

UCH-FC  
Q. Ambiental  
R 934e  
C. 1



Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias  
Química Ambiental

## EVALUACIÓN DE LOS PRECURSORES DE RADICALES HIDROXILO EN LA ATMÓSFERA DE SANTIAGO

Seminario de Título entregado a la  
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al Título de  
**Químico Ambiental**

por

**Álvaro Patricio Ruiz Rudolph**

Director de Seminario de Título: Dr. Eduardo Lissi G.

Dra. María Angélica Rubio C.

Profesor Patrocinante: M.Cs. Consuelo Gamboa

Santiago, 2004

Chile

UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias

## INFORME DE APROBACIÓN

### SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que la Memoria de Título presentado por el candidato

**Álvaro Patricio Ruiz Rudolph**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Memoria de Título como requisito para optar al Título de Químico Ambiental.

Comisión de Evaluación de la Memoria de Título

Dra. María Angélica Rubio, Directora de Memoria de Título .....

Dr. Eduardo Lissi, Director de Memoria de Título .....

M.Cs. Consuelo Gamboa, Profesora Patrocinante .....

Dr. Raúl G.E. Morales, Corrector .....

Dr. Manuel A. Leiva, Corrector .....



The image shows several handwritten signatures in black and blue ink. A circular stamp is stamped over the signatures, containing the text: "FACULTAD DE CIENCIAS", "BIBLIOTECA CENTRAL", and "U. DE CHILE".



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago por darme la posibilidad de realizar este trabajo así como facilitar el uso de su infraestructura y equipamiento.

También a mis directores de tesis, la Dra. María Angélica Rubio y al Dr. Eduardo Lissi por su dedicación, apoyo y conocimientos entregados durante la realización de mi trabajo. A Guillermo Villena y Jimena Maira por su colaboración. Y agradezco especialmente el apoyo desinteresado prestado por el Dr. Humberto Fuenzalida del Departamento de Geofísica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Chile.

Agradezco a mi papá, mamá a mis hermanos Alfre, Cristián y ,especialmente, a Pablo por su bostoniana ayuda prestada.

A mi novia Loreto y a mis amigos Rafael, Pedro, Vicente, Álvaro, Rodrigo, José, Pablo, Osvaldo, Juan José y Claudio que de una u otra forma ayudaron que este trabajo cobrara vida.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

Agradecimientos.....	ii
Índice de Contenidos.....	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	ix
Resumen.....	x
Abstract.....	xii
<b>1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2 MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
2.1 Medición de la Concentración de los Precursores .....	31
2.1.3 Medición de O <sub>3</sub> , HCHO y NO <sub>2</sub> .....	32
2.1.2 Medición de PAN .....	35
2.1.3 Medición de HONO.....	36
2.2 Medición de Irradianza.....	39
2.3 Cálculo de la Constante de Fotólisis (J).....	40
2.4 Cálculo de la Producción de Radicales HO· .....	42
a) O <sub>3</sub> .....	43
b) HCHO.....	44
c) NO <sub>2</sub> .....	45
d) PAN.....	46
e) HONO.....	47
2.5 Cálculo Concentración HO· .....	48
<b>3 RESULTADOS.....</b>	<b>49</b>
3.1 Validación de la Metodología.....	49
a) O <sub>3</sub> .....	49
b) HCHO.....	50
c) PAN.....	50
d) NO <sub>2</sub> .....	51
e) HONO.....	51
3.2 Presentación de los Perfiles.....	51
3.2.1 Concentración de los Precursores .....	51
a) O <sub>3</sub> .....	52
b) HCHO.....	52
c) PAN.....	52

d) NO <sub>2</sub> .....	54
e) HONO.....	54
3.2.2 Constantes de Fotólisis.....	54
a) O <sub>3</sub> .....	55
b) HCHO.....	55
c) NO <sub>2</sub> .....	55
d) HONO.....	55
3.2.3 Producción de Radicales HO <sup>·</sup> .....	56
a) O <sub>3</sub> .....	57
b) HCHO.....	57
c) PAN.....	57
d) NO <sub>2</sub> .....	64
e) HONO.....	65
3.2.4 Concentración de HO <sup>·</sup> .....	70
<b>4 DISCUSIÓN.....</b>	<b>72</b>
4.1 Concentración de los Precursores.....	72
a) O <sub>3</sub> .....	72
b) HCHO.....	73
c) PAN.....	73
d) NO <sub>2</sub> .....	74
e) HONO.....	74
4.2 Constantes de Fotólisis.....	75
4.3 Producción de Radicales HO <sup>·</sup> .....	76
a) O <sub>3</sub> .....	76
b) HCHO.....	77
c) PAN.....	77
d) NO <sub>2</sub> .....	78
e) HONO.....	78
4.4 Concentración de HO <sup>·</sup> .....	82
<b>5 CONCLUSIONES.....</b>	<b>83</b>
<b>6 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>86</b>
ANEXO A: Validación concentraciones Ozono.....	91
ANEXO B: Perfiles Concentraciones de Precursores.....	92
a) O <sub>3</sub> .....	92
b) HCHO.....	94

c) PAN.....	96
d) NO <sub>2</sub> . ....	98
e) HONO. ....	100
<b>ANEXO C: Perfiles de Constantes de Fotólisis.....</b>	<b>102</b>
a) Ozono.....	102
b) HCHO.....	104
c) NO <sub>2</sub> . ....	106
d) HONO. ....	108
<b>ANEXO D:Perfiles superpuestos de la producción de radicales HO·.....</b>	<b>110</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Variación diurna de NO, NO <sub>2</sub> y total de Oxidantes .....	3
Figura 1-2: Concentración del radical HO· como función de NO <sub>x</sub> , donde $\chi$ es el ángulo cenital .....	12
Figura 1-3: Predicción de las fuentes de radicales HO· en una atmósfera urbana contaminada en función de la hora .....	14
Figura 1-4: Cálculo de la formación de radicales HO· de la fotólisis de HONO, O <sub>3</sub> y HCHO en Long Beach, California .....	15
Figura 1-5: Isopleta de máximo de Ozono a partir de una mezcla inicial de VOC y NO <sub>x</sub> en el aire .....	18
Figura 2-1: Mapa de Santiago. ....	32
Figura 2-2: Fotografía fuente emisora y receptora del DOAS en USACH. ....	34
Figura 2-3: Esquema simplificado del medidor DOAS. ....	34
Figura 2-4: Fotografía del muestreador de PAN .....	35
Figura 2-5: Muestreador de HONO.....	37
Figura 3-1: Perfiles de concentración representativos para O <sub>3</sub> , HCHO, PAN, NO <sub>2</sub> y HONO para las dos campaña .....	53
Figura 3-2: Perfiles de constantes de fotólisis representativos de días sin nubosidad de O <sub>3</sub> , HCHO, NO <sub>2</sub> y HONO para las dos campaña.....	56
Figura 3-3: Perfiles de producción OH· Ozono Primera Campaña.....	58
Figura 3-4: Perfiles de producción OH· Ozono Segunda Campaña.....	59
Figura 3-5: Perfiles de producción HO· HCHO Primera Campaña.....	60
Figura 3-6: Perfiles de producción HO· HCHO Segunda Campaña.....	61
Figura 3-7: Perfiles de producción HO· PAN Primera Campaña.....	62
Figura 3-8: Perfiles de producción HO· PAN Segunda Campaña.....	63
Figura 3-9: Perfiles de producción HO· NO <sub>2</sub> Primera Campaña.....	66
Figura 3-10: Perfiles de producción HO· NO <sub>2</sub> Segunda Campaña.....	67
Figura 3-11: Perfiles de producción HO· HONO Primera Campaña.....	68
Figura 3-12: Perfiles de producción HO· HONO Segunda Campaña.....	69
Figura 3-13: Perfiles de producción HO· HONO días 9 y 10 de Enero del 2004 ..	69
Figura 3-14: Perfiles de concentración de HO· Primera Campaña.....	70
Figura 3-15: Perfiles de concentración de HO· Segunda Campaña.....	71

Figura 4-1: Perfil de producción de radicales HO· superpuesto representativo de O <sub>3</sub> , HCHO, PAN, NO <sub>2</sub> y HONO. Primer caso. ....	79
Figura 4-2: Perfil de producción de radicales HO· superpuesto representativo de O <sub>3</sub> , HCHO, PAN, NO <sub>2</sub> y HONO. Segundo caso.....	80
Figura 4-3: Perfiles de producción total de radicales HO Primera Campaña.....	81
Figura 4-4.: Perfiles de producción total de radicales HO Segunda Campaña.....	81
Figura A-1: Concentración de O <sub>3</sub> Parque O'Higgins v/s DOAS. ....	91
Figura B-1: Perfiles de concentración de O <sub>3</sub> Primera Campaña.....	92
Figura B-2: Perfiles de concentración de O <sub>3</sub> Segunda Campaña.....	93
Figura B-3: Perfiles de concentración de HCHO Primera Campaña .....	94
Figura B-4: Perfiles de concentración de HCHO Segunda Campaña .....	95
Figura B-5 Perfiles de concentración de PAN Primera Campaña .....	96
Figura B-6: Perfiles de concentración de PAN Segunda Campaña.....	97
Figura B-7: Perfiles de concentración de NO <sub>2</sub> Primera Campaña .....	98
Figura B-8: Perfiles de concentración de NO <sub>2</sub> Segunda Campaña .....	99
Figura B-9: Perfiles de concentración de HONO Primera Campaña .....	100
Figura B-10: Perfiles de concentración de HONO Segunda Campaña .....	101
Figura C-1: Perfiles de constante de fotólisis de O <sub>3</sub> Primera Campaña .....	102
Figura C-2.: Perfiles de constante de fotólisis de O <sub>3</sub> Segunda Campaña.....	103
Figura C-3: Perfiles de constante de fotólisis de HCHO Primera Campaña .....	104
Figura C-4: Perfiles de constante de fotólisis de HCHO Segunda Campaña .....	105
Figura C-5.: Perfiles de constante de fotólisis de NO <sub>2</sub> Primera Campaña.....	106
Figura C-6: Perfiles de constante de fotólisis de NO <sub>2</sub> Segunda Campaña .....	107
Figura C-7: Perfiles de constante de fotólisis de HONO Primera Campaña.....	108
Figura C-8: Perfiles de constante de fotólisis de HONO Segunda Campaña .....	109
Figura D-1: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 26 de Noviembre del 2003. ....	110
Figura D-2: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 27 de Noviembre del 2003. ....	111
Figura D-3: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 28 de Noviembre del 2003. ....	111
Figura D-4: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 29 de Noviembre del 2003. ....	112
Figura D-5: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 30 de Noviembre del 2003. ....	112

Figura D-6: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 10 de Enero del 2004.....	113
Figura D-7: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 11 de Enero del 2004.....	113
Figura D-8: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 12 de Enero del 2004.....	114
Figura D-9: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 13 de Enero del 2004.....	114

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Escala de reactividad del radical HO· con Hidrocarburos .....	5
Tabla 1-2: Reactividad de Hidrocarburos usando varios tipos de escalas de reactividad.....	6
Tabla 3-1: Concentración en ppmv de HCNM medido en la primera y segunda campaña.....	64

## Resumen

Este estudio se realizó en Santiago, comuna de Estación Central, campus de la Universidad de Santiago de Chile y se orientó a la medición de niveles de concentración de precursores de radicales hidroxilo, HO, y la obtención de la velocidad de producción del radical HO por cada precursor en función de la hora del día.

Se realizaron dos campañas de muestreos, entre el 25 y 30 de Noviembre del 2003 y entre el 8 y 15 de Enero del 2004. Se midieron las concentraciones diarias y en lapsos de tiempo de una hora, de O<sub>3</sub>, HCHO y NO<sub>2</sub> usando un equipo automático, DOAS (espectroscopía de absorción óptica diferencial) y la concentración de PAN mediante cromatografía de gases usando un cromatógrafo automático. El HONO se midió manualmente, usando burbujeadores y espectroscopia de absorción UV-VIS. Simultáneamente se midió la irradianza por radiómetro. Se obtuvieron los perfiles diarios de concentración para cada una de las sustancias estudiadas. En las dos campañas los perfiles de concentración fueron similares. El O<sub>3</sub> y PAN mostraron un perfil diurno marcado con máximos alrededor del mediodía (11:00- 13:00); el NO<sub>2</sub> presentó dos máximos, uno en la mañana (7:00-9:00) y otro en la tarde (20:00-23:00); el HCHO presentó máximos generalmente en las primeras horas de la mañana (5:00-7:00) y el HONO muchas veces presentó altas concentraciones durante todo el día. Se calculó la constante de fotólisis para O<sub>3</sub>, HONO, HCHO y NO<sub>2</sub>. Finalmente se estimó la velocidad de producción de radicales de cada precursor y la concentración de radicales HO por hora del día. De acuerdo a la producción de radicales, este estudio permitió concluir que: HONO es importante durante todo el día y su contribución varía entre 49% y 74% ( $7-25 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>); HCHO es importante a media mañana (10:00) y después del mediodía (14:00), su contribución varía entre 31% y 64% ( $6,8-10,1 \times 10^6$

moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>); PAN y O<sub>3</sub> son importantes después del mediodía (12:00-15:00), sus contribuciones varían entre 12% y 38% (3-10x10<sup>6</sup> moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>) y 12% y 27% (3,5-5,8x10<sup>6</sup> moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>), respectivamente. El NO<sub>2</sub> no contribuye significativamente a la producción de radicales en la ciudad de Santiago.

## Abstract

This study was carried out in Santiago, Estacion Central district, Universidad de Santiago de Chile campus and was oriented to evaluate the contributions of hydroxyl radicals precursors and to obtain the HO radical production velocity for each precursors as a function of the time of day.

In November 25-30, 2004 and January 8-15, 2004, two monitoring campaign were carried out. O<sub>3</sub>, HCHO, NO<sub>2</sub> and PAN were measured in real time concentrations and in one hour periods using automatic equipment. DOAS (differential optical absorption spectroscopy) was employed to O<sub>3</sub>, HCHO and NO<sub>2</sub>, while gas chromatography was employed to quantify PAN. HONO was measured non-automatically, using bubbles and absorption spectroscopy UV-VIS. Simultaneously the irradiance was measured with a radiometer. The concentrations daily profile were obtained for each studied substances. In both campaign, concentrations profile were similar. O<sub>3</sub> and PAN showed a marked daily profile with a peak around midday (11:00-13:00); NO<sub>2</sub> presented two peaks, one in the morning (7:00-9:00) and another in the afternoon (20:00-23:00); HCHO presented peaks around the first hours of the morning (5:00-7:00) and HONO frequently presented high concentrations during all day. The O<sub>3</sub>, HONO, HCHO and NO<sub>2</sub> photolytic rates were calculated. Finally the radical production velocity for each precursors and the HO concentrations as a function of the time of day were calculated. According to the radicals production, this study permitted to conclude that: HONO is important all day and its contribution varying between 49% and 74% ( $7-25 \times 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ); HCHO is important in the mid-morning (10:00) and afternoon (14:00), its contribution varying between 31% and 64% ( $6,8-10,1 \times 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ); PAN and O<sub>3</sub> are important in the afternoon (12:00-15:00), its contribution varying between 12% and

38% ( $3-10 \times 10^6$  molecules·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>) and 12% and 27% ( $3,5-5,8 \times 10^6$  molecules·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>), respectively. NO<sub>2</sub> does not contribute significantly to radicals production in Santiago city.

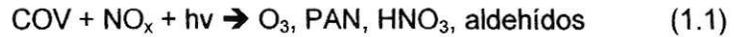
# 1 INTRODUCCIÓN.

Se denomina *smog* fotoquímico a un tipo de contaminación atmosférica de origen secundario, característico de áreas urbanas, constituido principalmente por: Ozono ( $O_3$ ), Peroxiacetilnitrato (PAN), Aldehídos (RCHO) y Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ) entre otros. Estos compuestos se forman a través de una serie de reacciones fotoquímicas y químicas que involucran contaminantes primarios.

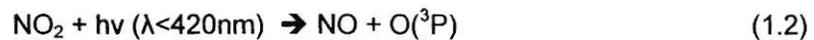
Las mayores concentraciones se observan a fines de la época primaveral y a principio del verano. Este fenómeno da como resultado que la atmósfera se torne de un color marrón rojizo. La presencia de este tipo de contaminantes genera problemas respiratorios e irritaciones oculares en seres humanos y daños en vegetales (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

El *smog* fotoquímico se observó por primera vez en la ciudad de Los Ángeles a fines de la década de 1940s y fue descrito en la década de 1950s. Está asociado principalmente a la alta irradiación solar y altas emisiones vehiculares (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Actualmente, este fenómeno ha sido observado en otras ciudades como Tokio, Ciudad de México, Atenas y Santiago de Chile (Seinfeld y Pandis, 1998; Suppan y col, 1998 ; CONAMA, 1997).

Diversos estudios han establecidos que el *smog* fotoquímico se desarrolla cuando contaminantes primarios, tales como Monóxido y Dióxido de Nitrógeno ( $NO_x$ ) y Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), interactúan con radiación solar produciendo una mezcla de contaminantes secundarios, tales como  $O_3$ , PAN,  $HNO_3$ , aldehídos y cetonas (1.1) (Chameides y col, 1992; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



La formación del *smog* fotoquímico se inicia con la oxidación del Monóxido de Nitrógeno (NO) a Dióxido de Nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en horas de media mañana, cuando las emisiones de COV y NO, provenientes principalmente de flujo vehicular, son altas. Este NO<sub>2</sub> absorbe radiación UV y rápidamente fotoliza, generando un radical (O<sup>3</sup>P) y regenerando NO (1.2). La reacción entre el radical O(<sup>3</sup>P) y oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) permite la formación de O<sub>3</sub> (1.3):



El NO formado en la ecuación 1.2 puede reaccionar con O<sub>3</sub> de forma relativamente rápida, reformando NO<sub>2</sub> (1.4):

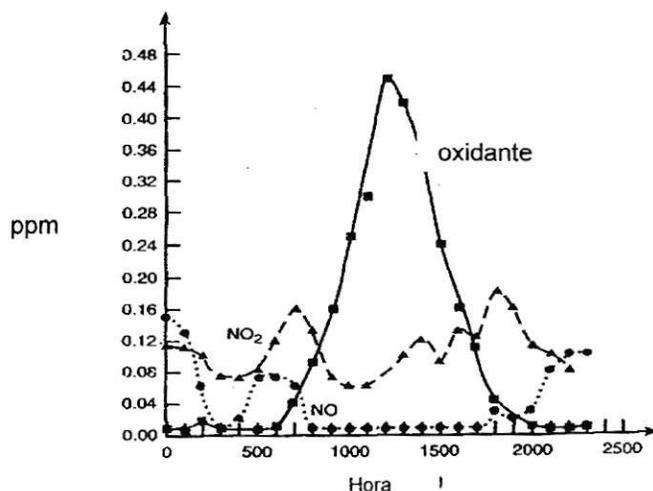


Mediante las ecuaciones (1.2) y (1.4), y con NO en estado estacionario, es posible relacionar O<sub>3</sub> con NO<sub>2</sub> y NO a través la relación de Leighton (Seinfeld y Pandis, 1998):

$$[\text{O}_3] = (J_{\text{NO}_2}/K_{1.4}) \cdot [\text{NO}_2]/[\text{NO}] \quad (1.5)$$

De esta relación se puede deducir que O<sub>3</sub> y NO no pueden coexistir a grandes concentraciones.

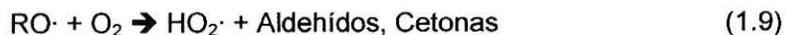
Un ejemplo del comportamiento diurno de estos compuestos (O<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub>) son los perfiles de variación de concentración diarias que se muestran a continuación (Figura 1-1):



**Figura 1-1: Variación diurna de NO, NO<sub>2</sub> y total de Oxidantes (Principalmente O<sub>3</sub>)  
(Finlayson-Pitts y Pitts, 2000)**

De la Figura 1-1 se observa un máximo de NO en la mañana que coincide con la hora de máximas emisiones debido al transporte. Posteriormente el NO decae rápidamente debido a su oxidación a NO<sub>2</sub>. Finalmente se tiene un máximo de Oxidantes (principalmente Ozono) alrededor del medio día, cuando los valores de NO están en su mínimo.

El mecanismo propuesto para la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> involucra inicialmente la oxidación de un compuesto orgánico (RH) por un agente oxidante [Radical Hidroxilo (OH·), Ozono (O<sub>3</sub>), Radical Nitrato (NO<sub>3</sub>·) o Radical Cloruro (Cl·)]. Posteriormente se generan radicales que oxidan el NO a NO<sub>2</sub> en una serie de reacciones en cadena, las que finalmente regeneran radicales OH· para iniciar nuevamente la cadena (ecuaciones (1.6) a (1.11)) (Sanhueza y Lissi, 1981; Seinfeld 1989; Thompson, 1992; Seinfeld y Pandis, 1998; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



donde R·= radical alquilo; ROO·= radical peroxido; RO·= radical alcoxi y HO<sub>2</sub>·= radical hidroperoxilo.

Durante el día, bajo irradiación solar, la oxidación de compuestos orgánicos se produce principalmente vía radical (HO·) (Poppe y col, 1995). Sin embargo, cuando las concentraciones de O<sub>3</sub> son altas o las concentraciones del radical HO· son bajas (al amanecer o en la noche) los alquenos pueden ser oxidados por el O<sub>3</sub>, compitiendo con el radical HO· (Rappelglück y col, 2000). Durante la noche, cuando las concentraciones de radical HO· son bajas, la oxidación de compuestos orgánicos se puede llevar a cabo también por el radical NO<sub>3</sub>·, radical que fotoliza rápidamente durante el día (Seinfeld, 1989; Neeb y col, 1998; Salisbury y col, 2001). El radical Cl· adquirirá importancia sólo en atmósferas marinas.

A pesar de la existencia de estos otros agentes oxidantes, el radical HO· es el principal oxidante de la atmósfera durante el día (Levy, 1971; Thompson, 1992). Su importancia fue reconocida hace ya tres décadas (Levy, 1971) y su rol ha sido ampliamente estudiado (Thompson, 1992). La capacidad oxidativa del radical HO· le ha hecho merecedor del nombre de "Aspiradora Troposferica" debido a su alta reactividad frente a cientos de gases (ej: COVs, compuestos que contengan -N, -S o -halógeno, entre otros) regulando sus tiempos de vida atmosféricos y, por lo tanto,

los niveles de concentración de dichos gases (Thompson, 1992). En muchos casos la ecuación 1.6 ( $\text{HO}\cdot + \text{RH}$ ) representa el primer paso en la cadena de oxidaciones mencionadas y su velocidad estará limitada por la concentración de radicales presentes en la atmósfera y su reactividad frente al compuesto orgánico:

$$v = k [\text{RH}][\text{HO}\cdot] \quad (1.12)$$

En una atmósfera, sea ésta urbana, semi-urbana, rural o remota, se presentan diversos tipos de RHs los cuales poseen distintas reactividades frente al radical  $\text{HO}\cdot$ . Estos RHs, por lo tanto, son evaluados usando distintos criterios, como lo son su consumo, formación de  $\text{O}_3$ , formación de aerosoles, irritación ocular y daños en plantas (Sanhueza y Lissi, 1981; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). En las tablas 1.1 y 1.2 se encuentran los valores obtenidos por los diferentes procedimientos.

**Tabla 1-1: Escala de reactividad del radical  $\text{HO}\cdot$  con Hidrocarburos (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000)**

Clase	$k_{\text{OH}}$ (298 K)	$\text{HO}\cdot$ $\tau_{1/2}$	Hidrocarburos típicos
I	$< 8 \times 10^{-14}$	$> 100$ días	$\text{CH}_4$
II	$(8-80) \times 10^{-14}$	10-100 días	Acetaldehído, etano, benceno
III	$(8-80) \times 10^{-13}$	1-10 días	Eteno, propano, tolueno
IV	$(8-80) \times 10^{-12}$	2-24 horas	Propeno, o-, m-, y p-xileno, 1,2,4 y 1,2,5-trimetilbenceno
V	$> 8 \times 10^{-11}$	$< 2$ horas	2-Metil-2-buteno, d-limoneno

**Tabla 1-2: Reactividad de Hidrocarburos usando varios tipos de escalas de reactividad (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000)**

Respuesta en escala 0 a 10							
Sustancia o Subclase	Ozono u Oxidante	Peroxiacetil nitrato	Formaldehído	Partículas aerosol	Irritación ocular	Daños en vegetales	Respuesta Promedio
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0
Acetaldehído	0	0	0	0	0	0	0
Benceno	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>6</sub> parafinas	0-4	0	0	0	0	0	1
Tolueno (y otros Mono alquibencenos)	4	-	2	2	4	0-3	3
Eteno	6	0	6	1-2	5	-	4
Alquenos terminales	6-10	4-6	7-10	4-8	4-8	6-8	7
Diolefinas	6-8	0-2	8-10	10	10	0	6
Dialquil y trialquil becenos	6-10	5-10	2-4	-	4-8	5-10	6
Olefinas con doble enlace No geminales	5-10	8-10	4-6	6-10	4-8	10	8

En general, cualquiera sea la escala elegida, la reactividad del RH tiende a estar en el siguiente orden: [alquenos con doble enlace no genimal] > [aromáticos di- y trialquil, alquenos terminales] > [etileno] > [aromáticos mono alquil] > [alcanos C<sub>5</sub> y mayores] > [alcanos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>] (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000)

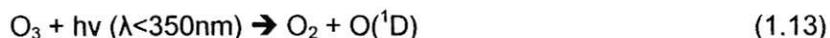
Una característica que posee el radical HO·, que lo hace fundamental en la formación del *smog* fotoquímico, es su capacidad de reciclarse de una manera casi catalítica (ecuaciones (1.6) a (1.10)) que le permite mantener una concentración del orden de 10<sup>6</sup> moléculas·cm<sup>-3</sup> a pesar de su alta reactividad (Pope y col, 1993).

