del 95% con el beneficio adicional que los vapores reingresan al propio sistema del vehículo.

Para reducir las emisiones por respiración de los estanques subterráneos hay que prevenir los cambios de presión barométrica y para esto se debe disponer de una válvula de presión y vacío en la línea de venteo y el sistema de recolección de vapores controla las emisiones por respiración. (CONAMA, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. "Estaciones de Servicio", 1999)

7.3. Anexo N°3: Reactividad de los BTEX

A continuación Figura 46 se ejemplifica la reacción de tolueno al reaccionar en la atmósfera troposférica con OH y luego O₂. (Seinfeld, Andino, & Smith, 1996)

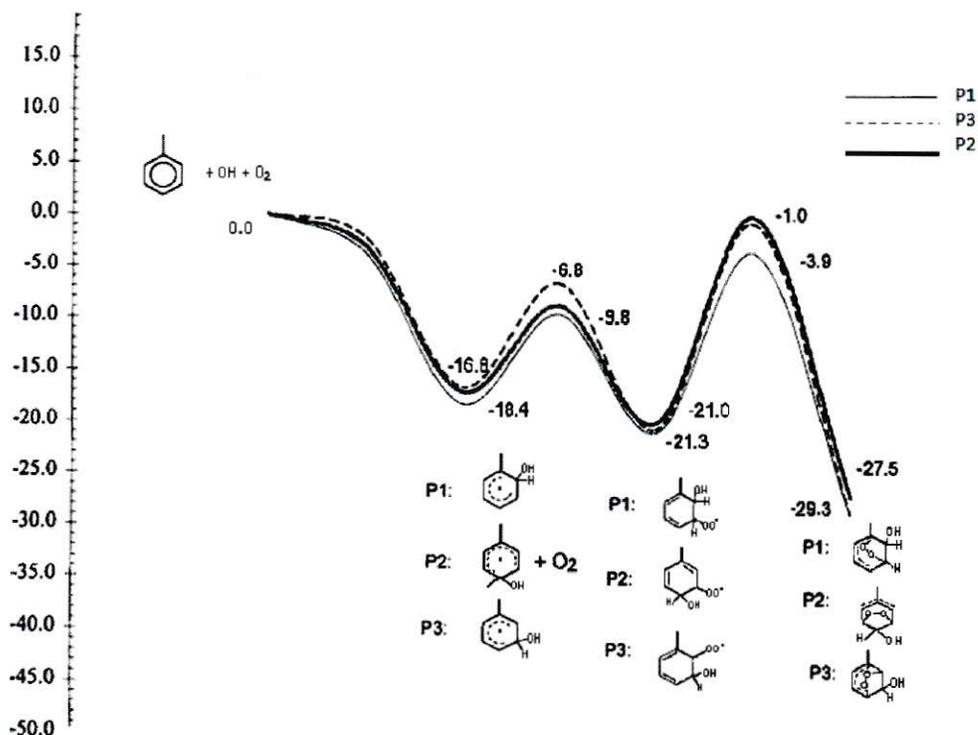


Figura 46: diagrama de energía relativa (Kcal/mol) de las tres vías favorecidas para la reacción de tolueno en la atmósfera troposférica. Se muestra la aducción del aromático-OH, radical peróxido y por último el radical bicíclico.

La energía más baja para la estructura aducto aromático-OH es la resultante de la adición a la posición orto. Sin embargo, las adiciones OH a las estructuras en posición meta y para son sólo 1,6 y 1,2 Kcal/mol más altas que la posición orto, por lo tanto las adiciones en las posiciones meta y para no pueden ser excluidas en los mecanismos de reacción. Después

de la formación del aducto el oxígeno puede abstraer un átomo de hidrógeno para formar un cresol. Existe evidencia experimental que entre el o-m y p-cresol es dominante la formación de o-cresol. (Seinfeld, Andino, & Smith, 1996).

7.4. Anexo N° 4: Efectos en salud a causa de la exposición a los BTEX

Los efectos en salud de Los BTEX son variados, siendo el benceno el principal causante de los problemas en la salud, por esta causa la Unión Europea ha establecido una regulación a través de una directiva de obligado cumplimiento cuyo objetivo es lograr una reducción de las emisiones de este contaminante a la atmósfera y consecuentemente reducir la exposición de la población a este compuesto químico, ya que es considerado un carcinógeno genotóxico.(WHO, 2000). La exposición anual de este compuesto no debe superar los $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (European Comision, 2011)

La exposición aguda a altas concentraciones según la ATSDR de benceno 0,009 ppm (ATSDR, 2011) puede producir irritación, edema pulmonar y problemas gastrointestinales (si se consume). La exposición crónica 0,003 ppm (ATSDR, 2011) produce depresión de la médula ósea y una disminución en el número de glóbulos rojos lo que conduce a padecer anemia, además puede producir hemorragias y daños en el sistema inmunitario, aumentando así las posibilidades de contraer infecciones por inmunodepresión.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que el benceno es un reconocido carcinógeno en seres humanos y otros mamíferos lactantes. (P. Wexler, Enciclopedy of Toxicology, 2005)