La generación de radicales HO· representa la fase de iniciación de estas reacciones en cadena. No considerando la ecuación 1.10, la que no “crea” radicales, la producción de HO· presenta tres vías (Sanhueza y Lissi 1981; Winer y Biermann 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Ren y col, 2003): fotólisis de compuestos atmosféricos, descomposición térmica del PAN y reacción O<sub>3</sub>-Alqueno:

A continuación se indicarán las principales reacciones:

a) Fotólisis de compuestos atmosféricos.

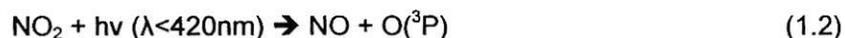
a.1 Fotólisis de Ozono (O<sub>3</sub>):



a.2 Fotólisis de Aldehídos (RCHO):



a.3 Fotólisis del Dióxido de Nitrógeno (NO<sub>2</sub>):



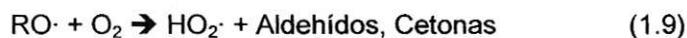
a.4 Fotólisis de Ácido Nitroso (HONO) y Ácido Nítrico (HONO<sub>2</sub>):

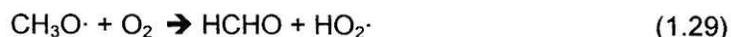
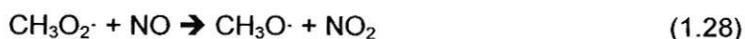
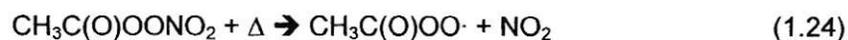


a.5 Fotólisis de Peróxidos de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):



a.6 Fotólisis de Nitritos (RONO) y Nitratos Orgánicos (RONO<sub>2</sub>):

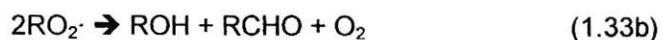


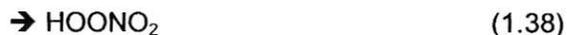
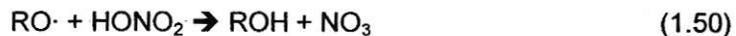
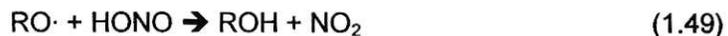
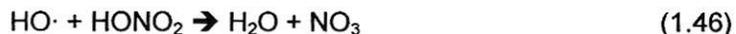
**b) Descomposición Térmica del PAN:**

**c) Reacción Ozono con Alqueno:** se forma un intermediario (de Criegee) el cual, a partir de unas de sus vías de descomposición, genera radicales HO·.

La fase de término, sin considerar la ecuación 1.6, puede agruparse en tres categorías (Sanhueza y Lissi, 1981; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000 ): reacciones entre dos radicales, reacciones de radicales con NO<sub>x</sub> y reacciones de radicales con NO<sub>x</sub>H.

A continuación se indicarán las principales reacciones:

**a) Reacciones entre dos radicales:**

b) Reacciones de Radicales con NO<sub>x</sub>:c) Reacciones de Radicales con NO<sub>x</sub>H:

En un determinado tipo de atmósfera, la importancia de una terminación estará dada por tres factores:

- i) Su constante específica de velocidad.
- ii) La concentración de los portadores y reactivos que intervienen en el paso considerado.
- iii) Las reacciones posteriores de los productos formados.

Claramente existiría una dependencia entre la radiación y la producción de radicales. Ésta será máxima durante la primavera y el verano, a horas del mediodía y a bajas latitudes, condiciones en que se tiene menores ángulos cenitales y, por lo tanto, mayor radiación. (Poppe y col, 1993)

En una atmósfera contaminada, de tipo urbana, las fuentes de radicales HO· más importantes durante el día son la fotólisis del O<sub>3</sub>, Aldehídos, Ácido Nitroso y NO<sub>2</sub> (Sanhueza y Lissi 1981; Winer y Biermann, 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Por otro lado, se espera que la descomposición térmica del PAN pueda acelerar la formación del *smog* fotoquímico, confirmando estudios realizados en cámaras de simulación ambiental (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Estos estudios muestran que al aumentar la concentración de PAN en una mezcla de Propeno-NO<sub>x</sub> irradiada, disminuyen los tiempos de vida del propeno y se acelera la formación de O<sub>3</sub>. Durante la noche se esperaría que la reacción O<sub>3</sub>-alquenos pueda contribuir directamente a la generación de radicales HO· cuando no existen fuentes fotoquímicas. (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Ren, 2003). Los RHs que se encuentran en atmósferas urbanas son en su mayoría de origen antropogénicos mezclados con algunos biogénicos. Mención especial es el Metano (CH<sub>4</sub>), gas que reacciona muy lento con el radical HO·, de modo que no contribuye significativamente a la formación del *smog* fotoquímico a nivel urbano o regional aún a altas concentraciones de HO·. Sin embargo, si lo hace a nivel global o estratosférico (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Por lo tanto a escala local o urbana se hablará de hidrocarburo no-metánico (HCNM) en lugar de compuesto orgánico.

En una atmósfera limpia o remota la principal fuente de radicales HO· la constituye la fotólisis del O<sub>3</sub> (Sanhueza y Lissi 1981; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Existe la misma química entre VOC-NO<sub>x</sub> descrita anteriormente para zonas contaminadas.

Sin embargo, los niveles de  $\text{NO}_x$  son mucho menores ( $< 50$  pptv) a diferencia de una atmósfera contaminada (20 y 500 ppbv) (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000), favoreciendo reacciones entre radicales (ej: (1.30), (1.31), (1.32), (1.33) y (1.34) ). Por lo tanto se minimiza la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  y no habría formación de  $\text{O}_3$  apreciable (vía fotólisis  $\text{NO}_2$ ) (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Además ocurre una reacción adicional entre  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{O}_3$  (Poppe y col, 1993):

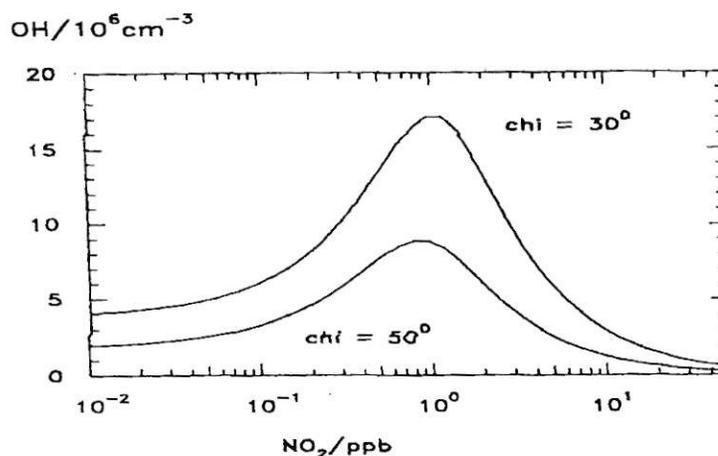


que lleva a la destrucción de  $\text{O}_3$ . Los niveles de concentración de NO en que la formación de  $\text{NO}_2$  (vía  $\text{ROO}\cdot + \text{NO}$  (1.8) y  $\text{HO}_2\cdot + \text{NO}$  (1.10)) y la reacción entre radicales ocurren a la misma velocidad está entre 10 y 50 pptv de  $\text{NO}_x$ , concentraciones típica de áreas remotas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Los compuestos orgánicos más susceptibles a ser oxidados en regiones remotas estarán limitados sólo a los biogénicos (ej. Limoneno,  $\alpha,\beta$ -Pineno). En una atmósfera marina no hay fuentes significativas de COVs biogénicos y, por tanto, los radicales hidroxilos son removidos por Monóxido de Carbono (CO) y Metano ( $\text{CH}_4$ ) (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



Los niveles de  $\text{NO}_x$  tienen influencia directa sobre el radical  $\text{HO}\cdot$ . Modelos realizados por Poppe y col, 1993 indican que, para una producción fotolítica del  $\text{HO}\cdot$  dada, se tiene una fuerte dependencia entre las concentraciones de  $\text{NO}_x$  y la del radical (Figura 1-2):



**Figura 1-2: Concentración del radical HO· como función de NO<sub>x</sub>, donde chi es el ángulo cenital (Poppe y col, 1993).**

En este perfil compiten la reacción del NO, que puede regenerar radicales HO· por (1.10) y (1.51), y NO<sub>2</sub> el cual puede eliminar radicales HO· a través de (1.36). La regeneración de radicales prima sobre la eliminación si existen concentraciones bajas de NO<sub>x</sub> (< 1ppbv), sin embargo, niveles bajos de NO<sub>x</sub> no permiten un efectivo reciclaje de HO· presente. Por otro lado, a concentraciones de NO<sub>x</sub> mucho mayores a 1 ppbv prima la eliminación a través de la formación de HNO<sub>3</sub> (1.36) (Thompson, 1992; Poppe y col, 1995). Una relación similar se encontró en medidas en terreno (Eisele y col, 1997). Por lo tanto, es a niveles de NO<sub>x</sub> levemente superiores a 1 ppbv donde se tiene una concentración de HO· máxima y, además, de una fuerte sensibilidad a la concentración de NO<sub>x</sub> para una dada producción fotolítica de radicales.

Las reacciones terminales también pueden generar productos intermedios del proceso de oxidación. Es así como HCHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H y carbonilos, entre otros, pueden generar nuevamente radicales HO· a través de su fotólisis (Perner y col,

1987). La principal vía de remoción de HO· es a través de la reacción con el NO<sub>2</sub> (1.36), sin tomar en cuenta la ecuación 1.6 la cual regenera el radical por medio de las reacciones subsecuentes (Seinfeld, 1989). Otros compuestos productos de reacciones terminales son HNO<sub>3</sub> y PAN, constituyentes del *smog* fotoquímico.

Durante los últimos veinte años se han realizado numerosas campañas con el fin de determinar las concentraciones HO·, tanto en atmósferas limpias como en contaminadas. Estas campañas han sido realizadas a través de mediciones directas de HO· (Ren y col, 2003) y a través de modelización (Thompson, 1995). Los métodos más importantes para las mediciones directas de HO· son: Fluorescencia de Láser Inducido (LIF) (FAGE), camino óptico de absorción láser (Long Path Laser Absorption) y conversiones químicas con espectrómetro de masa (Crosley, 95). También se usa como método el DOAS (espectroscopia de absorción óptica diferencial) (Perner y col, 87; Poppe y col, 1995; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000) y técnicas radioquímicas (oxidación <sup>14</sup>CO) (Felton y col, 1990). Las estimaciones teóricas (modelización) por otro lado consisten en medidas de constituyentes que no corresponden a HO·, a partir de los cuales se calcula la concentración del radical. En general, estas estimaciones van acompañadas de medidas directas, a modo de validar dichos cálculos. Poppe y col, 1995, encontró sobrestimaciones de radicales alrededor del 20% en su modelo, en comparación a medidas directas de HO·.

Los valores máximos de concentraciones de radical HO· en atmósferas moderadas y severamente contaminadas (por lo general urbanas) están en el rango entre 1,7 a 10,1x10<sup>6</sup> moléculas·cm<sup>-3</sup> (Perner y col, 87; Felton y col 1990; Mount y Eisele, 1992; Poppe y col, 1995; George y col 1999 y Ren y col, 2003). En atmósferas limpias, las concentraciones están entre 1 y 3x10<sup>6</sup> moléculas·cm<sup>-3</sup> (Perner y col,

1987; Mount y Eisele, 1992; Felton y col, 1990; Hard y col, 1992 y Brune y col, 1995). Para atmósferas remotas las concentraciones de radicales están en el rango entre  $0,5$  y  $5 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup> (Thompson, 1995). Sin embargo, durante la noche la concentración disminuye a valores menores que  $2 \times 10^5$  moléculas·cm<sup>-3</sup> (Seinfeld y Pandis, 1998).

Debido a que HO· es esencial en la remoción y en la formación de gases trazas que involucra la formación del *smog* fotoquímico, es importante determinar su concentración y su generación, esto es, determinar los gases que lo generan y estudiar la importancia de cada fuente. Algunos estudios relacionados con las reacciones de iniciación en una atmósfera urbana (Winer y Biermann, 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Ren y col, 2003; Amount y col, 2003) indican que las mayores generaciones de radicales estarían dadas por las reacciones de fotólisis de los precursores HONO, O<sub>3</sub> y HCHO (Figura 1-3 y 1-4):

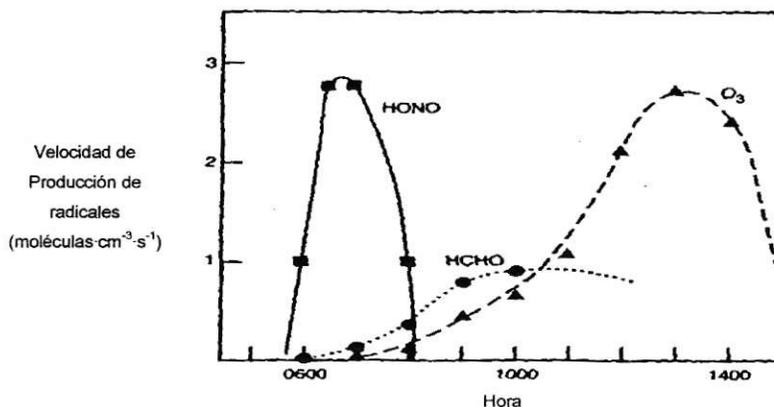
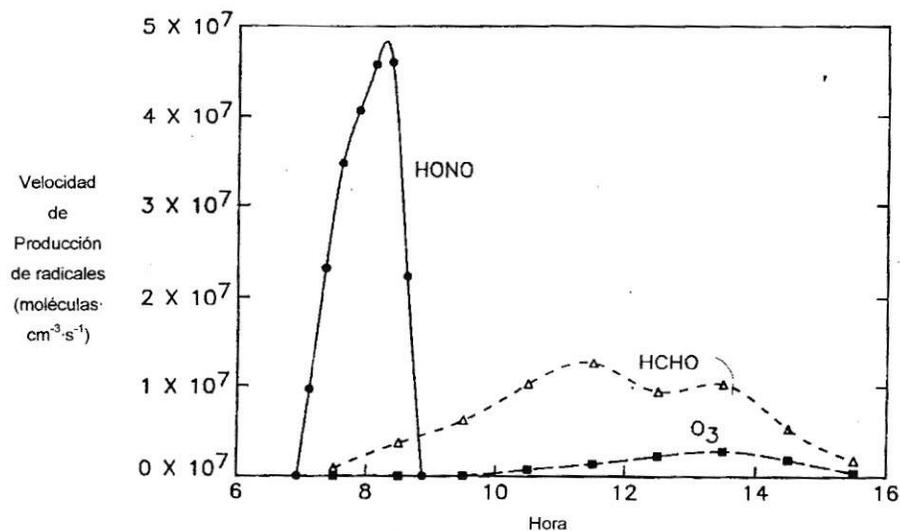


Figura 1-3 Predicción de las fuentes de radicales HO· en una atmósfera urbana contaminada en función de la hora (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000)



**Figura 1-4 Cálculo de la formación de radicales HO· de la fotólisis de HONO, O<sub>3</sub> y HCHO en Long Beach, California (Winer y Biermann, 1989)**

De acuerdo a las figuras, la importancia relativa de cada uno de los precursores depende de la hora del día.

Para la ciudad de Santiago, no existen estudios de este tipo. El único trabajo relacionado estima la concentración de HO· en  $2,6 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup> (Rappenglück y col, 2000). Sin embargo, hay registros y publicaciones de los niveles de la concentración de los precursores (ej: HONO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, RCHO, NO<sub>2</sub> y PAN, entre otros). Los antecedentes de Santiago se especifican a continuación:

### **Caracterización Ciudad de Santiago.**

La ciudad de Santiago presenta uno de los mayores índices de contaminación atmosférica de América Latina (Hugo Sandoval y col, 1994). Sin embargo, durante un año, se presentan dos tipos de contaminación totalmente distintos entre sí. Una es contaminación por material particulado y, la otra, contaminación fotoquímica o

*smog* fotoquímico". La primera presenta sus mayores niveles en los meses de invierno en el sector centro-poniente. Es de origen primario y secundario (Ríos, 2004). Sus principales fuentes son las "fijas" y "móviles". La segunda, el *smog* fotoquímico, es un fenómeno que acumula contaminantes de origen secundario ( $O_3$ , PAN), se presenta a fines de la primavera y a principios del verano en horas de la tarde y está afectado por la velocidad del viento, temperatura y la intensidad de radiación (CONAMA, 2004). A diferencia de la contaminación por particulado, se presenta en el sector oriente (Las Condes).

Debido a que los niveles de Ozono y  $NO_2$  superaron y bordearon la norma, respectivamente, durante la década pasada, la Región Metropolitana fue declarada Zona Saturada para  $O_3$  y zona latente para  $NO_2$  (Decreto Ds N° 1321 131/96 del 12 de Junio de 1996). En los últimos años, los niveles de  $O_3$  sobrepasaron la norma (norma horaria 80 ppbv) por sobre el 60%, especialmente en comunas del sector oriente (CONAMA, 2004) Además, en Santiago se han realizado estudios y medidas relacionadas con  $NO_2$  (CONAMA, 97) y PAN (Rappenglück y col, 2000), importante indicador del *smog* fotoquímico. Con respecto a los HCNM, Rappenglück y col, 2004 determinó su importancia específica en la formación de *smog* fotoquímico. En dicho estudio señaló que el propano, importante componente del gas licuado, es el hidrocarburo que presenta mayor concentración en Santiago. Sin embargo, su aporte a la masa de aire reactiva no supera al 20%. Los HCNM más reactivos varían según la hora del día. Esto es, a partir de estudios de equivalente propano, las especies más reactivas durante la mañana son los alquenos, al mediodía los aromáticos y en la tarde los isopropenos. En dicho estudio, además, se concluye que los hidrocarburos relacionados con el tránsito vehicular contribuyen mayoritariamente a la formación de Ozono y aerosoles secundarios orgánicos.

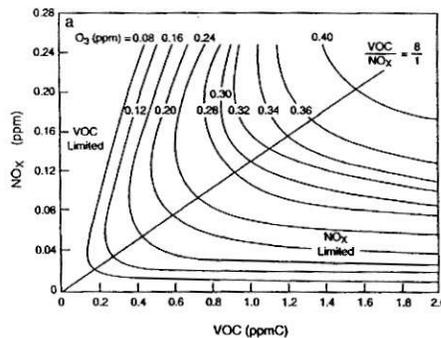
En Santiago ( $33^{\circ}27' S$ ) durante la primavera y el verano predomina la influencia del anticiclón del pacífico permitiendo una alta radiación solar, temperaturas entre  $30$  y  $35^{\circ}C$  a la sombra, bajas velocidades de vientos y una gran estabilidad atmosférica. Dichas condiciones, junto a emisiones primarias, favorecen la formación de contaminantes secundarios (Ej:  $O_3$ , PAN). Por otro lado, su situación orográfica particular, limitada al oriente por faldeos precordilleranos de la Cordillera de los Andes y la Cordillera de la Costa por el Oeste, permite el desarrollo de una suave brisa valle-montaña (Rutllant, 1995) que controla la distribución de contaminantes atmosféricos (HCNM) generados por su población de 5,5 millones de habitantes. Esta brisa permite el transporte de precursores del *smog* fotoquímico desde sector sur, surponiente y céntrico (sitio emisor) al sector oriente de Santiago. Estos precursores, eventualmente, pueden sufrir fotoxidaciones, permitiendo la formación de este *smog*, aumentando, de esta forma, los niveles de aerosoles secundarios en su camino y en la principal zona receptora (Sector Oriente) (Rappenglück y col, 2000; Rappenglück y col, 2004).

En Santiago se han evaluado niveles de  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$ , PAN y HONO, pero no en forma simultánea, en el mismo lugar. Asimismo, no se ha evaluado la velocidad de formación de  $HO\cdot$  por cada sustancia. Por lo tanto, es de interés realizar un estudio en Santiago. A continuación se describirá brevemente la importancia de cada una de estas especies.

### **Ozono ( $O_3$ )**

En atmósferas urbanas, el  $O_3$  es un contaminante netamente secundario. Se genera por procesos fotooxidativos entre  $NO_x$  y COV (1.1). Los compuestos orgánicos con mayor potencial en la formación de  $O_3$  son los alquenos terminales,

dialquil y trialquil bencenos, olefinas con dobles enlaces no geminales, aldehídos alifáticos y diolefinas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Para Santiago se ha encontrado que la producción de  $O_3$  está directamente relacionada con las emisiones del tránsito vehicular (m-, p- y o-xileno, tolueno, eteno, propeno) (Rappenglück y col, 2004). Además los hidrocarburos biogénicos (limoneno, isopropeno), en Santiago, sólo contribuyen a mantener los niveles de  $O_3$  en la tarde (Rappenglück y col, 2000). El Ozono se relaciona con el  $NO_2$  y  $NO$  a través de la ecuación de Leighton (1.5). A pesar que la concentración de Ozono depende de las concentraciones de  $NO_x$  y COV, su química es bastante compleja y, bajo muchas condiciones su concentración presenta una relación no lineal con la de sus precursores. (Seinfeld, 1989; Chameides y col, 1992; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000) (Figura 1-5):



**Figura 1-5: Isopleta de máximo de Ozono a partir de una mezcla inicial de VOC y  $NO_x$  en el aire (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000)**

En la figura 1-5, se observan dos situaciones. La primera, para un cociente alto de  $VOC/NO_x$ , la disminución de las concentraciones de  $NO_x$  permiten una efectiva disminución de  $O_3$  a COV constante ( $NO_x$ -limited). Esto se debe a que bajas concentraciones de  $NO_x$  favorecen las reacciones de término de la cadena, como lo son las reacciones entre radicales. La segunda situación, en cambio, se presenta a

bajos cuocientes de VOC/NO<sub>x</sub> y es característica en muchas ciudades (Salisbury y col, 2001). La disminución de VOC genera la disminución del O<sub>3</sub> manteniendo las concentraciones de NO<sub>x</sub> constante (VOC-limited). Sin embargo, si se aumenta la concentración de NO<sub>x</sub> se espera una disminución de O<sub>3</sub> presente. Este fenómeno se debe a que altos niveles de NO<sub>x</sub> favorece la reacción de término de la cadena NO<sub>2</sub>+HO· (1.36) y la reacción NO+O<sub>3</sub> es más efectiva que la oxidación por el radical peróxido de NO a NO<sub>2</sub> (Seinfeld, 1989). Asimismo, la disminución de NO<sub>x</sub>, bajo estas condiciones, conllevaría a un aumento de los niveles de O<sub>3</sub> debido a que se favorecen las reacciones radical peróxido-NO. Este comportamiento es similar al presentado en isopletas de HO·, donde altos niveles de NO<sub>x</sub> y bajos de VOC predicen una disminución de HO· con un aumento de los niveles de NO<sub>x</sub> (Poppe y col, 1993). El aumento de O<sub>3</sub> comienza en la mañana con el inicio de la actividad fotoquímica y por el ingreso de O<sub>3</sub> acumulado el día anterior, desde la capa residual (Derwent y Jenkin, 1991; Suppan y col, 1998). Cuando la producción fotoquímica disminuye, los niveles de ozono comienzan a bajar. Además, la generación de NO favorece la destrucción de éste, lo que ocurre a finales de la tarde y en la noche (Seinfeld, 1989; Suppan y col, 1998). Otras vía de remoción son su fotólisis, la reacción con alquenos (Neeb y col, 1998) y la deposición seca (Seinfeld y Pandis, 1998).

Las concentraciones de O<sub>3</sub> varían entre 30-40 ppbv en zonas remotas, 80-150 ppbv en zonas rurales y suburbanas y > 100 ppbv en zonas urbanas, alcanzado hasta 500 ppbv en zonas altamente contaminadas (Seinfeld 1989; Chameides y col, 1992; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000 ). Su máximo en áreas urbanas se presenta después del mediodía (Chameides y col, 1992, Suppan y col, 1998) y dura, por lo general, unas cuantas horas. En Santiago se ha medido O<sub>3</sub> desde el año 1990 a la fecha, sobrepasando por 50% al año la norma. Como se mencionó anteriormente,

estas mediciones llevaron a declarar zona saturada por O<sub>3</sub> a la ciudad de Santiago. Mediciones llevadas a cabo por Rappenglück y col, 2000, entre Noviembre y Diciembre de 1996, muestran valores entre 50-60ppbv en el sector céntrico y 150 ppbv en el sector oriente, cuyos máximos se ubican después del mediodía. Los métodos de referencia o equivalente designados por U.S.Environmental Protection Agency (EPA) para medir O<sub>3</sub> son por absorción UV, quimioluminiscencia (O<sub>3</sub>+NO) y DOAS.

El ozono produce reacciones adversas al entrar en contacto con tejidos, especialmente en la mucosa de la nariz, garganta y en los pulmones. En altos niveles, causa la muerte celular. Los síntomas son irritación en la vías respiratorias y en los ojos, náuseas y dolor de cabeza (TOXINS; CONAMA, 97).

El O<sub>3</sub> fotoliza a longitudes de onda menores a 350nm (NASA, 2003). De esta fotólisis se genera un radical O(<sup>1</sup>D) excitado (1.13), el cual puede reaccionar con agua a través de (1.14) y generar HO·, o puede colisionar con los componentes principales del aire (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) para estabilizarse (1.54) (Lissi y Sanhueza, 1996; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



Las constantes de fotólisis del O<sub>3</sub> son alrededor de  $2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  (Lissi y Sanhueza, 1996; Salisbury y col, 2001; Perner y col, 1987). Para Santiago las constantes varían entre 1,5 y  $2,5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  (Noviembre-Diciembre) (Rappenglück y col, 2000). La fotólisis del O<sub>3</sub> es la principal fuente de radicales HO· en atmósferas limpias y una de las más importantes en atmósferas contaminadas. Se estima que su producción, en una atmósfera contaminada, está entre  $10^6$  a  $10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> (Sanhueza y

Lissi, 1981; Winer y Biermann, 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Ren y col, 2003) dependiendo de la concentración del precursor y de la cantidad de radiación. La hora de mayor generación se daría después de medio día (Winer y Biermann, 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Poppe y col, 1993, en su modelo, encontró una fuerte dependencia lineal entre la concentración de  $O_3$  y la concentración de  $HO\cdot$  para todos los niveles de  $NO_x$  debido a su gran producción de radicales. Sin embargo, esta linealidad presenta modificaciones debido a que el  $O_3$  determina la razón  $[NO]/[NO_2]$ . Por ejemplo, el incremento de los niveles de  $O_3$  redistribuye los  $NO_x$  a favor del  $NO_2$ . Como consecuencia se favorece la eliminación de  $HO\cdot$  por  $NO_2+HO\cdot$  (1.36). También el decrecimiento de los niveles de  $NO$  baja la eficiencia del reciclaje generando la pérdida de gran cantidad de radicales derivadas de  $HO\cdot+RH$  (1.6).

### **HCHO (Formaldehído).**

Es un contaminante atmosférico de origen primario y secundario. Se produce directamente a través de la combustión de combustibles fósiles en vehículos (Anderson y col, 1996; Viskari y col, 2000). Tanto los gases de combustión de la gasolina como de combustibles alternativos (Metanol, Etanol, Gas Natural y Licuado) generan formaldehído (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). El HCHO también se genera indirectamente por la fotodegradación de HCNM (Slemr y col, 1996; Viskari y col, 2000). Por lo tanto, sus perfiles dependerán de si prevalece su origen primario o secundario. Sus precursores más importantes son diolefinas y alquenos terminales y, en menor medida, dialquil y trialquil bencenos, olefinas con dobles enlaces no geminales y eteno (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Se estima que el 80 a 90% del HCHO resulta de la fotoxidación de HCNM y alrededor de un 10 a 20% de

emisiones directas (Seinfeld, 1989). Para Santiago, en el centro, se calculó que la mitad del formaldehído proviene de fuentes secundarias al mediodía (Rappenglück y col, 2004). Sus principales vía de remoción son a través de la reacción con  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{HO}\cdot$  en condiciones de contaminación moderada, y por su fotólisis, en época de verano (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986).

Las concentraciones de HCHO varían entre 1-60 ppbv en atmósferas urbanas, 0,1-10 ppbv en suburbanas y rurales y 0,3-2 ppbv en remotas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Los métodos analíticos más importantes para su medición son FTIR (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier), TDLS (espectroscopia modulable con láseres de diodo), DOAS (espectroscopia de absorción óptica diferencial) y tubos pasivos con DNPH (2,4-Dinitrofenil hidracina) medidos por HPLC (Carlier y col, 1986; Jiménez y col, 2000; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). En el centro de Santiago se midieron los niveles de HCHO, mediante el método DOAS, entre Julio y Noviembre de 1991, presentando niveles del orden de 10 a 15 ppbv (Oyola y Romero, 1992). Actualmente no se dispone de otras mediciones.

El HCHO en concentraciones de 0,1ppmv o más, puede producir trastornos agudos tales como irritaciones oculares, náuseas, accesos de tos, opresión en el pecho, irritación dérmica, nasal y otros efectos irritantes. También ha demostrado ser cancerígeno en animales de laboratorio. La Organización Mundial de la Salud recomienda que los niveles de concentración no sean mayores a 0,05 ppm (50 ppbv) (TOXINS).

El HCHO fotoliza a longitudes de onda menores a 340nm, aproximadamente (NASA, 2003). De esta fotólisis se generan dos conjuntos de productos, uno que involucra radicales libres (1.15) y otro que involucra especies estables. La ecuación

1.15 es particularmente importante en la troposfera, ya que ella conduce a la formación de radicales HO· a través de la secuencia de ecuaciones (1.16), (1.17) y (1.10) (Sanhueza y Lissi 1981; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La constante de fotólisis por la vía radicalaria está alrededor de  $2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  (Lissi y Sanhueza, 1996; Finlayson-Pitts y Pitts, 1986; Ruiz-Suárez y col, 1993). Su producción de radicales puede ser importante en atmósferas contaminadas. Se estima que su producción está entre  $10^6$  a  $10^8$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> (Sanhueza y Lissi, 1981; Winer y Biermann 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Ren y col, 2003) dependiendo de la concentración del precursor y de la cantidad de radiación. La hora de mayor generación se daría a finales de la mañana y después del medio día (Winer y Biermann, 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000 )

La concentración de HCHO también influye en la concentración de radicales HO· para distintas concentraciones de NO<sub>x</sub>. A partir de modelos, se observó que para altos niveles de NO<sub>x</sub>, la producción fotolítica de radicales por parte de HCHO es bastante efectiva. La concentración de HO· aumenta con la concentración de HCHO. Sin embargo, a bajas concentraciones de NO baja la eficiencia del reciclaje de HO· y HCHO actúa como sumidero de HO· (Pope y col, 1993).

### **Peroxiacetonitrato (PAN).**

Es un contaminante secundario producido por la fotoxidación de COV en presencia de NO<sub>x</sub>. Se forma a partir de la reacción de un radical acetil oxidado con NO<sub>2</sub> (1.55):



Los principales COV precursores son olefinas con dobles enlaces no geminales, dialquil y trialquil bencenos y alquenos terminales, entre otros (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). En Santiago, sus precursores están asociados, esencialmente, a compuesto aromáticos (Rappenglück y col, 2000). Sus principales vías de remoción son descomposición térmica ((1.24) y (1.25)), reacción con OH y deposición seca, siendo la primera la más importante (Wunderli y Gehrig, 1991; Schrimpf y col, 1998). Además, estudios en laboratorio, indican que una importante cantidad de PAN podría ser removido a través de reacciones heterogéneas en aerosoles (Gaffney y col, 1999). A partir de las ecuaciones (1.24), (1.55) y (1.25) se puede calcular el tiempo de vida del PAN a través de la siguiente ecuación (Schrimpf y col, 1998; Rappenglück y col, 2000):

$$\tau_{\text{PAN}} = 1 / K_{1.24} ( 1 + (K_{1.55}[\text{NO}_2]/K_{1.25}[\text{NO}])) \quad (1.56)$$

Esta ecuación sugiere que cuando la razón  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  es alta se favorece la formación de PAN. Sin embargo, cuando NO “fresco” se introduce a la masa de aire, puede descomponerse, disminuyendo así su tiempo de vida. El PAN presenta un perfil diario muy marcado. Consiste en una rápida formación en la mañana, con el comienzo de la actividad fotoquímica, un máximo al mediodía y una rápida disminución después en la tarde (más rápida que el  $\text{O}_3$ ), producto de su descomposición térmica (Gaffney y col, 1999; Rappenglück y col, 2000). Diversos estudios revelan la importancia del transporte de PAN a atmósferas remotas y su función como reservorio de  $\text{NO}_x$  y del radical peroxiacetilo (Rappenglück y col, 2003).

Las concentraciones de PAN en atmósferas urbanas contaminadas varían entre 2-70 ppbv, alrededor de 2 ppbv en rurales y del orden de 10 a 100 pptv en atmósferas remotas (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986; Holmes, 1989; Suppan y col, 1998; Gaffney y col, 1999; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000, Jacobi y col, 2000). Para Santiago se llevó a cabo una campaña de medición en 1996 en Las Condes entre Noviembre y Diciembre (Rappenglück y col, 2000). Los perfiles presentaron una variación diurna muy marcada, con incrementos a la misma hora del O<sub>3</sub> y un rápido decrecimiento del máximo (21 ppbv). Actualmente se están realizando medidas en la Universidad de Santiago. Medidas realizadas entre Septiembre y Diciembre del 2002 y Enero del 2003 (Rubio, 2004) muestran también perfiles muy definidos y concentraciones del orden de 9,7 ppbv, con máximos de hasta 22 ppbv. Los usados para la medición de PAN son FTIR y cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD) (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

El PAN afecta a la salud y causa molestias en seres humano debido a su condición de irritante ocular, lacrimógeno y posiblemente cancerígeno. Además afecta la vegetación (componente fitotóxico) ( Kourtidis y col, 1993).

El PAN puede destruirse a través de su fotólisis (Wunderli y Gehrig, 1991). Sin embargo, absorbe muy poco en el rango del flujo actínico troposférico (NASA, 2003). Como se mencionó, la descomposición térmica del PAN puede acelerar la formación del *smog* fotoquímico. PAN puede generar radicales HO· a través su descomposición (1.24) y sus reacciones subsiguientes ((1.25), (1.26), (1.27), (1.28), (1.29) y (1.10)). En resumen, la concentración del PAN está estrechamente relacionado con la razón [NO<sub>2</sub>]/[NO]. Dependiendo de esta razón, PAN puede actuar como fuente o sumidero de HO·.

### **Dióxido de Nitrógeno (NO<sub>2</sub>).**

El NO<sub>2</sub> es un contaminante, principalmente secundario, de origen antropogénico. También puede ser emitido directamente por fuentes naturales como tormentas eléctricas y acción bacteriana (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Sin embargo, las contribuciones de las emisiones naturales sólo son importantes a escala global. El NO<sub>2</sub> se forma por la oxidación del NO por ROO· y HO<sub>2</sub>· en el inicio de la actividad fotoquímica, durante la mañana y por la reacción entre O<sub>3</sub> y NO (1.4) pasada la tarde y durante la noche (Sanhueza y Lissi, 1981; Rappenglück y col, 2000). Como los niveles de NO son controlados por el tránsito vehicular, las concentraciones de NO<sub>2</sub> se esperan en dos máximos, uno durante la mañana y otro en la tarde-noche (Chameides y col, 1992). Además, la descomposición térmica del PAN puede ser otra fuente importante de NO<sub>2</sub>. Por otro lado, las vías de remoción más importantes son su fotólisis (1.2), la formación de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (1.36) y su reacción con O<sub>3</sub> que permite la formación de NO<sub>3</sub>· (1.57):



A pesar que el HNO<sub>3</sub> fotoliza, su velocidad de fotólisis es muy lenta (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La formación de HONO que involucra procesos heterogéneos, también puede disminuir los niveles de NO<sub>2</sub> (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

El NO<sub>2</sub> puede ocasionar irritación del tracto respiratorio, dificultad al respirar y una mayor incidencia de enfermedades pulmonares. Las evidencias obtenidas a partir de experimentos realizados con animales indican que la exposición repetida a elevados niveles de dióxido de nitrógeno puede causar trastornos pulmonares tales como el enfisema o contribuir a crear las condiciones para su desarrollo (TOXINS).

Las concentraciones de  $\text{NO}_2$  varían entre 20-500 ppbv en atmósferas moderadas y muy contaminadas, entre 1- 20ppbv en atmósfera rurales y menores que 1ppbv en atmósferas remotas (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). En Santiago los niveles de  $\text{NO}_2$  están normados (menor a 215 ppbv para una hora) y, como se dijo anteriormente, la región metropolitana fue declarada zona latente de  $\text{NO}_2$ . Medidas realizadas entre Agosto y Diciembre de 1991 mostraron máximos alrededor de 400 ppbv con un marcado perfil diurno, con máximos en la mañana y en la tarde-noche (Oyola y Romero, 1992). Los métodos de referencia o equivalentes designados por EPA para medir  $\text{NO}_2$  son quimoluminiscencia (reacción con  $\text{O}_3$ ), DOAS y método húmedo con arsenito de sodio.

El  $\text{NO}_2$  fotoliza a longitudes de onda menores a 420 nm, aproximadamente (NASA, 2003). De esta fotólisis se genera un radical  $\text{O}(^3\text{P})$  (1.2), el cual puede reaccionar con  $\text{O}_2$  y generar  $\text{O}_3$  (1.3) o reaccionar con un hidrocarburo y generar radicales  $\text{HO}\cdot$  (1.18). Los valores de la constante de fotólisis del  $\text{NO}$  están entre  $5$  y  $9 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Seinfeld y Pandis, 1998 ). La producción de  $\text{HO}\cdot$  está en el orden de  $10^6 \text{moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  (Sanhueza y Lissi, 1981).

### **Ácido Nitroso (HONO).**

El HONO es un contaminante primario y secundario. Las emisiones directas están asociadas a procesos de combustión (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000) y la quema de biomasa (Rondon y Sanhueza, 1988) aunque el mayor aporte se genera por la producción secundaria de HONO. Muchos autores han realizados compendios de diversas publicaciones con el fin de entender qué reacciones son las más importantes en su generación por esta vía (Andres-Hernandez y col, 1996; Kalberer y col, 1999; Harrison y col, 1996; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000), sin embargo su

formación todavía es poco clara. De dichas publicaciones se extraen diversas consideraciones. El HONO presenta ciclos diarios en sus niveles bastante claro: altas concentraciones durante la noche y la mañana, una disminución durante el día, después de la salida del sol y un aumento al comenzar la noche hasta la mañana siguiente. Durante el día se puede explicar esta disminución debido a la rápida fotólisis del HONO, mucho más importante que la formación a través de la reacción  $\text{NO} + \text{HO}\cdot$  (1.35), permitiendo solo la presencia de bajos niveles de HONO. Sin embargo, durante la noche no existen cantidades apreciables de  $\text{HO}\cdot$  que permitan generar HONO por esa vía. Por tanto, se realizaron diversos estudios (en laboratorio y en terreno) a fin de explicar dicho comportamiento, llegando a un consenso de que las reacciones heterogéneas en superficies, tanto líquidas como sólidas (suelo, muros de construcciones, pavimentos y particulado, entre otros), pueden jugar un rol importante en la producción de HONO durante la noche ((1.58), (1.59) y (1.60)):



A pesar de ello, no se sabe con certeza la importancia y viabilidad de cada uno de estos procesos.

Se sospecha que el  $\text{HNO}_2$  sea un precursor de compuestos cancerígenos (nitrosaminas) bajo condiciones de concentraciones atmosféricas (Lammel y Cape, 1996).

Las concentraciones de HONO en atmósferas urbanas varían entre 0,01 a 20 ppbv, en atmósferas rurales desde 0,01 a 10 ppbv y en atmósfera remotas los valores son menores a 1 ppbv (Lammel y Cape, 1996). Presenta un perfil diario típico, como se mencionó anteriormente. En Santiago se realizaron muestreos en Agosto de 1998 y 1999 y Junio a Septiembre del 2000 y 2001. Los resultados de estas campañas mostraron que el ácido nitroso está presente en el orden de las ppbv, con concentraciones entre 1,2 y 5,2 ppbv (CENMA, 1999; CONAMA, 2000). Sus métodos de medición más comunes son DOAS y a través de “denuders”.

Como ya se indicó, el HONO fotoliza rápidamente (1.19). Absorbe radiación menores a 396nm con rendimiento cuántico unitario (NASA, 2003) y es la principal fuente de radicales HO· durante la mañana (Winer y Biermann 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Sin embargo, puede llegar a ser la fuente más importante durante todo el día (Ren y col, 2003). Los valores de la constante de fotólisis del HONO están alrededor de  $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  (Bongartz y col, 1990; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La producción de HO· supera los  $10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> en la mañana (Harrison y col, 1996; Winer y Biermann 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Ren y col, 2003).

## Objetivos

### Objetivo General

Evaluar la importancia de los distintos precursores del *smog* fotoquímico en la atmósfera de Santiago en función de sus concentraciones diarias.

### Objetivos Específicos

Validar metodología para determinar los contaminantes a estudiar.

Desarrollar perfiles diarios y horarios de concentraciones de los precursores.

Evaluar las contribuciones de los niveles de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO, PAN y HONO en la generación de radicales en Santiago.

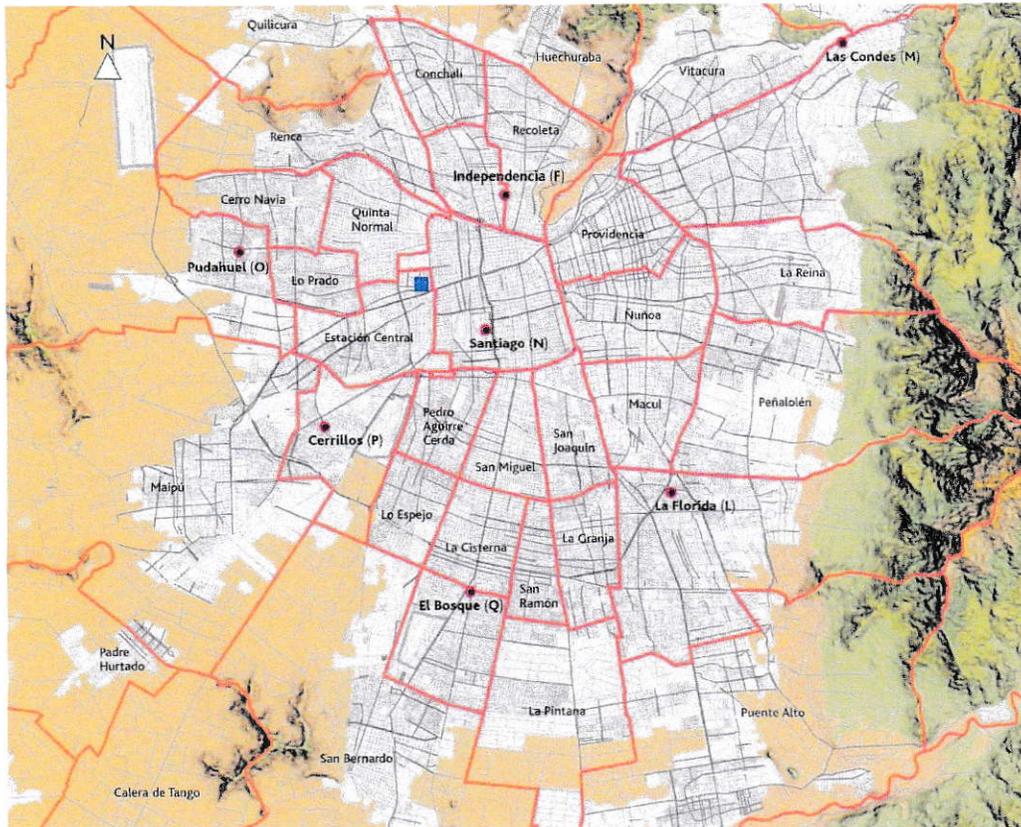
Generar una base de datos para alimentar modelos fotoquímicos a ser aplicados en la ciudad de Santiago.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron dos campañas de medición. La primera entre el martes 25 y domingo 30 de Noviembre del 2003 y la segunda entre el jueves 8 y jueves 15 de Enero del 2004. En ambas campañas se midieron las concentraciones de  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$ , PAN y HONO y la irradianza solar. Posteriormente se calculó la constante de fotólisis de  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$  y HONO y la producción de radicales  $HO\cdot$  para cada uno de los precursores. Finalmente se obtuvo la concentración de  $HO\cdot$  total. Todos los valores son expresados en hora solar local para Santiago (-4 GMT).

### 2.1 Medición de la Concentración de los Precursores

El estudio se realizó en el campus de la Universidad de Santiago (USACH), comuna de Estación Central (Figura 2-1). El cuadrado azul indica la zona de estudio.



**Figura 2-1: Mapa de Santiago.**

### 2.1.1 Medición de O<sub>3</sub>, HCHO y NO<sub>2</sub>

Los niveles de O<sub>3</sub>, HCHO y NO<sub>2</sub> se evaluaron mediante la técnica DOAS (Espectroscopía de Absorción Óptica Diferenciada). Esta técnica permite la medida simultánea y continua de gases en la atmósfera. Posee una alta sensibilidad y selectividad. Se basa en un procedimiento en el que los espectros atmosféricos medidos (divididos por un espectro de referencia) eliminan las bandas más anchas y retiene las más estrechas. Este procedimiento se logra usando la capacidad que tiene las especies de absorber radiación, de acuerdo a la ley de Lambert-Beer (2.1):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \{ \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L \} \quad (2.1)$$

donde

$I_0(\lambda)$  = intensidad de la luz antes de pasar por un medio absorbente (luz incidente)

$I(\lambda)$  = intensidad de la luz después de pasar por un medio absorbente (luz transmitida)

$\sigma_i(\lambda)$  = sección eficaz del absorbente  $i$

$c_i$  = concentración de absorbente  $i$

$L$  = longitud de la trayectoria en el medio absorbente

La atenuación de la luz puede deberse a la dispersión por partículas y moléculas, las que describen bandas de absorción anchas ( $\sigma_{\text{ancho}}(\lambda)$ ), y a la absorción de moléculas, las que describen bandas de absorción finas ( $\sigma_i'(\lambda)$ ). Por lo tanto la sección eficaz puede dividirse en dos partes (2.2):

$$\sigma(\lambda) = \sigma_{\text{ancho}}(\lambda) + \sigma_i'(\lambda) \quad (2.2)$$

Usando esta relación, la expresión de Lambert-Beer puede ser expresada (2.3):

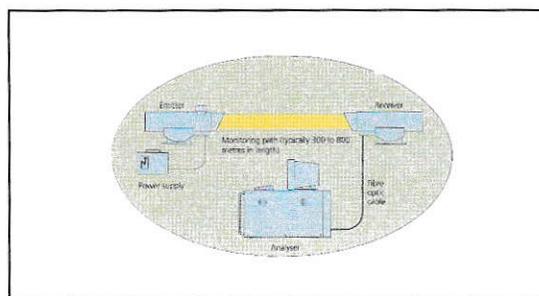
$$\ln \{I(\lambda) / I_0'(\lambda)\} = \sigma_i'(\lambda) \cdot c_i \cdot L \quad (2.3)$$

Donde  $I(\lambda)$  y  $L$  son medidos.  $I_0'(\lambda)$  es obtenido por algoritmos matemáticos (referencia) y  $\sigma_i'(\lambda)$  se obtiene experimentalmente o por tablas. Conociendo dichos valores se obtiene la concentración de la especie a medir. El sistema DOAS usado corresponde al modelo AR500 del fabricante OPSIS. Consta de una fuente emisora y una fuente receptora. La primera se ubica en el edificio de la Facultad de Medicina (USACH) y la segunda en la terraza del edificio del Departamento de Física (USACH) a 10m de altura (Figura 2-2).



**Figura 2-2: Fotografía fuente emisora y receptora del DOAS en USACH.**

El largo de la trayectoria es de 453m. La señal del receptor es llevada a un espectrómetro donde se selecciona parte del espectro y conducida a un fotomultiplicador donde la señal se convierte en corriente eléctrica. Después, esta corriente eléctrica es convertida a señal digital con un convertidor análogo-digital de 12-bits y guardada en un registro multicanal (Figura 2-3).



**Figura 2-3: Esquema simplificado del medidor DOAS.**

Los límites de detección son 1,5; 2,4 y 1 ppbv para  $O_3$ , HCHO y  $NO_2$ , respectivamente. Se ajustó a un tiempo de resolución de 10 minutos. Las concentraciones son registradas en  $ug \cdot m^{-3}$ .

### 2.1.2 Medición de PAN

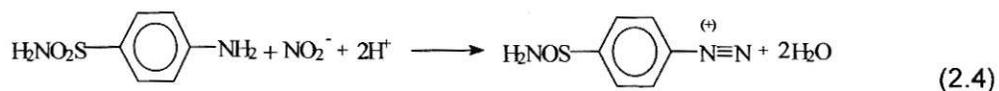
Los niveles de PAN se determinaron mediante cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones (GC-ECD). Se usó un cromatógrafo automático PAN-GC Meteorologieconsult GmbH. Este cromatógrafo está provisto de columnas DB-5/DB-1, que permiten la separación de  $\text{CCl}_4$ , PAN y  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  en un intervalo de tiempo de 5-6 minutos, y de una unidad de calibración (cuya teoría será explicada en el Capítulo 3, Resultados). Incluye un software que controla automáticamente el funcionamiento del GC y de la unidad de calibración. Los niveles de PAN quedan registrados en ppbv. PAN-GC posee un límite de detección de 25 pptv y tiempos de resolución de 10 minutos. Este muestreador se encuentra en el edificio de la Facultad de Química y Biología (USACH). La toma de muestra está ubicada al costado sur de éste a 2,5m de altura.