El Tolueno se adiciona a los combustibles como antidetonante. es una sustancia nociva no obstante su toxicidad es muy inferior a la del benceno. Una vez en la atmósfera, este compuesto presenta una reactividad elevada y participa en diferentes mecanismos fotoquímicos, teniendo una influencia notable en los procesos de formación del ozono. Las estrategias de control y reducción de las emisiones de tolueno a la atmósfera implican el uso en proporciones elevadas de compuestos oxigenados dentro de la formulación de las gasolinas. Si bien el mecanismo bioquímico exacto de toxicidad no ha sido identificada para el Tolueno se sabe que el principal efecto tóxico es la disfunción del cerebro y sistema nervioso central, a niveles bajos o moderados pueden producir cansancio, confusión, debilidad, pérdida de la memoria, náusea, pérdida del apetito y pérdida de la audición y la vista. Estos síntomas generalmente desaparecen cuando la exposición termina, los vapores de tolueno presentan un ligero efecto narcótico e irritan los ojos. Inhalar niveles altos 1 ppm (Chou, 2011) de tolueno durante un período breve puede hacer que uno se sienta mareado o soñoliento. Puede causar, Además, pérdida del conocimiento y en casos extremos, la muerte. (P. Wexler, Enciclopedy of Toxicology, 2005)

El etilbenceno corresponde al compuesto más irritante de la bencina, provocando problemas a los ojos y la piel esto es a concentraciones de 2 ppm, y a concentraciones más altas 5 ppm puede causar excitación del sistema nervioso central seguido por la depresión (Chou, 2011). La exposición prolongada puede causar problemas funcionales al pulmón. A diferencia del benceno, el etilbenceno no parece causar problemas a la médula ósea. (P. Wexler, Enciclopedy of Toxicology, 2005)

Los xilenos forman parte de muchas formulaciones de combustibles de gasolina especialmente las que poseen un elevado octanaje. Las intoxicaciones agudas y muertes por la sobreexposición se reportan sólo a grandes concentraciones. Para la pérdida de conciencia se estima una concentración superior a 2 ppm y con una exposición de 0,6 ppm por un horas provoca dolor de cabeza, náuseas, irritación de los ojos, la nariz y la garganta, mareos, vértigo y vómitos (ATSDR, 2011). Los estudios toxicológicos realizados en animales concluyen que la exposición continuada a mezclas de xilenos origina efectos nocivos sobre el desarrollo fetal, con daños sobre el desarrollo esquelético, retraso en la osificación, reducción del tamaño fetal con hemorragias internas y/o disminución del espesor y capacidad de fijación del calcio en la cáscara de los huevos en aves. La recuperación parece ser completa en la mayoría de los casos. (P. Wexler, Enciclopedia of Toxicology, 2005)

7.5. Anexo N°5: Mapas de Estaciones Distribuidoras de Combustible (EDC) en la RM

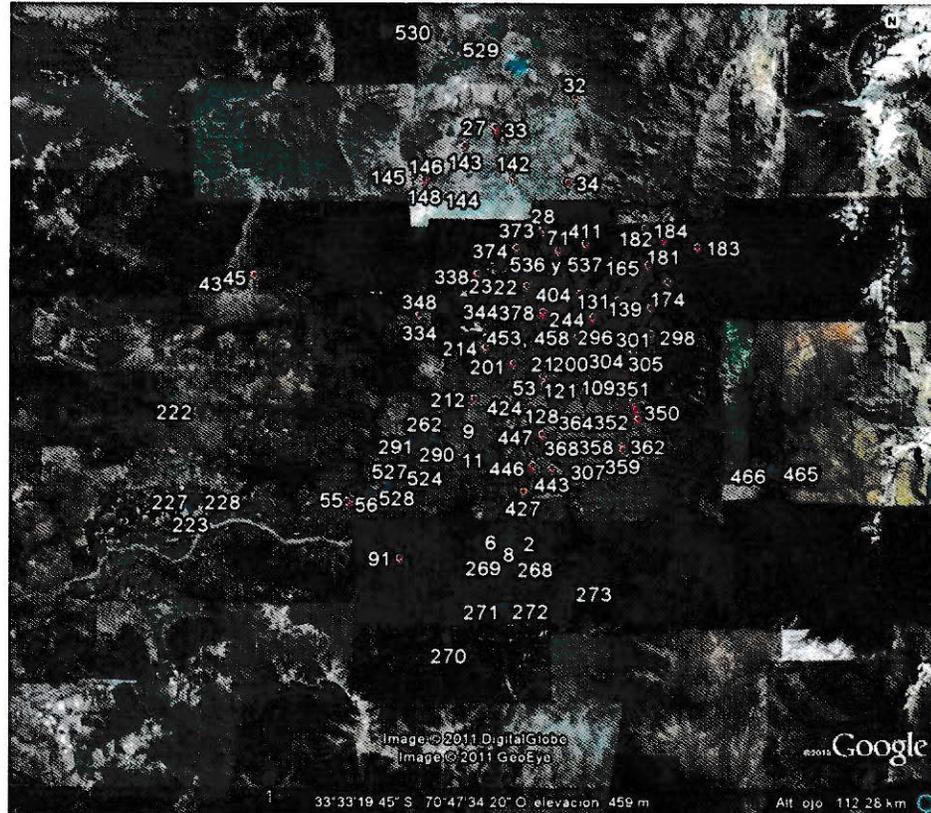


Figura 47: Mapa de la Región Metropolitana, con ubicación de las Estaciones distribuidoras de Combustible.

En la figura 47 se muestra la RM con las EDC tanto rural como urbanas. Los puntos en rojo corresponden a las "EDC" urbanas del Gran Santiago, en azul las EDC rurales. Como se ve en el mapa la cantidad de EDC en la zona urbana supera enormemente a las de la zona rural, y además estas se concentran en un área menor.