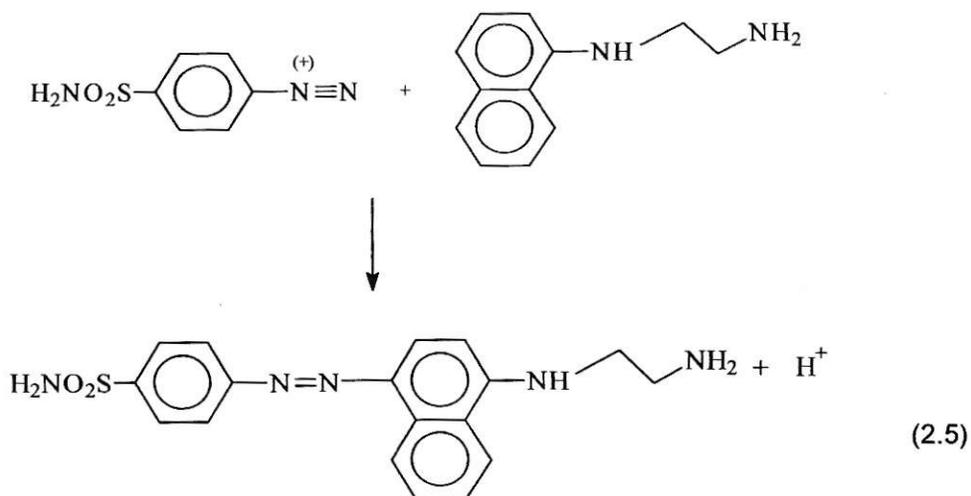
Figura 2-4: Fotografía del muestreador de PAN

### 2.1.3 Medición de HONO.

Para la medición de HONO se elaboró un método apoyado en una técnica extraída de Heland y col, 2001. Esta técnica consiste, primero, en coleccionar el HONO en fase líquida mediante la reacción del HONO contenido en el aire con una solución de Sulfanilamida, generando un catión diazonio (2.4):



Segundo, se colorean dichas muestras (de rosado intenso) mediante la reacción del radical diazonio con una solución de Dihidrocloreuro N-(1-naftil)-etilendiamina (NEDA) (2.5):



Por último, se mide la absorbancia del complejo y se obtiene la concentración del ácido en solución usando una curva de calibración. Del flujo y tiempo se deduce la concentración en el aire. Basándose en la técnica descrita, se elaboró el siguiente protocolo para la medición de HONO:

a) Elaboración de la Curva de Calibración: Se prepararon 6 muestras de 5mL de una solución patrón primario de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) Merck a concentraciones de 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 y 0,10 ppm. Cada muestra posee 3,85 mL de solución de sulfanilamida 0,06 M, 0,85 mL de solución NEDA  $4,8 \times 10^{-3}$  M y 0,3 mL de una solución de nitrito de concentración predeterminada. Para preparar la solución de sulfanilamida se pesó 1,032 g de sulfanilamida (Merck p.a.) y se aforó en 100 mL de HCl 1 M. La solución NEDA se preparó pesando 0,0139 g de NEDA (Fluka 99% p.a.) y se aforó con 10 mL de agua ultrapura. La concentración de nitrito que se agregó fue diluida a partir de una solución estándar de 50 ppm de acuerdo a la concentración final requerida. Se leyó la absorbancia (544nm) para cada muestra en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160, obteniendo la curva de calibración corregida a través de una regresión lineal (2.6):

$$\text{Absorbancia} = 0,00478 + 1,10743 [\text{NO}_2^-] \quad (2.6)$$

b) Preparación del muestreador: El muestreador de HONO consiste de 2 burbujeadores y una motobomba (calibrada por Milenio Ltda.) conectados en serie (Figura 2-2):



Figura 2-5: Muestreador de HONO.

Ambos burbujeadores contienen 20 mL de sulfanilamida 0,06 M. La motobomba permite el paso del aire por ambos burbujeadores a un flujo de 1 L/min aproximadamente, por un período de 6 horas durante el día y 4 horas durante la noche. El primer burbujeador (MUESTRA) absorbe casi todo el HONO y una pequeña fracción de interferentes. El segundo (INTERFERENTES), en cambio, absorbe casi la misma cantidad de interferentes que el primero, pero prácticamente nada de HONO. Para cada período de muestreo se obtuvo la velocidad inicial y final del flujo de aire.

c) Obtención de la concentración de HONO: Terminado el período de muestreo, se extrajo 4,15 mL de muestra de cada burbujeador y se aforó en 5 mL con la solución NEDA. Se midió la absorbancia de la MUESTRA y del INTERFERENTE mediante el espectrofotómetro ya mencionado. A través de la diferencia de ambas absorbancias se obtiene la concentración de HONO en solución interpolando en la curva de calibración. Finalmente, para obtener la concentración de HONO en el aire se calculó los gramos de HONO atrapados en el burbujeador y se dividió por la cantidad de aire muestreado que pasó durante un período. El límite de detección es de alrededor de 0,1ppbv.

El equipo está ubicado al costado este del edificio de Química y Biología. La toma de muestra está a 1,20m de altura.

Ejemplo de cálculo:

Para el día 27 de Noviembre, entre las 0:30 y 4:30, se obtuvieron absorbancias para MUESTRA e INTERFERENCIA de 0,034 y 0,019, respectivamente. La velocidad de flujo inicial fue de 0,0183 L/s y final de 0,0172 L/s, en un período de 4 horas.

1° Concentración de HONO en solución acuosa:

$$0,034 - 0,019 = 0,015$$

$$(0,015 - 0,00478) / 1,10743 = 9,22 \times 10^{-3} \text{ ppm}$$

2° Masa de HONO en el burbujeador:

$$9,22 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} = 1,84 \times 10^{-4} \text{ mg} = 1,84 \times 10^{-1} \text{ ug}$$

3° Volumen de aire total:

$$(0,0183 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} + 0,0172 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}) / 2 = 0,0177 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,0177 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3600 \text{ s} \cdot \text{hora}^{-1} \cdot 4 \text{ horas} = 255 \text{ L} = 0,255 \text{ m}^3$$

4° Concentración en el aire:

$$1,84 \times 10^{-1} \text{ ug} / 0,255 \text{ m}^3 = 0,723 \text{ ug} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$0,723 \text{ ug} \cdot \text{m}^{-3} / (0,0409 \cdot \text{PM}_{\text{HNO}_3} (47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})) = 0,376 \text{ ppbv}$$

$$\mathbf{[HONO] = 0,376 \text{ ppbv}}$$

## 2.2 Medición de Irradianza.

Las medidas de irradianzas fueron proporcionadas por el Doctor H. Fuenzalida de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Dpto. de Geofísica de la Universidad de Chile. Éstas fueron medidas en un radiómetro GUV-511 SN 9258 recientemente calibrado. Este instrumento mide en bandas centradas en 305, 320, 340 y 380 nm. Posteriormente, dichas bandas fueron extrapoladas entre 280 nm y 400 nm y entregadas en intervalos de 30 minutos, con los respectivos ángulos cenitales y en unidades de microWatts por centímetro cuadrado y por nanómetro ( $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ ), en intervalos de 1 nm. Las irradianzas para longitudes de onda mayores a 400 nm se tomaron iguales a las de 400nm. Para la primera campaña las medidas de irradianzas se realizaron entre las 7:00 y 18:00 para el 25, 26 y 27

de Noviembre y entre las 8:00 y 18:00 para los días 28, 29 y 30 de Noviembre. Para la segunda campaña las medidas se realizaron entre las 8:00 y 16:30 para el 8 de Enero, entre las 8:00 y las 14:00 para el 10 y 13 de Enero, entre las 8:00 y 19:30 para el 11 y 12 de Enero y entre las 12:30 y 19:30 para el 15 de Enero. Ésta última medición no fue considerada. Para los días 9 y 14 de Enero no hay registros.

### 2.3 Cálculo de la Constante de Fotólisis (J)

La constante de fotólisis para  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$  y HONO se obtuvo mediante la siguiente ecuación (2.7):

$$J = \int \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (2.7)$$

Donde:

- ✓  $\sigma(\lambda)$ : sección eficaz ( $cm^2 \cdot molécula^{-1}$ )
- ✓  $\Phi(\lambda)$ : rendimiento cuántico
- ✓  $F(\lambda)$ : flujo actínico ( $fotones \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ )

Los datos de  $\sigma(\lambda)$  y  $\Phi(\lambda)$  se obtuvieron directamente de referencias (NASA, 2003) a excepción de  $\sigma(\lambda)$  para  $O_3$  que se obtuvo de Seinfeld y Pandis, 1998. El cálculo de la constante de fotólisis involucró tres pasos: convertir la irradianza de  $(\mu W \cdot cm^{-2}) \times (nm^{-1})$  a  $(fotones \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$ , obtener la constante de fotólisis para cada longitud de onda y, posteriormente, para todo el espectro y convertir la constante de fotólisis, expresada en irradianza, a flujo actínico.

#### a) Conversión de unidades de la irradianza

Para convertir las unidades se dividió la irradianza  $(\mu W \cdot cm^{-2}) \times (nm^{-1})$  por la ecuación de Plank (2.8):

$$\text{Irradianza (fotones}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = \text{Irradianza (}\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1}) / (\text{h}\cdot\text{c}/\lambda) \quad (2.8)$$

Donde h es la constante de Planck ( $6,62\times 10^{-34}$  J·s), c es la velocidad de la luz ( $3\times 10^{10}$  cm·s<sup>-1</sup>) y  $\lambda$  es la longitud de onda. Realizando este cociente se tiene que (2.9):

$$\text{Irradianza (fotones}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = \text{Irradianza (}\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1}) \cdot \text{Longitud de onda (nm)} \cdot 5,03\times 10^9 \quad (2.9)$$

Entonces, para convertir la irradiance ( $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1})$  en irradiance (fotones·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) se multiplicó cada irradiance ( $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1})$  (a la hora correspondiente) por su respectiva longitud de onda y por el factor  $5,03\times 10^9$ .

Ejemplo: Para el día 25 de Noviembre a las 11:00, la irradiance ( $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1})$  a 384nm era 55,24 ( $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1})$ . Reemplazando en la ecuación 2.9 se tiene:

$$\text{Irradianza (fotones}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = 55.24(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})\times(\text{nm}^{-1}) \cdot 384\text{nm} \cdot 5,03\times 10^9$$

$$\text{Irradianza (fotones}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = 1,067\times 10^{14} \text{ (fotones}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$$

De esta misma forma se convirtió las unidades de todo el espectro, desde 280nm a 400nm, para los días de campaña.

#### b) Obtención de la constante de fotólisis

Usando la ecuación 2.7 se obtuvo la constante de fotólisis de cada compuesto usando sus correspondientes  $\sigma(\lambda)$  y  $\Phi(\lambda)$  obtenidos en tablas y la irradiance estimada en el paso a). Para cada longitud de onda y hora se multiplicó la irradiance (fotones·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>),  $\sigma(\lambda)$  y  $\Phi(\lambda)$ . Posteriormente se sumó cada una de ellas para una hora dada en todo la banda.

Ejemplo: Para el día 25 de Noviembre a las 11:00, la irradianza (fotones·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>) a 384nm fue de 1,067x10<sup>9</sup> (fotones·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>). El NO<sub>2</sub> fotoliza a longitudes de onda menores a 422nm. Posee un  $\sigma(384\text{nm})$  de 5,49x10<sup>-19</sup> (cm<sup>2</sup>·molécula<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) y  $\Phi(384\text{nm})$  de 0,971. Entonces:

$$J(384\text{nm}) = [1,067 \times 10^{14} \text{ (fotones} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})] \cdot [5,49 \times 10^{-19} \text{ (cm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})] \cdot 0,971$$

$$\mathbf{J(384nm) = 5,69 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}}$$

Ahora, sumando las constantes entre 280 y 422nm a las 11:00 del día 25 de noviembre se obtuvo que la constante de fotólisis es 4,41x10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>.

c) Conversión de la Constante de fotólisis de irradianza a flujo actínico

Se dividió la constante de fotólisis obtenida en b) por el coseno del ángulo cenital, a una hora dada (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Ejemplo: Para el día 25 de Noviembre a las 11:00 la constante de fotólisis expresada en irradianza fue 4,41x10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. El ángulo cenital a esa hora y ese día es 23,56°. Por lo tanto:

$$4,41 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} / \cos(23,56^\circ) = 4,81 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

$$\mathbf{J(\text{Flujo actínico}) = 4,81 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}}$$

## 2.4 Cálculo de la Producción de Radicales HO·.

De acuerdo a reacciones directas o indirectas de formación de radicales, se desarrollaron ecuaciones para estimar la producción de HO· de cada uno de los

precursores. Los valores de las concentraciones de los precursores se obtuvieron en 2.1 y el cálculo de la constante de fotólisis en 3.1.

**a) O<sub>3</sub>.**

Se derivó la producción de radicales HO· del O<sub>3</sub> (2.10) a partir de las ecuaciones 1.13, 1.14 y 1.54 :

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 2J_{\text{O}(1\text{D})} \cdot [\text{O}_3] \cdot (K_{1,14}[\text{H}_2\text{O}]) / (K_{1,54}[\text{M}] + K_{1,14}[\text{H}_2\text{O}]) \quad (2.10)$$

donde  $J_{\text{O}(1\text{D})}$  es la constante de fotólisis del O<sub>3</sub> y [O<sub>3</sub>], [H<sub>2</sub>O] y [M] son las concentraciones de ozono, agua y del aire, respectivamente. [H<sub>2</sub>O] se obtuvo, primero encontrando la presión de vapor del agua por tablas a partir de datos de temperatura durante el día, obtenida en referencia (weatherunderground). Posteriormente dicha presión se multiplicó por la humedad relativa (weatherunderground), para obtener la presión parcial del agua. Finalmente, esta presión se reemplazó en la ecuación de los gases ideales para obtener la [H<sub>2</sub>O] a una hora y día determinado.

$$K_{1,14} = 2,2 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{) (NASA, 2003)}$$

$$K_{1,54} = 2,9 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{) (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986)}$$

$$[\text{M}] = 2,46 \times 10^{19} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{) (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986)}$$

Ejemplo: Para el día 25 de Noviembre a las 12:00:

$$J_{\text{O}(1\text{D})} = 2,08 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{O}_3] = 55.59 \text{ ppbv} = 1,37 \times 10^{12} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$\text{Temperatura} = 25^\circ\text{C}, P_{(25^\circ)} = 23,76 \text{ Torr}, H_r = 0,32$$

$$23,76 \text{ Torr} \cdot 0,32 = 7,60 \text{ Torr}$$

$$7,60 \text{ Torr} / (760 \text{ torr} \cdot 1 \text{ atm}^{-1}) = 1 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$1 \times 10^{-2} \text{ atm} / (0,082 \text{ (atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 298,15 \text{ K}) = 4,09 \times 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$4,09 \times 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ (moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^{-3} \text{ (L} \cdot \text{cm}^{-3}) = 2,46 \times 10^{17} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}) = [\text{H}_2\text{O}]$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 2 \cdot 2,08 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot 1,37 \times 10^{12} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot \{2,2 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot 2,46 \times 10^{17} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}) / \{(2,9 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot 2,46 \times 10^{19} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}) + 2,2 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot 2,46 \times 10^{17} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3})\}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 4,02 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

## b) HCHO.

Se derivó la producción de radicales HO· del HCHO (2.11) a partir de la ecuaciones 1.15, 1.16, 1.17 y 1.10:

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 2J_{\text{HCHO}}[\text{HCHO}] \quad (2.11)$$

donde  $J_{\text{HCHO}}$  es la constante de fotólisis del formaldehído y  $[\text{HCHO}]$  su concentración.

Ejemplo: Para el día 29 de Noviembre a las 12:00:

$$J_{\text{HCHO}} = 1,90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{HCHO}] = 8,47 \text{ ppbv} = 2,08 \times 10^{11} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 2 \cdot 1,90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot 2,08 \times 10^{11} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 7,90 \times 10^6 \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

### c) $\text{NO}_2$ .

Se derivó la producción de radicales del  $\text{NO}_2$  a partir de las ecuaciones (1.2), (1.3) y (1.18):

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = J_{\text{NO}} [\text{NO}_2] \cdot K_{1,18} [\text{RH}] / (K_{1,3} [\text{O}_2] [\text{M}]) \quad (2.12)$$

donde  $J_{\text{NO}}$  es la constante de fotólisis del  $\text{NO}_2$  y  $[\text{NO}_2]$ ,  $[\text{RH}]$ ,  $[\text{O}_2]$  y  $[\text{M}]$  son las concentraciones de  $\text{NO}_2$ , hidrocarburo no metánico, oxígeno molecular y del aire, respectivamente. Para  $K_{1,18}$  se consideró la constante de la reacción de  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{Propano}$  ya que es el hidrocarburo más abundante en la atmósfera de Santiago (Rappenglück y col, 2004).

$$K_{1,18} = 2,71 \times 10^{-14} \text{ (cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \text{ (NIST, 2004)}$$

$$K_{1,3} = 6 \times 10^{-34} \text{ (cm}^6\cdot\text{molécula}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \text{ (NASA, 2003)}$$

$[\text{RH}]$  = Concentración de hidrocarburos no metánico (H. Jorquera).

$$[\text{M}] = 2,46 \times 10^{19} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)} \text{ (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986)}$$

$$[\text{O}_2] = 4,92 \times 10^{18} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)} \text{ (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986)}$$

Ejemplo: Para el día 29 de Noviembre a las 10:00

$$J_{\text{NO}} = 2,90 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = 17,19 \text{ ppbv} = 4,23 \times 10^{11} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$[\text{RH}] = 2,46 \times 10^{12} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 2,90 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 4,23 \times 10^{11} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}) \cdot \{2,71 \times 10^{-14} \text{ (cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \cdot 2,46 \times 10^{12} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3})\} / \{6 \times 10^{-34} \text{ (cm}^6\cdot\text{molécula}^{-2} \cdot\text{s}^{-1}) \cdot 4,92 \times 10^{18} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}) \cdot 2,46 \times 10^{19} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3})\}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 1,13 \times 10^3 \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$$

#### d) PAN.

Se derivó la producción de radicales HO· del PAN (2.13) a partir de las ecuaciones 1.24, 1.25 y 1.55:

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = K_{1.24}[\text{PAN}] \cdot K_{1.25}[\text{NO}] / (K_{1.55}[\text{NO}_2] + K_{1.25}[\text{NO}]) \quad (2.13)$$

donde [PAN], [NO] y [NO<sub>2</sub>] son las concentraciones de PAN, NO y NO<sub>2</sub> respectivamente.

$K_{1.24} = 1.95 \times 10^{16} \times \exp(-112.6(\text{K}\cdot\text{J}/\text{mol}\cdot\text{R}\cdot\text{T})) \text{ (s}^{-1})$  (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986), donde es la T es la temperatura, obtenida en referencia (weatherunderground) y R es la constante de los gases.

$$K_{1.25} = 2 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \text{ (NASA, 2003)}$$

$$K_{1.55} = 9,3 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}) \text{ (NASA, 2003)}$$

[NO] se calculó de acuerdo a la ecuación de Leighton (1.5), donde  $K_{1.4} = 1,9 \times 10^{-14} \text{ (cm}^3\cdot\text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$  (NASA, 2003).

Ejemplo: Para el día 25 de Noviembre a las 10:00

$$K_{1.24} \text{ para } 21^\circ\text{C} = 1,97 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = 20,07 \text{ ppbv} = 4,93 \times 10^{11} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3})$$

$$[\text{PAN}] = 1,02 \text{ ppbv} = 2,51 \times 10^{10} \text{ (moléculas}\cdot\text{cm}^{-3})$$

$$[\text{NO}] = J_{\text{NO}} [\text{NO}_2] / K_{1.4} [\text{O}_3]$$

$$J_{\text{NO}} = 4,55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{O}_3] = 35,45 \text{ ppbv}$$

$$\text{entonces, } [\text{NO}] = 1,35 \times 10^{11} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$\begin{aligned} d[\text{HO}\cdot]/dt = & 1,97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 2,51 \times 10^{10} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \cdot 2 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} \\ & \cdot 1,35 \times 10^{11} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} / \{ 9,3 \times 10^{-12} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} \cdot 4,93 \times 10^{11} \\ & \text{(moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} + 2 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} \cdot 1,35 \times 10^{11} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \} \end{aligned}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 1,83 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

### e) HONO.

Se derivó la producción de radicales de HONO (2.14) de acuerdo a la ecuación 1.19:

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = J_{\text{HONO}} [\text{HONO}] \quad (2.14)$$

donde  $J_{\text{HONO}}$  es la constante de fotólisis del HONO y  $[\text{HONO}]$  es la concentración de HONO.

Ejemplo: Para el día 26 de Noviembre a las 15:00

$$[\text{HONO}] = 0,440 \text{ ppbv} = 1,08 \times 10^{10} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$J_{\text{HONO}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 1,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 1,08 \times 10^{10} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$d[\text{HO}\cdot]/dt = 1,35 \times 10^7 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

## 2.5 Cálculo Concentración HO·

Para calcular la concentración del radical HO· se aplicó un modelo elaborado por Poppe y col, 1995, válido sólo para  $\text{NO}_2 \gg 1 \text{ ppbv}$ :

$$[\text{HO}\cdot] = (P_{\text{OH}}) / K_{1,36} [\text{NO}_2] \quad (2.15)$$

donde  $P_{\text{OH}}$  es la producción de radicales HO y  $[\text{NO}_2]$  es la concentración de  $\text{NO}_2$ .

$K_{1,36} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$  (NASA, 2003).

Ejemplo: Para el día 26 de Noviembre a las 11:00

$$P_{\text{OH}} \text{ Ozono} = 2,42 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$P_{\text{OH}} \text{ HONO} = 1,69 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$P_{\text{OH}} \text{ NO}_2 = 9,68 \times 10^3 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$P_{\text{OH}} \text{ HCHO} = 7,78 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$P_{\text{OH}} \text{ PAN} = 3,1 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$[\text{NO}_2] = 3,10 \times 10^{11} \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

$$[\text{HO}\cdot] = \{(2,42 \times 10^6 + 1,69 \times 10^6 + 9,68 \times 10^3 + 7,78 \times 10^6 + 3,1 \times 10^6)$$

$$\text{(moléculas} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}\} / \{2,5 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} \cdot$$

$$3,10 \times 10^{11} \text{(moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}\}$$

$$[\text{HO}\cdot] = 1,93 \times 10^6 \text{ (moléculas} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$$

### **3 RESULTADOS.**

En la primera parte de este capítulo se validan las metodologías usadas para medir los niveles de concentración de los precursores. En la segunda parte se presentan los perfiles representativos obtenidos en la ciudad de Santiago entre el 25 y 30 de noviembre del 2003 (Primera Campaña) y entre el 8 y 14 de Enero del 2004 (Segunda Campaña) de acuerdo a las concentraciones de los precursores y sus constantes de fotólisis. Los perfiles de la producción de radicales HO· de cada especie y la concentración de radicales HO· se muestran por día. Los perfiles diarios de las concentraciones de los precursores y constante de fotólisis y de ambas campañas se presentan en el Anexo B y C. El día 15 de Enero no fue considerado debido a la presencia de lluvia. Los días 27 y 29 de Noviembre se registró nubosidad parcial que afectó en el comportamiento de los perfiles de constantes de fotólisis y en producción de radicales.

#### **3.1 Validación de la Metodología.**

##### **a) O<sub>3</sub>.**

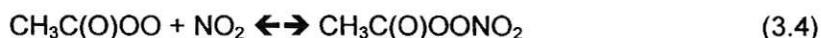
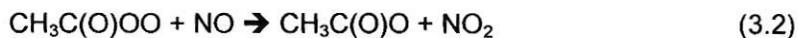
Los niveles de concentración del O<sub>3</sub>, medido mediante la técnica DOAS, se validaron comparándolos con mediciones de O<sub>3</sub> en la estación SESMA (Servicio de Salud Metropolitano del Ambiente) Parque O'Higgins (H. Jorquera). El equipo corresponde a uno de absorción UV API Ozone Process Monitor Model 454. Ambas mediciones presentaron correlaciones significativas (ver Anexo A).

**b) HCHO.**

Los niveles de concentración del HCHO no se validaron debido a que no hay datos disponibles.

**c) PAN.**

El PAN-GC usado posee un sistema de autocalibración que permite validar su concentración. La unidad de autocalibración utiliza la fotólisis de la acetona (3.1), la que produce radicales peroxiacetilos, para identificar y cuantificar el PAN. Los peroxiacetilos formados oxidan a un NO-estándar inyectado en una cámara de reacción formando NO<sub>2</sub> (3.2). El NO<sub>2</sub> y el peroxiacetilo reaccionan produciendo PAN (3.4), el cual es finalmente diluido.



Debido a la gran cantidad de acetona, el equilibrio (3.2) está completamente desplazado hacia los productos, por lo que se espera más del 95% de PAN después de 5 minutos de reacción. La concentración de PAN se calcula a partir de la concentración de un NO estándar (AGA 95%) ( $\mu_{\text{NO}}$ ), el flujo del estándar del NO ( $\Phi_{\text{NO}}$ ), el flujo total después de la dilución ( $\Phi_{\text{total}}$ ) y el rendimiento de la reacción para PAN ( $A_{\text{PAN}}$ ) (3.7):

$$\mu_{PAN} = (\mu_{NO}) \cdot (A_{PAN}) \cdot [(\Phi_{NO})/(\Phi_{total})] \quad (3.7)$$

Donde ( $A_{PAN}$ ) es determinado experimentalmente.

#### d) $NO_2$ .

Los niveles de concentración del  $NO_2$  no se validaron debido a que la estación SESMA Parque O'Higgins no está midiendo  $NO_2$ .

#### e) HONO.

Los niveles de concentración del HONO no se validaron debido a que no hay datos disponibles. Sin embargo las concentraciones de nitrito en solución están validadas por medidas en electroforesis capilar con una correlación del 87% empresa (CEPEDEG Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas).

Los tres precursores cuyas mediciones no se pudieron validar, tanto la concentración como los perfiles diarios son compatibles con los datos reportados en Santiago y con lo esperado a partir de su origen y remoción.

### 3.2 Presentación de los Perfiles.

#### 3.2.1 Concentración de los Precursores.

Se obtuvieron los promedios horarios de las concentraciones de  $O_3$ , HCHO, PAN y  $NO_2$  para los días de campaña a partir de las concentraciones de cada 10 minutos entregadas por el DOAS y PAN-GC. Las concentraciones de HONO se obtuvieron en rangos de cuatro y seis horas (Períodos 1:00-4:00; 5:00-8:00; 9:00-14:00; 15:00-20:00; 21:00-0:00). Estas concentraciones se utilizaron para calcular la producción de radicales de cada precursor de acuerdo a lo descrito en Materiales y Métodos.

En la figura 3-1 se presentan los perfiles de concentración más representativos de cada precursor en las dos campañas.

**a) O<sub>3</sub>.**

La figura 3-1a. representa el perfil típico del O<sub>3</sub> para concentraciones promedio de 1 hora. Para ambas campañas se observó un sólo máximo a las 11:00 y 13:00 (y a las 15:00 en algunos días) con concentraciones entre 36 y 61 ppbv. El mínimo, en cambio, ocurre a las 7:00 y 22:00 con concentraciones entre 2 y 9 ppbv. De la figura se observa un rápido incremento del O<sub>3</sub> en la mañana una vez que alcanza el mínimo. Posteriormente los niveles de concentración se mantienen altos aproximadamente por 4 horas.

**b) HCHO.**

La figura 3-1b. representa el perfil típico del HCHO para concentraciones promedio de 1 hora. Para ambas campañas hay días que el máximo se ubica entre las 5:00 y 7:00 y otros que se ubican a las 10:00 con concentraciones entre 12 y 25 ppbv. El mínimo ocurre entre las 15:00 y 17:00 con concentraciones entre 1 y 6 ppbv. Por lo general, durante el día, las concentraciones se mantienen sobre 5ppbv.

**c) PAN.**

La figura 3-1c. representa el perfil típico del PAN para concentraciones promedio de 1 hora. Para ambas campañas ocurre un sólo máximo entre las 11:00 y 13:00 con concentraciones entre 1,0 y 2,6 ppbv. El mínimo, en cambio, ocurre entre las 5:00 y 7:00 con concentraciones menores a 0,2 ppbv. De la figura se observa un rápido incremento del PAN, al igual que el O<sub>3</sub>, en la mañana luego del mínimo. Una vez que alcanza el máximo, la concentración disminuye rápidamente.

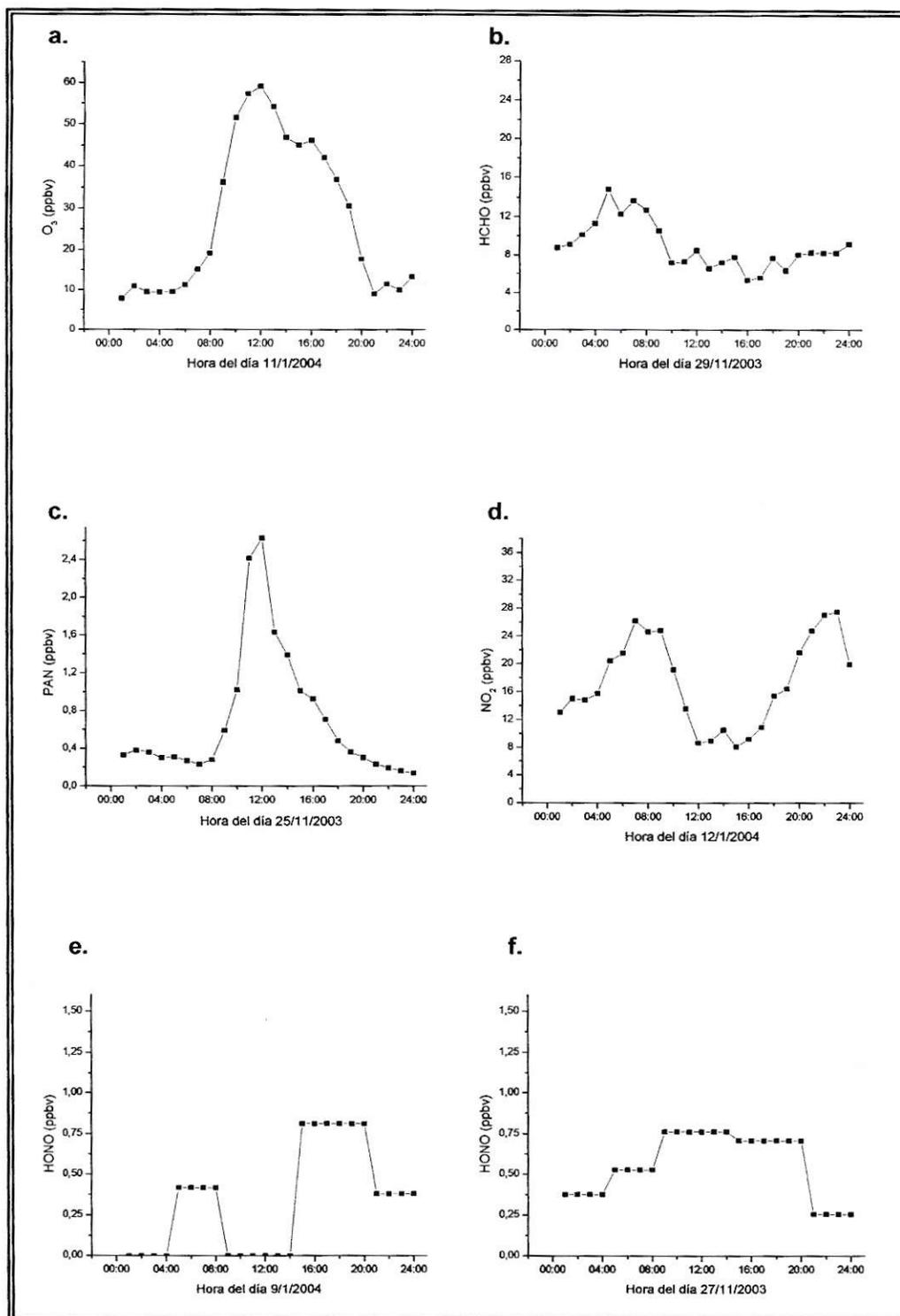


Figura 3-1: Perfiles de concentración representativos para  $O_3$ , HCHO, PAN,  $NO_2$  y HONO para las dos campañas

**d) NO<sub>2</sub>.**

La figura 3-1d. representa el perfil típico del NO<sub>2</sub> para concentraciones promedio de 1 hora. Para ambas campañas ocurren dos máximos, el primero entre las 7:00 y 9:00 y el segundo entre 20:00 y 23:00 con concentraciones entre 19 y 36 ppbv. El mínimo, en cambio, ocurre entre las 13:00 y 16:00 con concentraciones entre 5 y 8 ppbv. Este comportamiento queda claro en la figura: dos máximos claros, uno en la mañana y otro en la tarde-noche y un mínimo después del medio día.

**e) HONO.**

No existe un perfil claramente representativo para HONO. Pero, por lo general, presenta dos tipos de comportamientos importantes. Uno es el mostrado en la Figura 3-1e., donde la concentración disminuye al comenzar el día y el otro, mostrado en la Figura 3-1f., donde la concentración se mantiene alta durante todo el día. Aún así, no existe una tendencia en la hora del máximo y mínimo. Los valores máximos se ubican entre 0,4 y 1,5 ppbv y los mínimos entre 0,8 y valores bajo el límite de detección. Debido a problemas de medición, los perfiles de los días 25, 28, 29 y 30 de Noviembre y 8, 11, 12, 13 y 14 de Enero presentan algunos períodos sin medición.

**3.2.2 Constantes de Fotólisis**

Se obtuvieron los perfiles de las constantes de fotólisis para O<sub>3</sub>, HCHO, NO<sub>2</sub> y HONO de acuerdo a las fórmulas específicas para cada precursor mostradas en Materiales y Métodos. Los perfiles de la primera campaña están para todos los días. Para la segunda, en cambio, sólo se tiene los perfiles de algunos días y horas debido a la falta de registros de irradianza. Estas constantes se utilizaron para

calcular la producción de radicales de cada precursor de acuerdo a lo descrito en Materiales y Métodos. En la figura 3-2 se presentan los perfiles de constante de fotólisis más representativos de cada precursor en ambas campañas en días sin nubosidad.

**a) O<sub>3</sub>**

La Figura 3-2a. muestra el perfil de la constante de fotólisis del O<sub>3</sub>. Los máximos alcanzan valores entre  $2 \text{ y } 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y se sitúan entre las 13:00 y 13:30.

**b) HCHO**

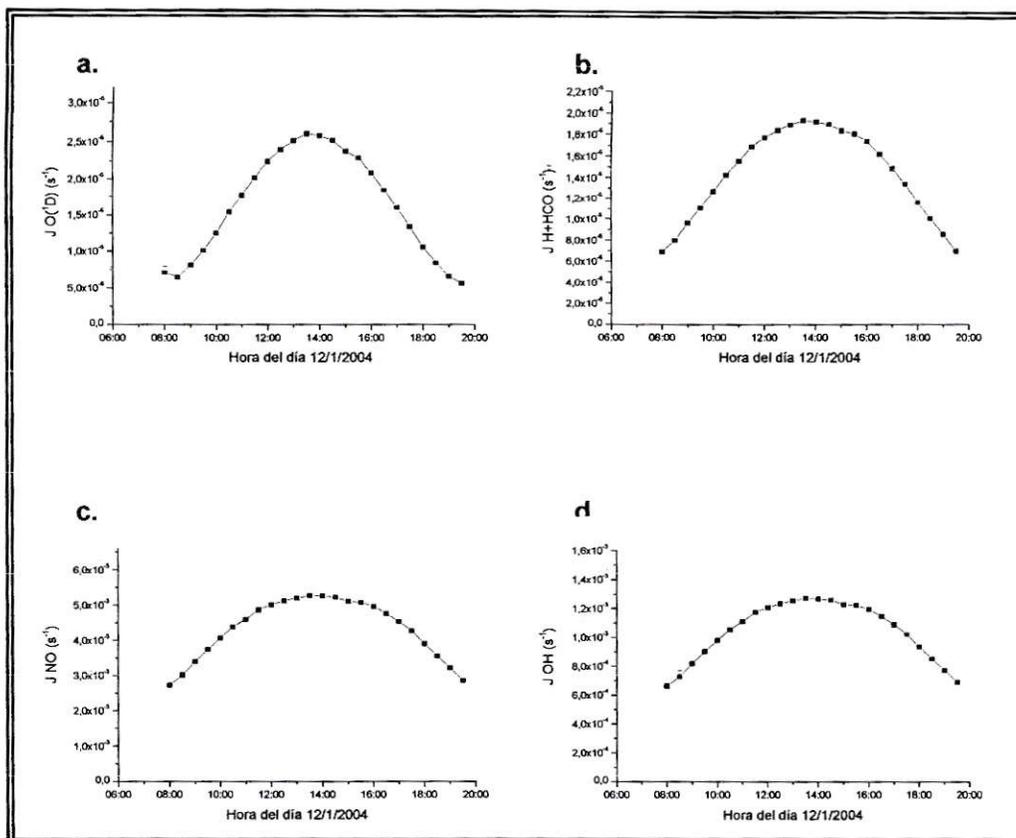
La Figura 3-2b. muestra el perfil de la constante de fotólisis del HCHO. Los máximos alcanzan valores alrededor de  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y se sitúan entre las 13:30 y 14:00.

**c) NO<sub>2</sub>**

La Figura 3-2c. muestra el perfil de la constante de fotólisis del NO<sub>2</sub>. Los máximos alcanzan valores entre  $5 \text{ y } 6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y se sitúan a las 13:30.

**d) HONO.**

La Figura 3-2d. muestra el perfil de la constante de fotólisis del HONO. Los máximos alcanzan valores alrededor de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y se sitúan entre las 13:00 y 13:30.



**Figura 3-2: Perfiles de constantes de fotólisis representativos de días sin nubosidad de  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$  y HONO para las dos campañas**

### 3.2.3 Producción de Radicales $HO\cdot$ .

Los perfiles de producción de radicales se obtuvieron cada 1 hora para  $O_3$ , HCHO, PAN,  $NO_2$  y HONO de acuerdo a las fórmulas específicas para cada precursor mostradas en Materiales y Métodos. Se usaron los valores de concentración y constante fotólisis para calcular las producciones de radicales. Los perfiles de la primera campaña están para todos los días. Para la segunda, en cambio, sólo se tiene los cálculos de algunos días y horas debido a la falta de registros de irradianza.

**a) O<sub>3</sub>.**

En las Figuras 3-3 y 3-4 se muestran los perfiles de producción de HO· por parte del O<sub>3</sub> para la primera y segunda campaña respectivamente. La producción presenta valores máximos entre  $3,5$  y  $5,8 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> centrados entre las 12:00 y 13:00. A las 7:00-8:00 y a las 18:00-19:00 la producción es del orden de  $10^5$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>.

**b) HCHO.**

En las Figuras 3-5 y 3-6 se muestran los perfiles de producción de HO· por parte del HCHO para la primera y segunda campaña respectivamente. La producción presenta valores máximos entre  $6,8 \times 10^6$  y  $1,1 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> alrededor de las 10:00 y en ciertos días se ubica un segundo máximo alrededor de las 14:00. Los niveles se mantiene sobre  $2 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> durante todo el día.

**c) PAN.**

En las Figuras 3-7 y 3-8 se muestran los perfiles de producción de HO· por parte del PAN para la primera y segunda campaña respectivamente. La producción presenta valores máximos entre  $3 \times 10^6$  y  $1 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> centrados entre las 12:00 y 15:00. A las 7:00-8:00 y a las 18:00-19:00 la producción está en el orden de  $10^5$  y  $10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>, respectivamente.

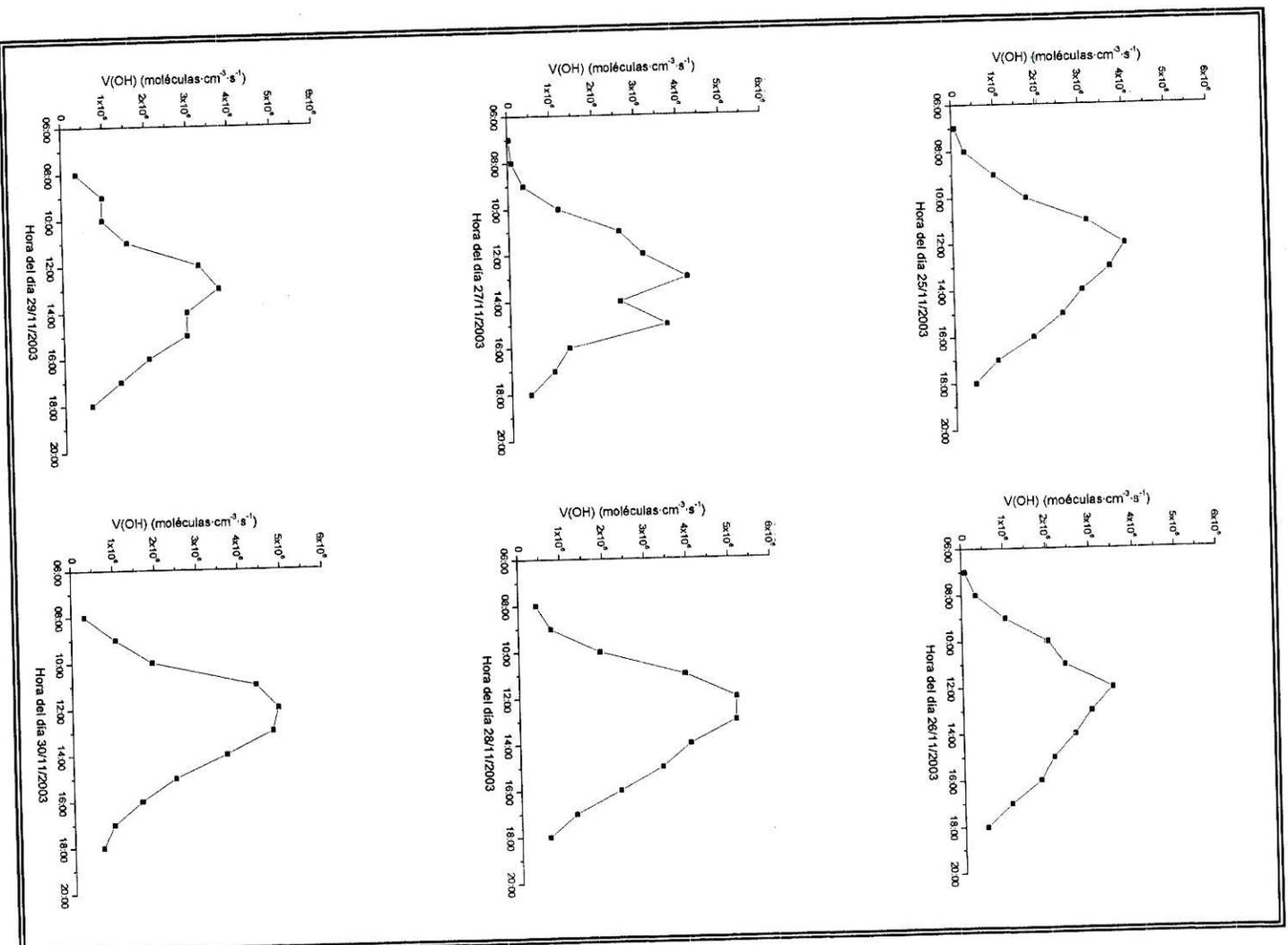


Figura 3-3: Perfiles de producción OH-Ozono Primera Campaña

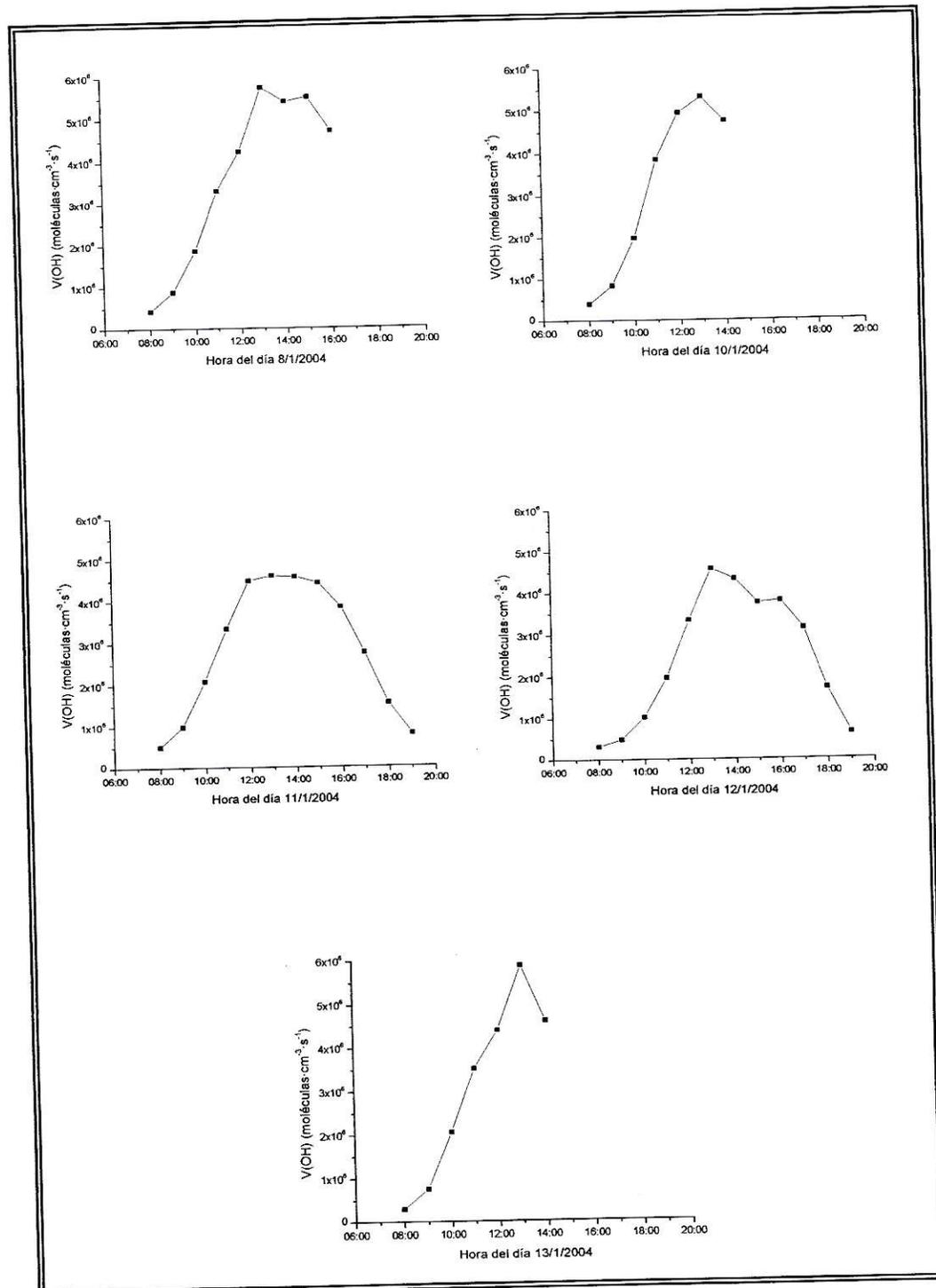


Figura 3-4: Perfiles de producción OH· Ozono Segunda Campaña

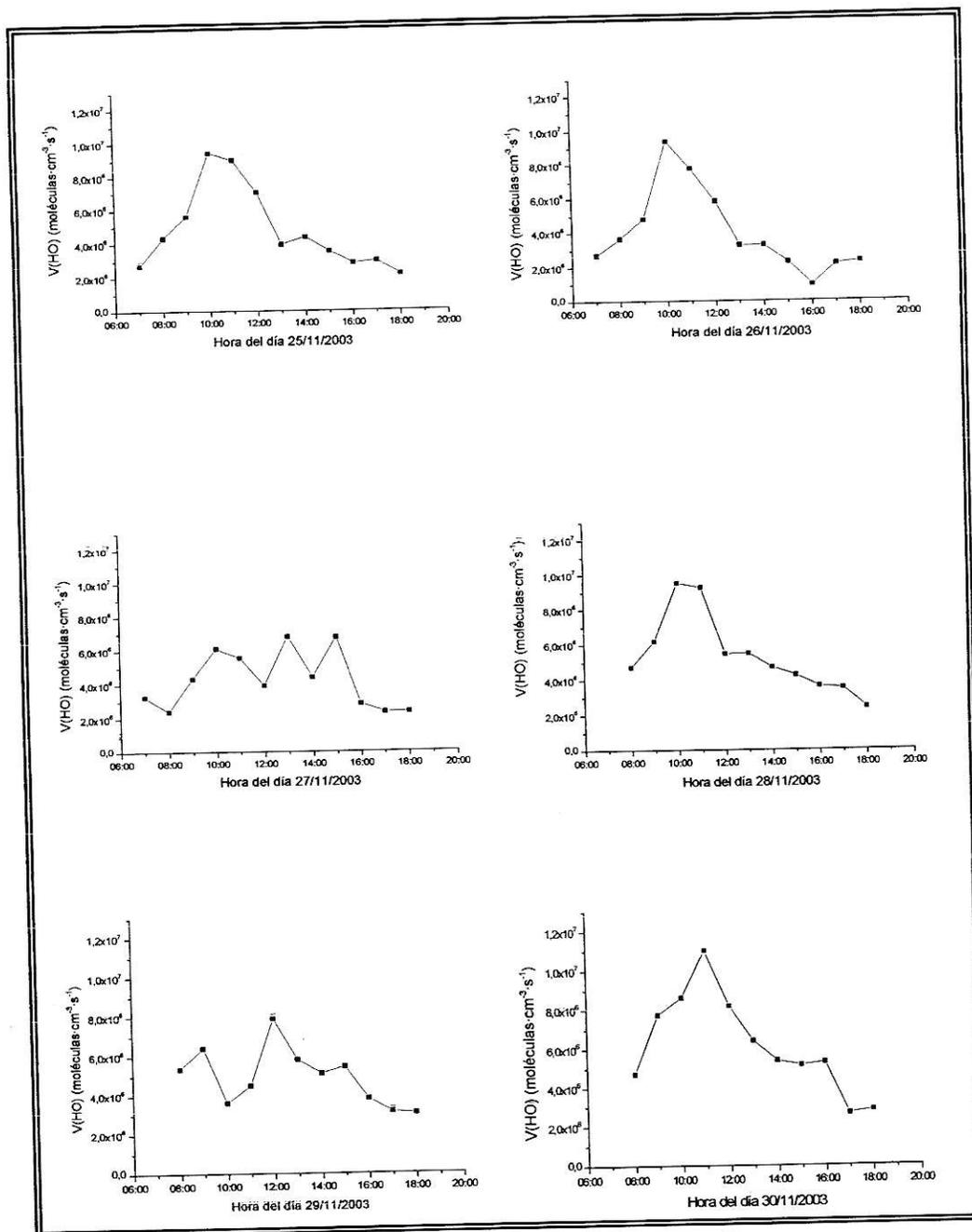


Figura 3-5: Perfiles de producción HO· HCHO Primera Campaña

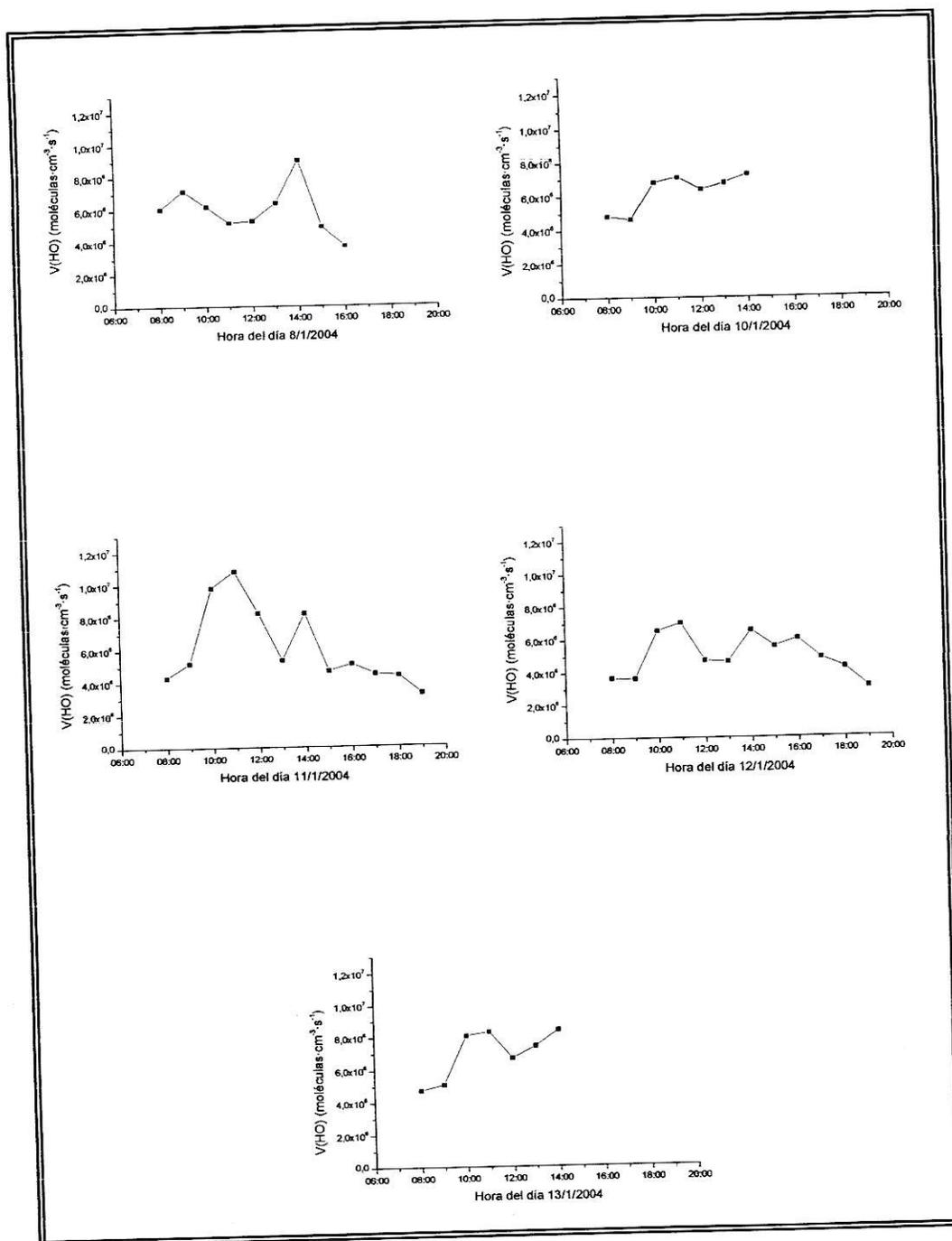


Figura 3-6: Perfiles de producción HO- HCHO Segunda Campaña

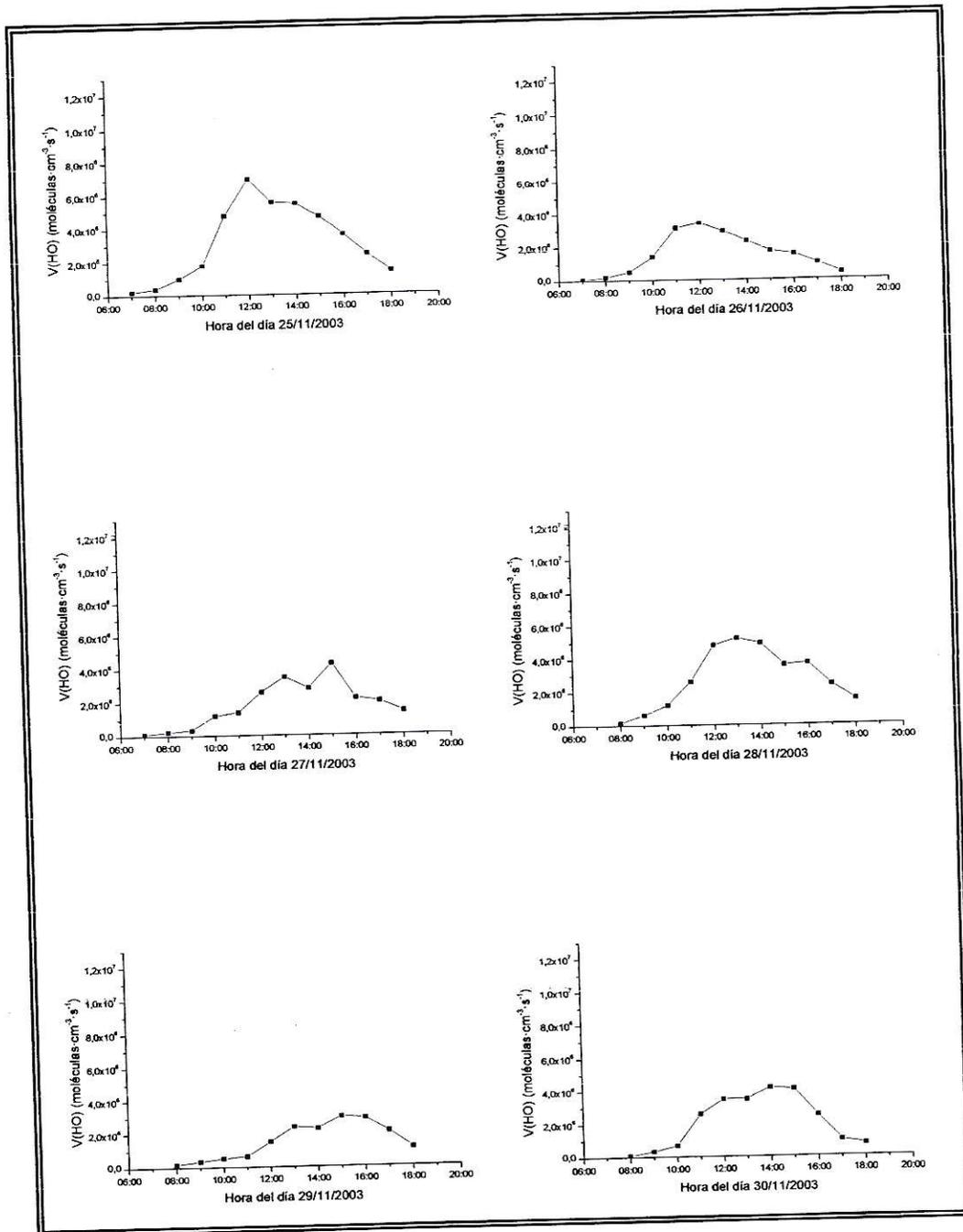


Figura 3-7: Perfiles de producción HO· PAN Primera Campaña

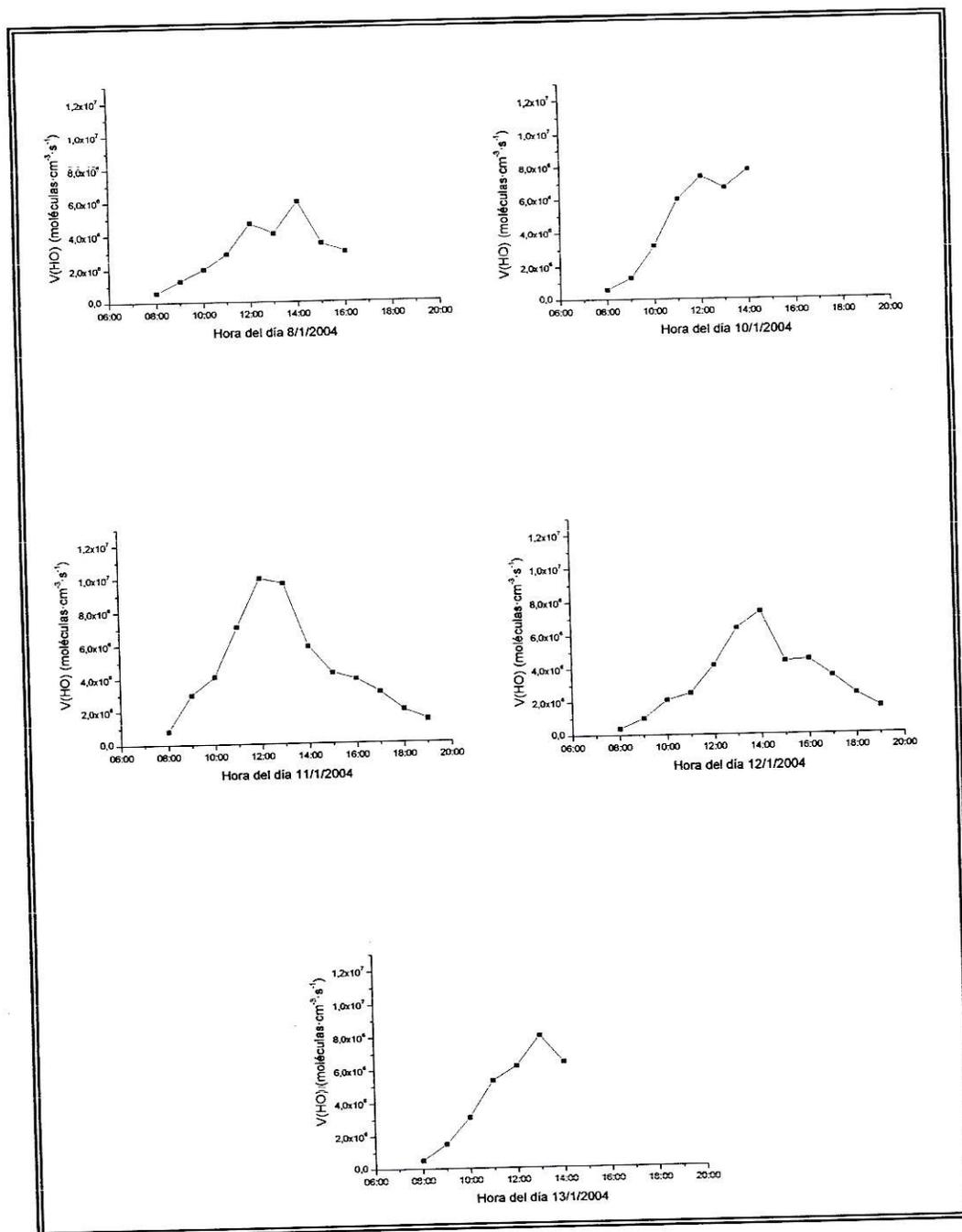


Figura 3-8: Perfiles de producción HO· PAN Segunda Campaña



De acuerdo a la tabla 3-1, el día 26 de Noviembre las concentraciones de HCNM presentó valores de un orden de magnitud mayores que el resto de los días de campañas. En las Figuras 3-9 y 3-10 se muestran los perfiles de producción de HO· por parte del NO<sub>2</sub> para la primera y segunda campaña respectivamente. Los perfiles no están completos debido la falta de registros de la concentración de HCNM en varias horas. La producción presenta valores máximos entre  $1,5 \times 10^3$  y  $2,6 \times 10^4$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> a las 8:00.

**e) HONO.**

En las Figuras 3-11 y 3-12 se muestran los perfiles de producción de HO por parte del HONO para la primera y segunda campaña respectivamente. Además se calculó la producción de HO· para los días 9 y 10 de Enero usando las constantes de fotólisis del día 11 de Enero (Figura 3-13). Los perfiles no presentan una tendencia clara. Los máximos se ubican, por lo general, a las 8:00 y 14:00 con valores entre  $7 \times 10^6$  y  $2,6 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>. Durante el día las producciones se ubican, por lo general, sobre  $1 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> e, incluso, llegan a niveles de  $1 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>, como se muestra en los días 27 y 28 de Noviembre y 12 de Enero.

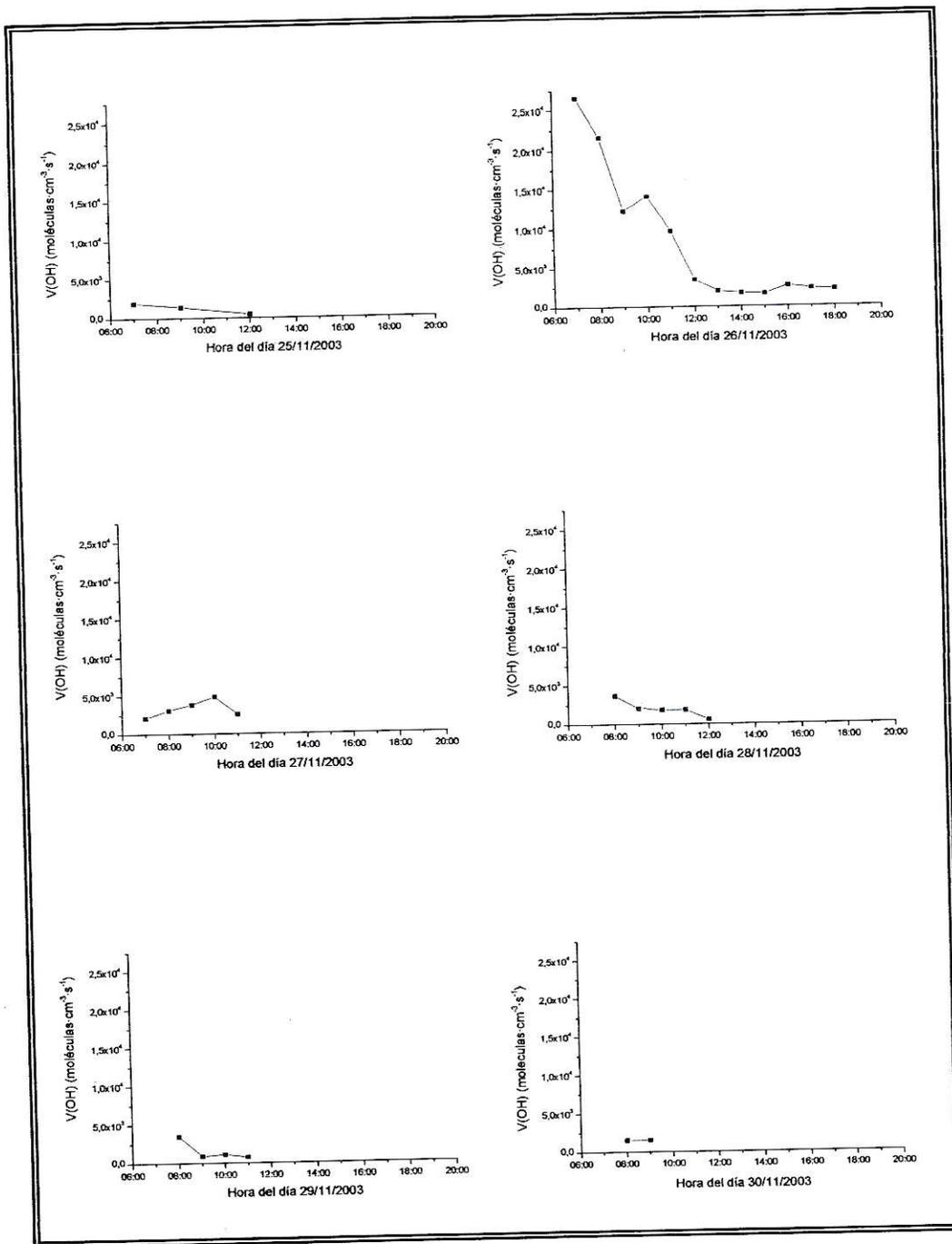


Figura 3-9: Perfiles de producción  $HO \cdot$ -  $NO_2$  Primera Campaña

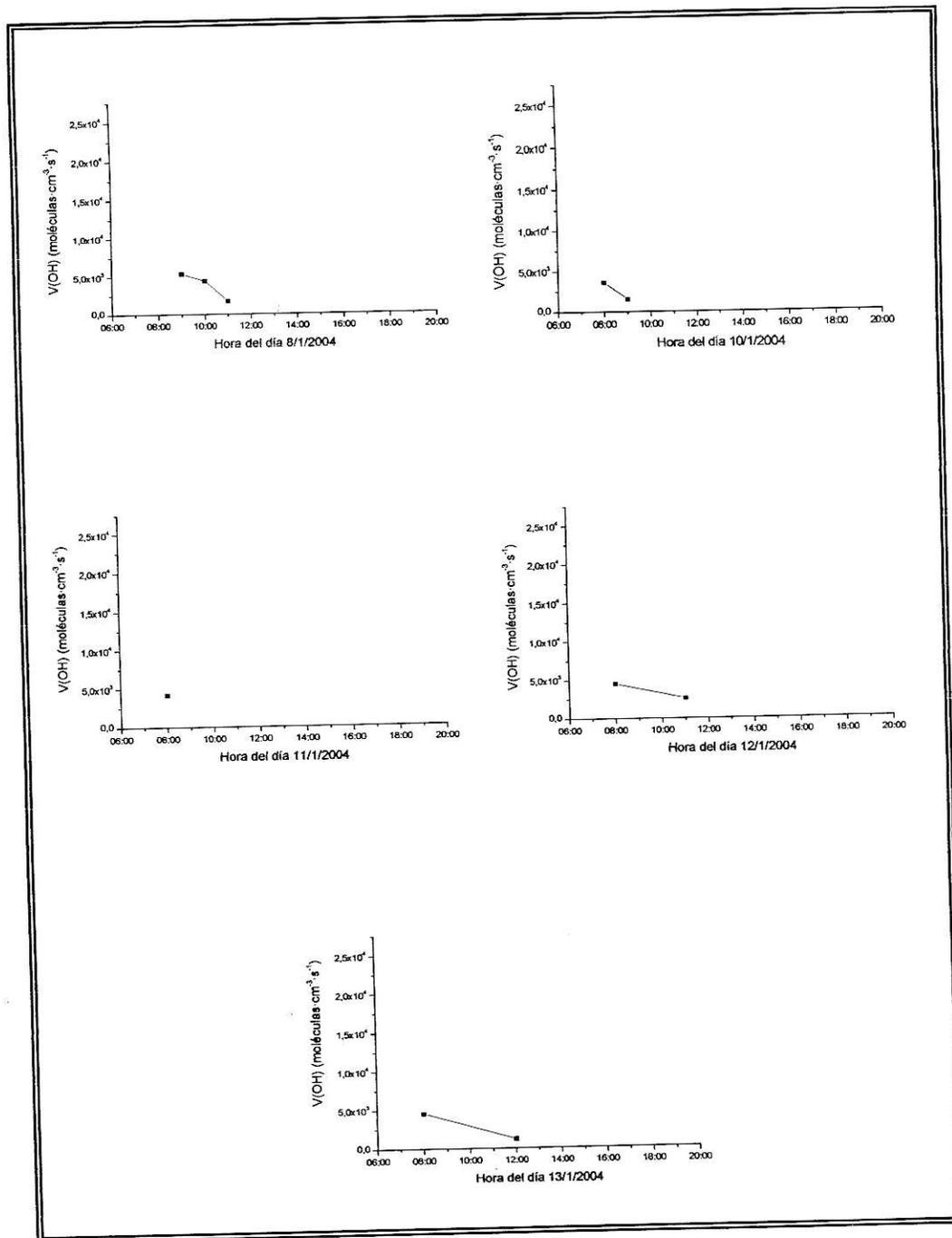


Figura 3-10: Perfiles de producción  $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$  Segunda Campaña

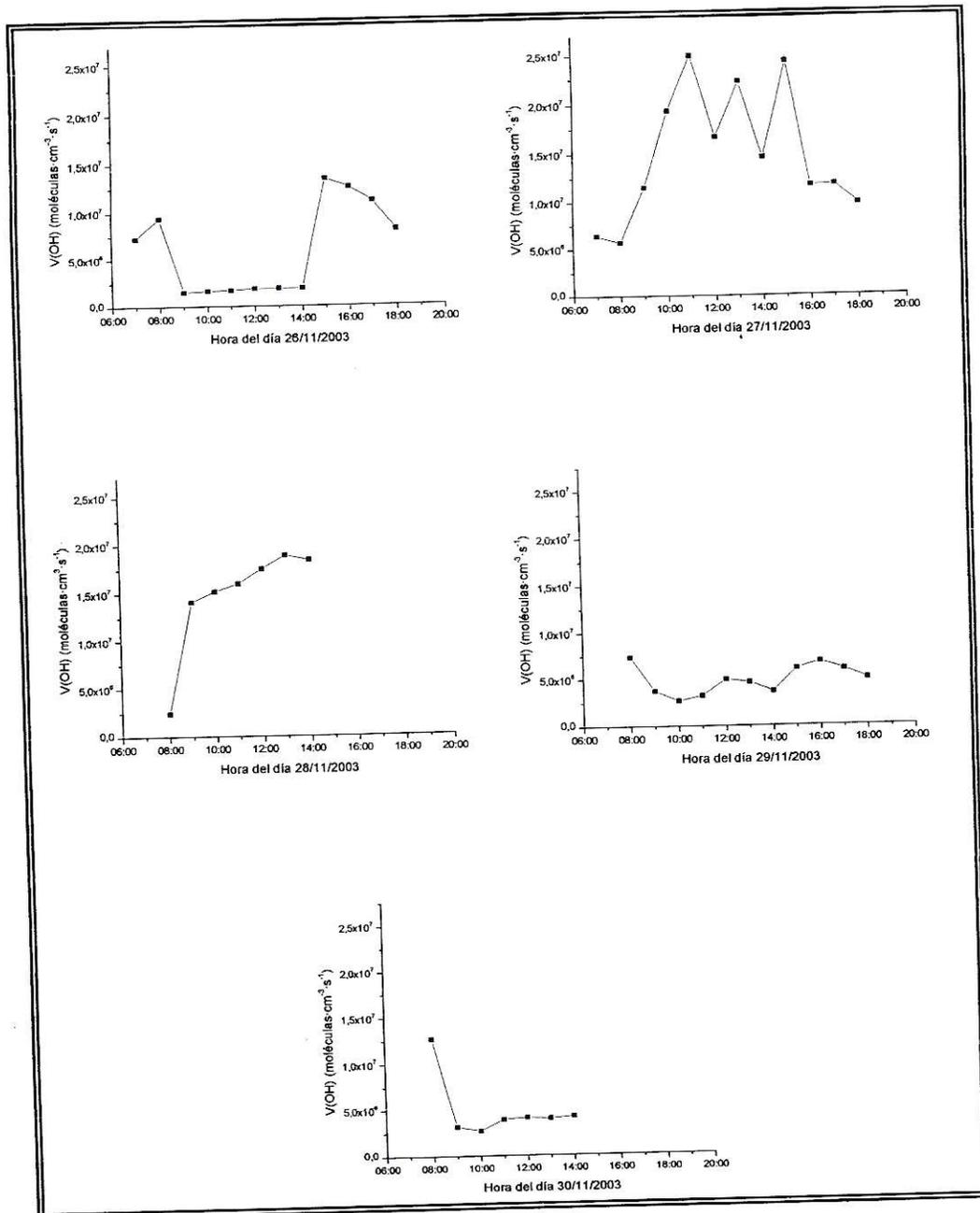


Figura 3-11: Perfiles de producción HO· HONO Primera Campaña

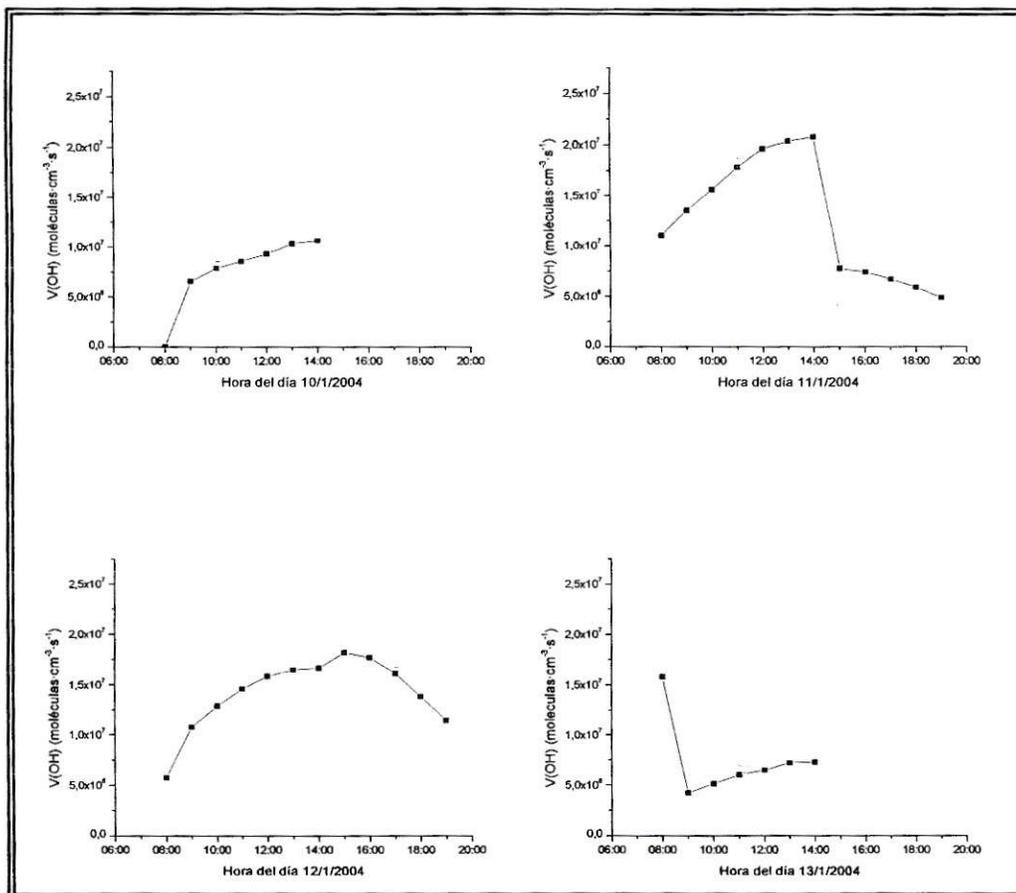


Figura 3-12: Perfiles de producción HO· HONO Segunda Campaña

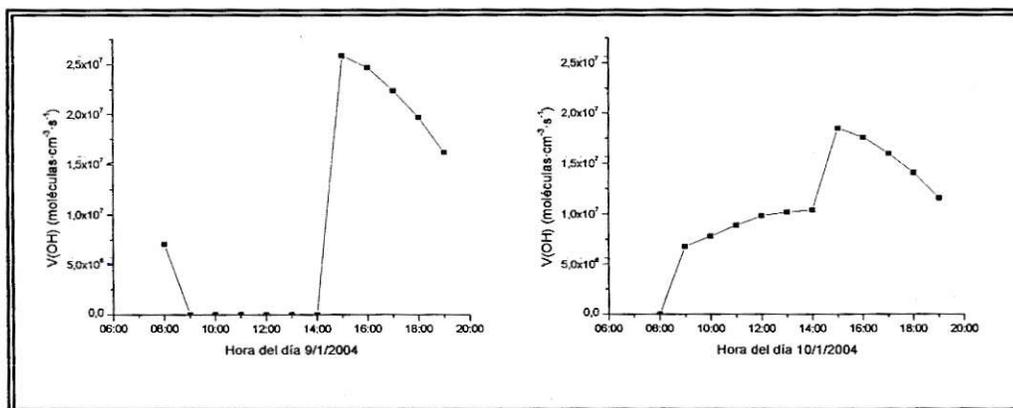


Figura 3-13: Perfiles de producción HO· HONO días 9 y 10 de Enero del 2004

### 3.2.4 Concentración de HO·

Se obtuvieron las concentraciones de HO· y sus perfiles diarios para los días de campaña de acuerdo a la ecuación 2.15, presentada en Materiales y Métodos:

$$[\text{HO}\cdot] = (P_{\text{OH}}) / K_{1.36} [\text{NO}_2] \quad (2.15)$$

Se calculó la concentración de radicales HO· sólo para días que incluían, al menos, las generaciones de O<sub>3</sub>, HCHO, PAN y HONO durante la jornada completa, prescindiendo de la contribución del NO<sub>2</sub> (Figura 3-14 y 3-15).

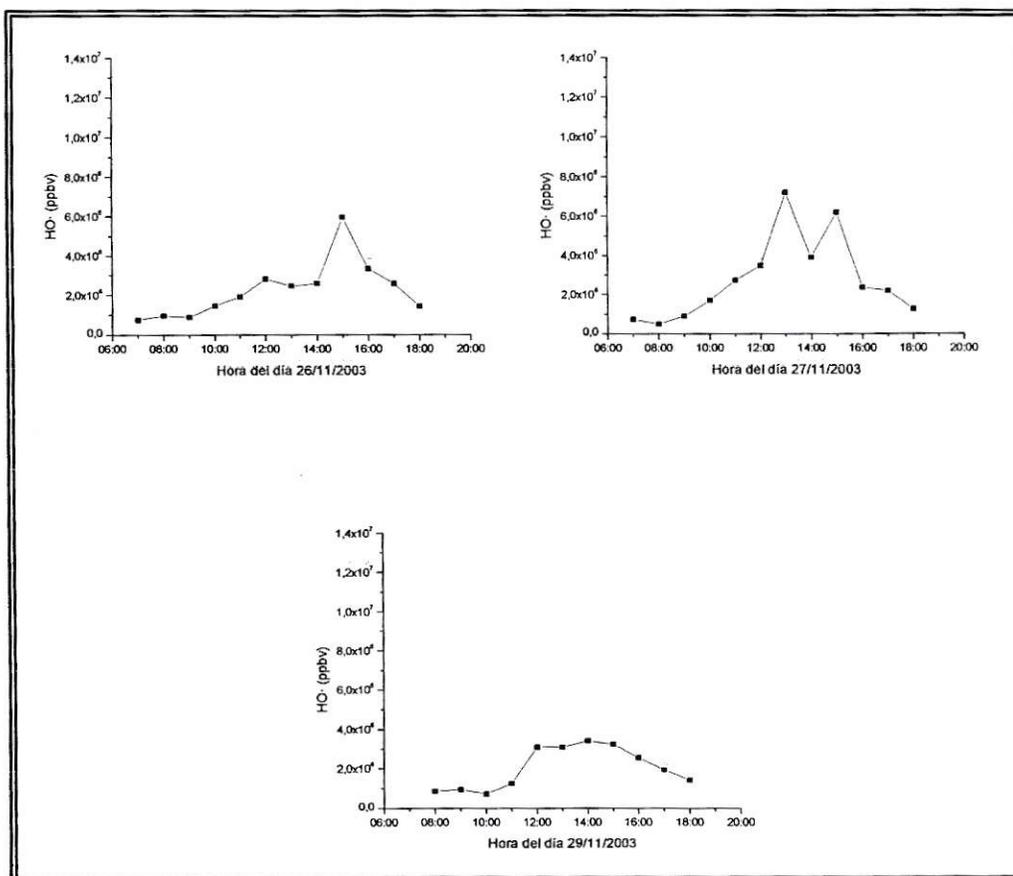
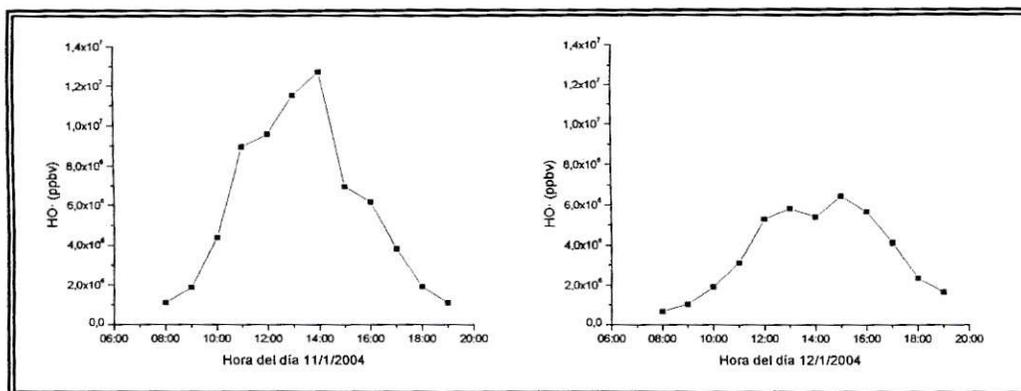


Figura 3-14: Perfiles de concentración de HO· Primera Campaña



**Figura 3- 15.: Perfiles de concentración de HO· Segunda Campaña**

Las concentraciones máximas están entre  $3,4 \times 10^6$  y  $1,3 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup> centradas entre las 13:00 y 15:00.

## 4 DISCUSIÓN

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos para los perfiles de concentraciones de los precursores, de las constantes de fotólisis, de producción de radicales y de concentración de radicales HO·.

### 4.1 Concentración de los Precursores.

Los mecanismos de remoción señalados para cada especie consideran procesos fotoquímicos y térmicos. Se deben incluir además los procesos de deposición y transporte para cada compuesto. Por lo general, se encontraron valores similares entre las dos campañas y durante el fin de semana los valores se mantienen en torno al promedio. En este capítulo se comparan los valores obtenidos con los registrados en otras ciudades, sin embargo, hay que hacer notar que muchas de las características propias de cada una de ellas difieren, en muchos casos, a la de Santiago.

#### a) O<sub>3</sub>.

El perfil de Ozono presentado en la figura 3-1a. describe el comportamiento típico de este contaminante durante el día en una atmósfera urbana contaminada. Esto es, un mínimo a primeras horas de la mañana como consecuencia de su "titulación" por las emisiones de NO; un rápido aumento con el comienzo de la actividad fotoquímica en el transcurso de la mañana; un máximo después del mediodía que dura algunas horas y, finalmente, un decrecimiento a final de la tarde debido principalmente a la disminución de la actividad fotoquímica y la emisión de NO (Chameides y col, 1989; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Los máximos de O<sub>3</sub> se

presentan alrededor de 4 horas después del “peak” del  $\text{NO}_2$  y casi siempre a la misma hora del PAN. Las concentraciones máximas en Santiago centro nunca superaron la norma horaria de 80 ppbv. Éstas se situaron en valores similares a los reportados por Rappenglück y col, 2000 para el centro de Santiago entre Noviembre y Diciembre de 1996. De acuerdo a los niveles típicos de concentración de  $\text{O}_3$  entregado por Finlayson-Pitts y Pitts, 2000, las concentraciones máximas medidas se ubican debajo de lo que corresponde a una atmósfera urbana. Esto se debe a que las presentes mediciones se realizaron en el sector céntrico y no en la zona receptora de contaminación (sector oriente), lugar que presenta los niveles de ozono más altos en Santiago.

#### **b) HCHO**

De acuerdo al perfil descrito en la Figura 3-1b., los máximos de HCHO se presentan temprano en la mañana, lo que sugiere emisiones directas de HCHO en ese período. Durante el día se mantiene las concentraciones mayores a 5 ppbv. Esto podría deberse a una compensación entre la producción fotoquímica y el consumo. Las concentraciones máximas son aproximadamente 50% más altas que las reportadas por Oyola y Romero, 1992 para el centro de Santiago entre Julio y Noviembre de 1991. De acuerdo a los niveles típicos de concentración de HCHO entregado por Finlayson-Pitts y Pitts, 2000, las concentraciones máximas medidas se ubican en el rango de lo que corresponde a una atmósfera urbana.

#### **c) PAN.**

El perfil de PAN presentado en la figura 3-1c. describe un comportamiento similar al observado por Rappenglück y col, 2000. Esto es, un rápido incremento de su concentración (al mismo tiempo que el  $\text{O}_3$ ) con el inicio de la actividad fotoquímica y un rápido decrecimiento, después del máximo, debido a su descomposición

térmica. Los máximos de concentración son menores a los reportados en Las Condes (Rappenglück y col, 2000) y el centro de Santiago en primavera y verano (Rubio y col, 2004). De acuerdo a los niveles típicos de concentración de PAN entregados por Finlayson-Pitts y Pitts, 2000, las concentraciones máximas medidas se ubican en el límite entre lo que corresponde a una atmósfera urbana y una rural. Se debe tener en cuenta las mismas consideraciones mencionadas para el  $O_3$ . Es importante remarcar que existe una buena correlación entre los valores medidos para ambos contaminantes (Rubio y col, 2004).

#### **d) $NO_2$ .**

El perfil de  $NO_2$  presentado en la figura 3-1d. describe el comportamiento típico de este contaminante durante el día en una atmósfera urbana contaminada. Su perfil de concentración está regulado por las emisiones vehiculares de NO a las horas punta (mañana y tarde). Esto es, un máximo a media mañana originado por la oxidación fotoquímica del NO, un mínimo después del mediodía y otro máximo pasada la tarde y noche originado por la oxidación del NO, esta vez, por el  $O_3$  (Chameides y col, 1992). Los máximos son mucho menores a la norma horaria de 215 ppbv aprox. y a los máximos registrados por Oyola y Romero, 1992 en el centro de Santiago entre Agosto y Diciembre de 1991. Los máximos corresponden a valores típicos encontrados en una atmósfera de contaminación moderada (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986)

#### **e) HONO.**

Los perfiles de HONO presentaron un comportamiento bastante irregular. En general las concentraciones aumentan durante la mañana y mediodía (9:00-14:00), como se presenta en la figura 3-1f., en lugar de disminuir. Otras situaciones,

incluyen días en que las concentraciones aumentan durante la tarde (14:00-21:00) (Figura 3-1e.). Datos reportados en Nueva York en el verano del 2001 (Ren y col, 2003), señalan que hubo altos niveles de concentración (entre 0,4 y 0,5 ppbv) en horas de la tarde. Sin embargo, estos niveles son menores a los registrados en la mañana (1,4 ppbv). El máximo en la tarde puede deberse a una alta velocidad de producción que podría asociarse a una formación heterogénea favorecida por la alta concentración de material particulado (primario y secundario) presentes aún en primavera y verano en la atmósfera de Santiago. Sin embargo, se requiere confirmar esta propuesta. Asimismo, debe notarse que el largo tiempo de toma de muestra dificulta el análisis de los perfiles diarios obtenidos. Los máximos se presentaron en todos los períodos de medición, con valores menores a los registrados en Santiago en Agosto de 1998 y 1999 y entre Junio y Septiembre del 2000 y 2001 (CENMA, 1999; CONAMA 2000). Estos máximos corresponde a valores típicos encontrados en una atmósfera urbana (Lammel y Cape, 1996).

## **4.2 Constantes de Fotólisis.**

La conversión de irradianza a flujo actínico corresponde a la que se aplica a la radiación directa y podría sobrestimar la componente difusa del flujo actínico. Esto podría ser particularmente importante en el amanecer y atardecer, donde la radiación difusa es mayor (Cotte y col, 1997). Tampoco fue considerado el albedo en la estimación del flujo actínico. Esto compensaría en parte el error en la estimación en la radiación difusa. Los valores máximos de constante de fotólisis para  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$  y HONO (Figura 3-2) se encontraron dentro del orden esperado en base a los valores previamente analizados en el Capítulo 1, Introducción. Los valores máximos de constantes de fotólisis fueron similares en

ambas campañas, a excepción del O<sub>3</sub> cuyo promedio máximo fue casi un 20% superior en la segunda campaña con relación a la primera. Para los días 27 y 29 de Noviembre los perfiles no presentaron un comportamiento continuo debido a la presencia de nubosidad parcial en dichas jornadas.

### 4.3 Producción de Radicales HO·

Los cálculos de la contribución (%) a la producción de radicales se obtuvieron sólo cuando, al menos, las generaciones de O<sub>3</sub>, HCHO, PAN y HONO estaban presentes. Debido a los pocos puntos calculados para NO<sub>2</sub> y su baja producción de radicales, la falta de estos datos no afecta las conclusiones. Los valores máximos de producción de radicales por los distintos precursores fueron similares en ambas campañas, a excepción del O<sub>3</sub> y PAN.

#### a) O<sub>3</sub>.

La hora de mayor generación de radicales HO· se presentó al mediodía y después de éste, como se esperaba (Figuras 3-3 y 3-4). La producción máxima presenta valores similares a los reportados en Nueva York el verano del 2001 (Ren y col, 2003) y en Long Beach, California en el Otoño de 1987 (Winer y Biermann, 1989), esto es  $5 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>. La producción promedio de radicales fue alrededor de un 20% superior en la segunda campaña en relación con la primera. Este valor es proporcional al aumento también registrado en la constante de fotólisis del O<sub>3</sub> y podría indicar diferencias en el lecho de O<sub>3</sub> sobre Santiago. Su contribución a la producción total de radicales fue entre 12% y 27%, principalmente a las 13:00, superando algunos días la contribución del PAN a esa hora.

**b) HCHO.**

La hora de mayor generación de radicales HO· se presentó a media mañana y después del medio día (Figuras 3-5 y 3-6.). La producción máxima ( $6,8 \times 10^6 - 1,1 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>) presenta valores parecidos a los reportados en Long Beach, California en el Otoño de 1987 (Winer y Biermann, 1989), pero mayores a los reportados en Nueva York el verano del 2001 (Ren y col, 2003), cuyos niveles de concentración de HCHO eran más bajos. Su contribución a la producción total de radicales fue entre 31% y 64% entre las 7:00 y 11:00. Después del mediodía, entre 14:00 y 15:00, la contribución varía entre 17% y 44%, debido a los altos niveles de producción que se mantienen durante el día ( $>2 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>). Su contribución supera sólo algunos días la de HONO en la mañana y al PAN en la tarde. Sin embargo, prevalece sobre O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> durante gran parte del día.

**c) PAN.**

La hora de mayor generación de radicales HO· se dio al mediodía y después de este, cuando el PAN comienza a descomponerse debido al aumento de temperatura y disminución de NO<sub>2</sub> (Figuras 3-7 y 3-8). La producción máxima presenta altos valores, entre  $3 \times 10^6$  y  $1 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>. Su contribución a la producción total de radicales es importante entre las 14:00 y 16:00 horas, con porcentajes entre 12% y 38%, superando, algunos días, a lo aportado por HCHO. Casi siempre supera al O<sub>3</sub> en dicho período. Estos valores confirman su importancia en la formación del *smog* fotoquímico. La producción promedio de radicales fue casi de un 75% superior en la segunda campaña en relación con la primera. Esto se explica por el aumento de temperatura en el mes de Enero, superando varias veces los 30°C en comparación a los 26°C registrados en Noviembre.

**d) NO<sub>2</sub>.**

La hora de mayor generación de radicales HO· se dio, generalmente, a las 8:00 con valores entre  $1,5 \times 10^3$  y  $2,6 \times 10^4$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> (Figuras 3-9 y 3-10) dos órdenes de magnitud menores a los estimados por Sanhueza y Lissi, 1981 y a lo calculado para el resto de los precursores. Su contribución es escasa, menor al 0,2%. Debido a los pocos registros y/o bajos niveles de concentración de HCNM en la estación Parque O'Higgins, los perfiles diarios de producción de radicales se presentan incompletos.

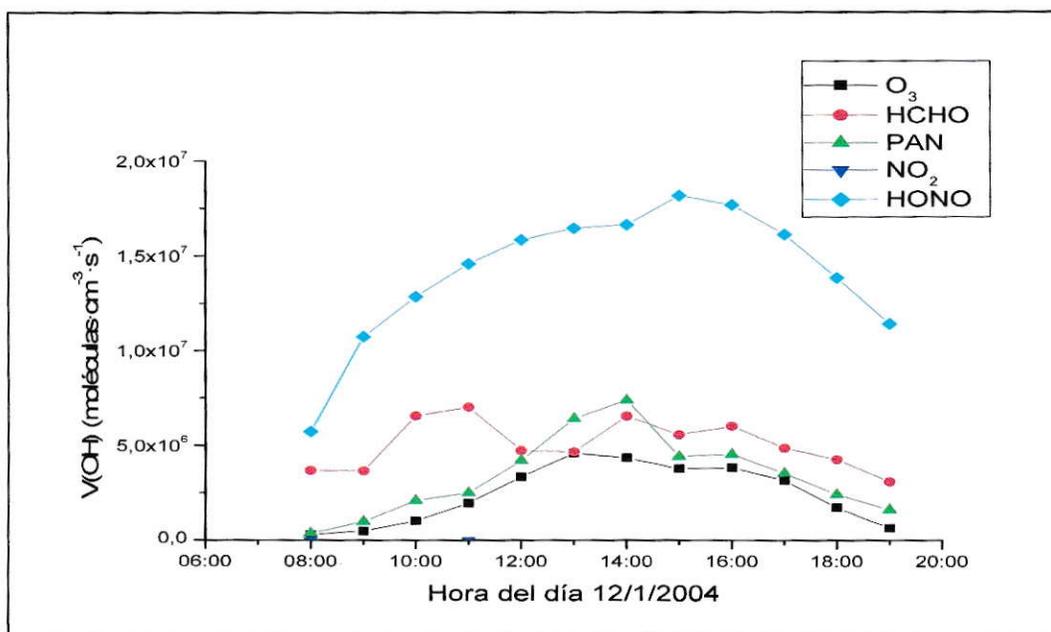
Los valores de producción de HO· asociados al NO<sub>2</sub> podrían estar subestimados debido a que se tomó la constante de remoción del O(<sup>3</sup>P) con el propano para su cálculo. Este compuesto presenta una reactividad mucho menor que, por ejemplo, las olefinas. Sin embargo, se considera que, debido a la muy baja velocidad calculada para la iniciación por NO<sub>2</sub>, tomar una constante de velocidad (promedio) mayor no cambiaría sustancialmente las conclusiones anteriores.

**e) HONO.**

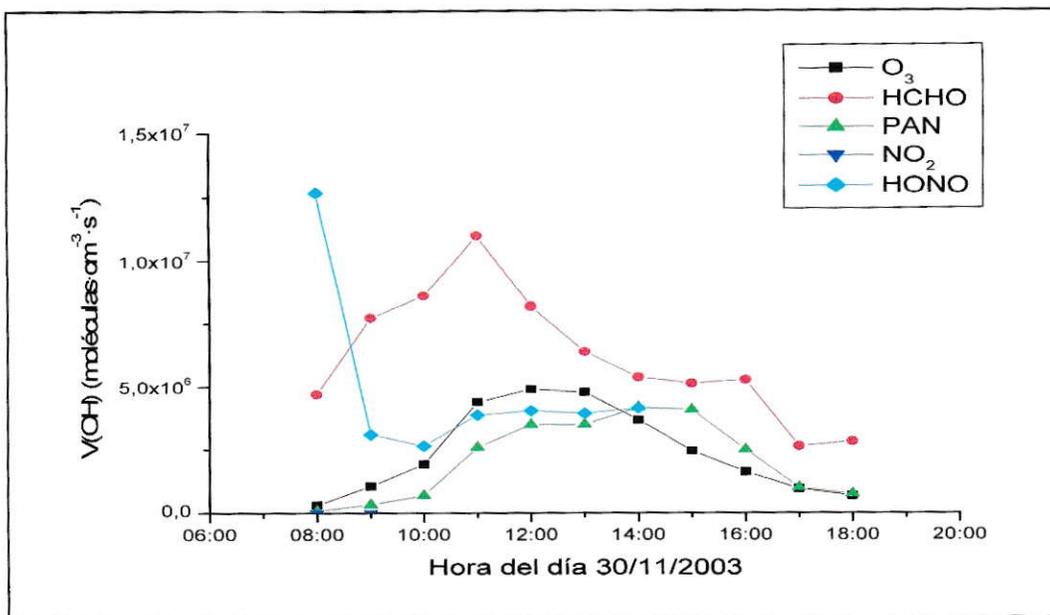
La hora de mayor generación de radicales HO· se dio en la mañana (8:00) como se esperaba, pero también a las 14:00 (Figuras 3-11, 3-12 y 3-13). La producción máxima presenta valores menores a los reportados en Nueva York el verano del 2001 (Ren y col, 2003) y en Long Beach, California en el Otoño de 1987 (Winer y Biermann, 1989), los cuales superaban  $5 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>. Su contribución a la producción total de radicales fue entre 49% y 74%, generalmente, entre las 8:00 y 9:00. Sin embargo, durante el día la contribución se mantiene constante sobre el 20% y algunos días sobre el 50%, siendo varias veces la principal fuente de radicales en toda la jornada. La razón de este fenómeno son los altos niveles de HONO registrados al medio día y en la tarde. Este comportamiento también fue

reportado por Ren y col, 2003, donde altos niveles de HONO en la tarde (pero menores que los de la mañana) mantuvieron altas las producciones de radicales, superando a las de  $O_3$  y HCHO.

Los perfiles superpuestos representativos de la producción de radicales de todos los precursores están descritos en las Figuras 4-1 y 4-2. El total de los perfiles son presentados en el Anexo D.



**Figura 4-1: Perfil de producción de radicales HO· superpuesto representativo de  $O_3$ , HCHO, PAN,  $NO_2$  y HONO. Primer caso.**

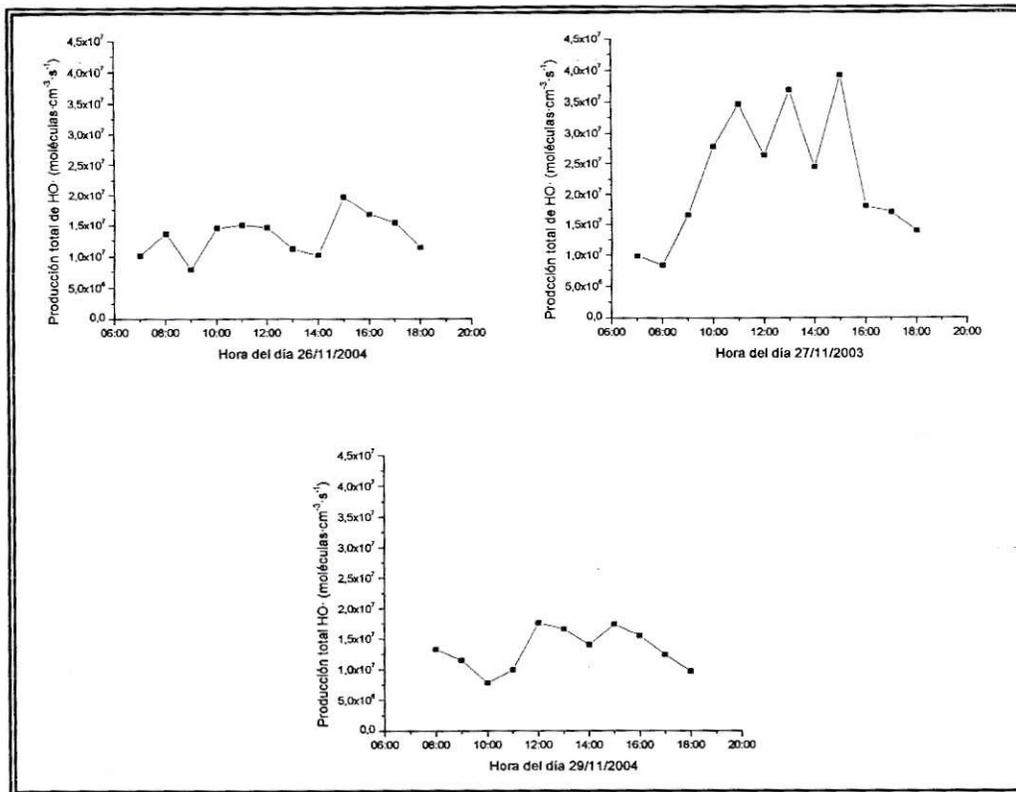


**Figura 4-2: Perfil de producción de radicales HO· superpuesto representativo de O<sub>3</sub>, HCHO, PAN, NO<sub>2</sub> y HONO. Segundo caso.**

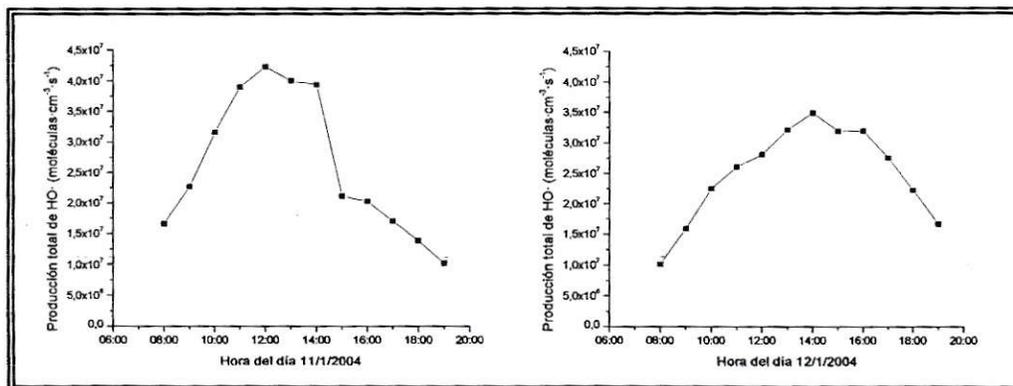
En la Figura 4-1 se observa la importancia de la producción de radicales del HONO durante todo el día. El PAN supera al HCHO sólo en su peak de máxima producción y al O<sub>3</sub> durante toda la jornada. La generación de radicales por el NO<sub>2</sub> es despreciable.

En la Figura 4-2 en cambio, se observa la importancia de la producción de radicales del HONO sólo durante la mañana. El resto del día prima la producción del HCHO sobre los otros. El O<sub>3</sub> sólo supera la del PAN en su peak de máxima producción. La producción de NO<sub>2</sub> es despreciable.

Sumando las producciones de radicales de todos los precursores se elaboraron perfiles de producción total sólo cuando, al menos, O<sub>3</sub>, HCHO, PAN y NO<sub>2</sub> estaban presentes durante el día completo (Figuras 4-3 y 4-4.):



**Figura 4-3: Perfiles de producción total de radicales HO Primera Campaña**



**Figura 4-4.: Perfiles de producción total de radicales HO Segunda Campaña**

En ambas figuras, la forma del perfil y la producción está gobernada por los niveles de producción de HONO sólo cuando éstos están altos durante toda la jornada.

Cuando los niveles de producción del HONO son bajos al mediodía, la forma del perfil y la producción está gobernada por  $O_3$ , PAN y HCHO en este período.

#### **4.4 Concentración de $HO\cdot$ .**

Los niveles máximos de concentración del radical  $HO\cdot$  se ubican alrededor del mediodía y después de éste en ambas campañas, como se esperaba (Figuras 3-14 y 3-15). Éste comportamiento se debe a que en dicho período se tiene, muchas veces, los niveles más altos de producción de radicales y los niveles mínimos de concentración de  $NO_2$ . Los perfiles presentaron cierta irregularidad, la que podría ser explicada por la misma irregularidad que presentan algunos precursores y a la presencia de nubosidad. Los niveles de concentración máximos se ajustan a los obtenidos en atmósferas contaminadas, pero mayores a los obtenidos por Rappenglück y col, 2000 en Las Condes. Esto puede ser explicado ya que, aún cuando empleó la misma ecuación para calcular la concentración de  $HO\cdot$ , Rappenglück y col, 2000 no consideró la producción de radicales del HONO y PAN en su estimación.

## 5 CONCLUSIONES

Durante dos campañas, la primera entre el 25 y 30 de Noviembre de 2003 y la segunda entre el 8 y 15 de Enero del 2004, se midieron las concentraciones de  $O_3$ , HCHO, PAN,  $NO_2$  y HONO y la irradianza en el centro de Santiago a fin de calcular los perfiles horarios de la producción de radicales  $HO\cdot$  en esta atmósfera. De estas campañas se puede concluir que:

1. Sólo se validaron los métodos para medir  $O_3$  y PAN.
2. Sólo los perfiles de concentración obtenidos para  $O_3$ , PAN y  $NO_2$  presentan comportamientos similares a los descritos en bibliografía.
3. Los máximos de concentraciones estimados para todos los precursores están dentro de los niveles esperados para una atmósfera urbana. En ambas campañas se obtuvieron valores prácticamente similares y no hay diferencias significativas los fines de semana (Pág. 72).
4. Los máximos de constantes de fotólisis calculados para  $O_3$ , HCHO,  $NO_2$  y HONO están dentro del orden de magnitud de otras mediciones. Los máximos promedios registraron valores similares entre la primera y segunda campaña para HCHO,  $NO_2$  y HONO. Los máximos promedios del  $O_3$ , en cambio, muestran una diferencia del 20% entre la primera y segunda campaña.
5. Los perfiles de producción de radicales para  $O_3$  y HCHO presentaron un comportamiento esperado. Esto es, una producción de radicales por parte del HCHO importante en horas de media mañana y después del mediodía y, por parte del  $O_3$ , una máxima producción después del mediodía. Para el HONO se esperaba un sólo máximo en la mañana. Sin embargo, este comportamiento se presentó sólo unos pocos días. Por lo general, su

producción tiende a ser constante durante casi todo el día. Para el PAN, los máximos se ubican unas horas después del mediodía, generalmente después de la del  $O_3$ , horas en que se tienen las mayores temperaturas del día. Los perfiles de producción de radicales por parte de  $NO_2$  fueron difíciles de estimar, sin embargo se observan máximos en las primeras horas de la mañana.

6. Los máximos de producción de radicales para  $O_3$ , HCHO y HONO están dentro del orden de magnitud de otras mediciones, esto es, entre  $3,5-5,8 \times 10^6$ ,  $6,8-10,1 \times 10^6$  y  $7-26 \times 10^6$  moléculas $\cdot$ cm $^{-3}$  $\cdot$ s $^{-1}$  respectivamente. Para  $NO_2$  es varios órdenes de magnitud menores a lo registrado en literatura, esto es, del orden de  $10^3$  y  $10^4$  moléculas $\cdot$ cm $^{-3}$  $\cdot$ s $^{-1}$ . La producción de PAN demostró ser bastante alta alcanzando niveles iguales y superiores al  $O_3$ , entre  $3-10 \times 10^6$  moléculas $\cdot$ cm $^{-3}$  $\cdot$ s $^{-1}$ , confirmando su importancia en la formación del *smog* fotoquímico. No hay diferencias significativas comparando su producción máxima promedio con el fin de semana. Ahora bien, comparando sus producciones máximas promedio entre las dos campañas se tiene un aumento en las producciones del 20% por parte del  $O_3$  (debido al aumento de la constante de fotólisis) y del 75% por parte del PAN (debido al aumento de la temperatura) para la segunda campaña.
7. La mayor contribución a la producción de radicales  $HO\cdot$  fue para HONO, entre el 49% y 74%, a la hora del máximo, aunque muchas veces la producción permanece constante durante todo el día con valores sobre 50%. Le sigue el HCHO, entre 31% y 64% para el primer máximo y entre 17% y 44% para el segundo, el PAN entre 12% y 38%, el  $O_3$  entre 12% y 27% y, por último, el  $NO_2$  con aporte menores al 0,2%.
8. Las máximas concentraciones de  $HO\cdot$  se presentaron al mediodía, como se esperaba. Los niveles de concentración se ajustan a los obtenidos en

atmósferas contaminadas, esto es entre  $3,4 \times 10^6$  a  $1,3 \times 10^7$  moléculas·cm<sup>-3</sup>. Para la segunda campaña se tiene un aumento del 40% en el promedio de las concentraciones máximas en comparación a la primera debido al aumento de la producción del PAN y, en menor medida, del O<sub>3</sub>.

9. Este fue el primer estudio realizado para estimar la producción y concentración de radicales HO· en el centro de Santiago. El único estudio realizado estimó la concentración de HO· en  $2,6 \times 10^6$  moléculas·cm<sup>-3</sup> en Las Condes mediante el mismo modelo, pero sin considerar las generaciones de HONO y PAN.

## Recomendaciones

- Disponer de métodos de validación de NO<sub>2</sub>, HCHO y HONO con mediciones paralelas.
- Afinar el método usado para medir la concentración HONO o cambiar, definitivamente, por un monitor continuo de HONO debido al importante rol que juega este compuesto en la producción de radicales HO·.
- Incorporar radiómetros en la medición de constante de fotólisis a fin de obtener de forma directa y rápida las constantes de los precursores.
- Incorporar datos meteorológicos en el lugar de muestreo con el fin de medir la humedad relativa, temperatura ambiente y velocidad del viento.
- Evaluar la importancia, de acuerdo a sus reactividades, de los distintos HCNM en la velocidad de producción de radicales por parte del NO<sub>2</sub> a fin de decidir si se incorpora a una nueva campaña.
- Realizar una campaña similar en la comunas del sector oriente de Santiago (receptor de las emisiones)

## 6 BIBLIOGRAFÍA.

- Anderson L.G., Lanning J.A., Barrell R., Miyagishima J., Jones R.H., and Wolfe P. 1996. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data. *Atmos. Environ.* 30:2113-2123.
- Andres-Hernandez M.D.; Notholt J.; Hjorth J.; Schrems O. 1996. A DOAS study on the origin of nitrous acid at urban and non-urban sites. *Atmos. Environ.* 30: 175-180.
- Aumont B., Chervier F. and Laval S. 2003. Contribution of HONO sources to the  $\text{NO}_x/\text{HO}_x/\text{O}_3$  chemistry in the polluted boundary layer. *Atm. Environ.* 37: 487-498.
- Bongartz A., Kames J., Welter F., Schurath U. 1991. Near-uv absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. *J. Phys. Chem.*, 95:1076-1082.
- Brune, W.H., Stevens P.S., and Mather J.H.. 1995. Measuring OH and  $\text{HO}_2$  in the troposphere by laser-induced fluorescence at low pressure *J. Atmos. Sci.*, 52:3328-3336.
- Carrier, P., Hannachi H., and Mouvier G. 1986. The chemistry of carbonyls in the atmosphere : a review. *Atmos. Environ.* 20:2079-2099.
- Chameides, W.L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M.O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Rasmussen, R.A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P., and Wang, T. 1992. Ozone Precursor Relationships in the Ambient Atmosphere. *J. Geophys. Res.* 97:6037-6055.
- CENMA. 1999: Campaña aerosoles 1999. Caracterización fisicoquímica de aerosoles secundarios en la Región Metropolitana de Chile.
- CONAMA 1997. Plan de prevención y descontaminación atmosférica en la Región Metropolitana.
- CONAMA 2000: Caracterización de aerosoles secundarios inorgánicos en la comuna de Pudahuel y tareas asociadas de aseguramiento de calidad. Ejecutor: Universidad de Concepción, Facultad de Farmacia, Departamento de Análisis Instrumental.
- CONAMA 2004. Evolución de la calidad del aire en Santiago 1997-2003.
- Cotte H., Devaux C., Carrier P.. 1997. Transformation of irradiance measurements into spectral actinic flux for photolysis rates determination. *J. Atmos. Chem.* 26:1-28.
- Crosley, D. R. 1995. The Measurement of OH and  $\text{HO}_2$  in the Atmosphere. *J. Atmos. Sci.* 52:3299-3314.
- Derwent, R.G. and Jenkin, M.E. 1991. Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe. *Atmos. Environ.* 25A(8): 1661-1678.

- Eisele, F. L., Mount, G.H. et al. 1997. Understanding the production and interconversion of the hydroxyl radical during the tropospheric OH photochemistry experiment. *J. Geophys. Res.* 102:6457-6493.
- Felton, C.C., Sheppard J.C., and Campbell M.J. 1990. The radiochemical hydroxyl radical measurement method. *Environ. Sci. Techn.* 24:1841-1847.
- Finlayson-Pitts, B; Pitts, J. "Atmospheric chemistry" 1986. Editorial New York 1986.
- Finlayson-Pitts, B; Pitts, J. 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Editorial Academic Press 2000.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., Cunningham, M.M. and Doskey, P.V. 1999. Measurements of peroxyacyl nitrates (PANs) in Mexico City: Implications for megacity air quality impacts on regional scales. *Atmos. Environ.* 33:5003-5012.
- George L.A., Hard T.M. and O'Brien R.J. 1999. Measurements of free radicals OH and HO<sub>2</sub> in Los Angeles smog. *J. Geophys. Res.* 104:11643-11656.
- H. Jorquera. Información concentración Ozono e HCNM (Hidrocarburo no-metánicos) durante las campañas. Datos proporcionados por Héctor Jorquera (programa AIRVIRO) Pontificia Universidad Católica de Chile.
- Hard, T.M., Mehrabzadeh A.A., Chan C.Y. and O'Brien R.J.. 1992. Diurnal HO<sub>2</sub> cycles at clean air and urban sites in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 97:9785-9794.
- Harrison, R.M., Peak J.D., and Collins G.M.. 1996. Tropospheric cycle of nitrous acid. *J. Geophys. Res.* 101:14429-14439.
- Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P. 2001. A New Instrument to Measure Gaseous Nitrous Acid (HONO) in the Atmosphere. *Environ. Sci. Techn* 35:3207-3212.
- Holmes J. R. 1989. Peroxyacetyl Nitrate (PAN) Measurements in the South Coast Air Basin of California. California Environmental Protection Agency. RESEARCH NOTES. No. 89-4. May 1989.
- Jacobi, H. W., Weller, R., Jones, A. E., Anderson, P. S., Schrems, O. 2000. Peroxyacetyl nitrate (PAN) concentrations in the Antarctic troposphere measured during the Photochemical Experiment at Neumayer (PEAN'99). *Atmos. Environ.* 34:5235-524.
- Jimenez R. , Larsen B., Favaro G., Martilli A., Kita D. , Van den Bergh H. and Calpini B. 2000. Measurement of formaldehyde (HCHO) by DOAS: Intercomparison to DNPH measurements and interpretation from Eulerian model calculations, accepted in AWMA's (Air & Waste Management Association) 93rd Annual Meeting and Exhibition, Salt Lake City, Utah, June 18-22, 2000.
- Kalberer M., Ammann M., F. Arens F., Gäggeler H.W., Baltensperger U.. 1999. Heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) on soot aerosol particles. *J. Geophys. Res.* 104: 13825-13832.

Kourtidis, K.A., Fabian P., Zerefos C.S., Rappenglueck B.. 1993. Peroxyacetyl nitrate (PAN), peroxypropionyl nitrate (PPN) and PAN/ozone ratio measurements at three sites in Germany. *Tellus*, 45B:442-457.

Lammel, G., and Cape J.N. 1996. Nitrous acid and nitrite in the atmosphere. *Chem. Soc. Rev.* 25:361-369.

Levy II, H. 1971. Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science*. 173:14-143.

Lissi, E., Sanhueza, E. 1996. Radiación solar y fotoprocesos atmosféricos. Editorial Universidad de Santiago de Chile 1996.

Mount G.H., Eisele F.L. 1992. An intercomparison of tropospheric OH measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado. *Science*. 256: 11187-1190.

NASA Evaluation N°14, JPL Publication 02-25. 2003. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.

<<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/download.html>>Diciembre 2003

NISTChemical Kinetics Database. 2004.

<<http://kinetics.nist.gov/index.php>>Mayo 2004

Neeb, P., Horie O. and Moortgat G.K.. 1998. The ethene-ozone reaction in the gas-phase. *J. Phys. Chem.* 102:6778-5785.

Oyola P, Romero R., CONAMA 1992: Monitoreo y evaluación de la contaminación atmosférica en la Región Metropolitana de Santiago, Chile.

Perner, D., et al. 1987. Measurement of tropospheric OH concentrations: A comparison of field data with model predictions. *J. Atmos. Chem.* 5:185-216.

Poppe, D., Wallasch M. and Zimmermann, J. 1993. The dependence of the concentration of OH on its precursors under moderately polluted conditions: A model study. *J. Atm. Chem.* 16: 61-78.

Poppe D., Zimmermann J., Dorn H.P.. 1995. Field data and model calculations for the hydroxyl radical. *J. Atmos. Sci.* 52: 3402-3407.

Rappenglück B., Oyola P., Olaeta, I. and Fabian P. 2000. The evolution of photochemical smog in the metropolitan area of Santiago de Chile. *J. Applied Meteorology.* 39:275-290.

Rappenglück, B.; Melas, D.; Fabian, P. 2003. Evidence of the impact of urban plumes on remote sites in the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 37: 1853-1864.

Rappenglück B., Schmitz R., Bauerfeind M., Cereceda Balic F., von Baer D., Jorquera H., Silva Y., Oyola P. 2004. An urban photochemistry study in Santiago de Chile. Enviado a *Atmos. Environ.*

Ren X.; Harder H.; Martinez M.; Leshner R.L.; Oliger A.; Simpás J.B.; Brune W.H.; Schwab J.J.; Demerjian K.L.; He Y.; Zhou X.; Gao H. 2003. OH and HO<sub>2</sub> Chemistry in the urban atmosphere of New York City. *Atmos Environ.* 37: 3639-3651.

- Ríos, M. A. 2004 Tesis "Caracterización de material particulado fino de origen urbano". Facultad de Ciencias. Universidad de Chile.
- Ruiz-Suárez J.C, Ruiz-Suárez L.G., Gay C., Castro T., Montero M., Eidels-Dubovoi S. and Muhlia A. 1993. Photolytic rate for NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and HCHO in the atmosphere of Mexico City. *Atmospheric Environment*. 27A:427-430.
- Rubio, M.A., Oyola P., Gramsch E., Lissi E., Pizarro J., Villena G. 2004. Ozone and Peroxyacetyl nitrate (PAN) in downtown Santiago, Chile. *Atmos. Environ.* 39:4931-4939.
- Rondon, A., Sanhueza E., 1988. High HONO atmospheric concentrations during vegetation burning in the tropical savannah. *Tellus*. 41B:474-477.
- Rutllant, J, and Garreaud, R. 1995. Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: towards an objective episode forecasting. *Environmental Monitoring and Assessment*. 34:223-244
- Salisbury, G. et al. 2001. Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 106:12.669-12.688.
- Sandoval, H. Contaminación atmosférica de Santiago. Hugo Sandoval, Margarita Prendez y Pablo Ulriksen Editores. 1994.
- Sanhueza, E., Lissi. E. 1981. Aspectos cinéticos de la formación del smog fotoquímico. *Contribuciones científicas y tecnológicas*. Editorial Universidad de Santiago de Chile. 1981.
- Schrumpf, W., Lienaerts, K., Müller, K.P., and Rudolph, J. 1998. Peroxyacetyl nitrate (PAN) measurements during the POPCORN campaign. *J. Atmos. Chem.* 31:139-159.
- Seinfeld, J.H., 1989. Urban air pollution: state of the science. *Science* 243:745-752.
- Seinfeld, J.; Pandis, S. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. Editorial New York 1998.
- Slemr, J., Junkermann W., and Volz-Thomas A. 1996. Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in Germany. *Atmos. Environ.* 30:3667-3676.
- Suppan, P.; Fabian, P.; Vyras, L.; Gryning, S. E. 1998. The behaviour of ozone and peroxyacetyl nitrate concentrations for different wind regimes during the medcaphot-trace campaign in the greater area of Athens, Greece. *Atmos Environ.* 32:2089-2102.
- Thompson A.M. 1992. The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: Probable past and future changes. *Science* 256:1157-1165.
- Thompson, A. M. 1995. Measuring and modelling the tropospheric hydroxyl radical (OH). *J. Atmos. Sci.* 52:3315-3327.

## TOXINS:

Efectos tóxicos Dióxido de nitrógeno

<<http://www.envtox.ucdavis.edu/cehs/TOXINS/SPANISH/combustionapp.htm>>

Marzo 2004

Efectos tóxicos Formaldehído

<<http://www.envtox.ucdavis.edu/cehs/TOXINS/Spanish2/Formaldehyde.htm>>

Marzo 2004

Efectos tóxicos Ozono

<<http://www.envtox.ucdavis.edu/cehs/TOXINS/Spanish/Ozone.html>>

Marzo 2004

Viskari E.L., Vartiainen M., Pasanen P. 2000. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmos. Environ.* 34:917-923.

Winner, A., Biermann, H. Measurements of Nitrous Acid, Nitrate Radicals, Formaldehyde and Nitrogen Dioxide for the Southern California Air Quality Study by Differential Optical Absorption Spectroscopy. University of California, Riverside Diciembre 1989.

Weatherunderground. Temperatura y humedad en Santiago durante las campañas:

<<http://www.weatherunderground.com/>>Diciembre 2003

Wunderli, S., Gehrig R. 1991. Influence of temperature on formation and stability of surface PAN and ozone. A two year field study in Switzerland. *Atmos. Environ.* 25A:1599-1608.

## ANEXO A: Validación concentraciones Ozono.

En la Figura A-1 se presenta la correlación de medidas de O<sub>3</sub> tomadas en Parque O'Higgins (POH) y en la USACH por DOAS (DOAS).

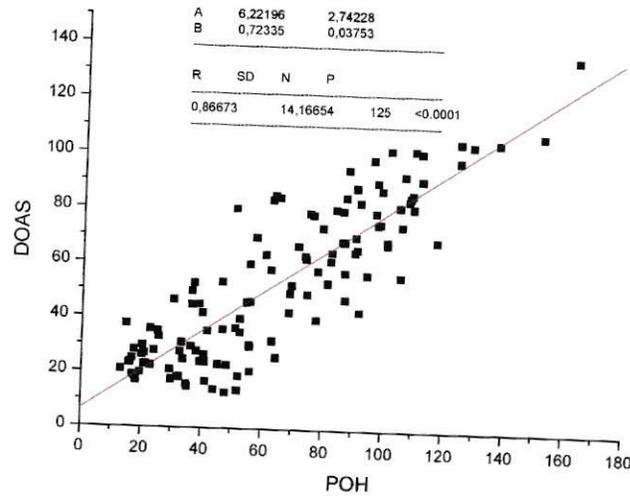


Figura A-1: Concentración de O<sub>3</sub> Parque O'Higgins v/s DOAS.

Ambas medias presentaron correlación significativa ( $r=0,8667$  y  $p>0,0001$ )

## ANEXO B: Perfiles Concentraciones de Precursores.

En las siguientes figuras se presenta los perfiles horarios de concentración de los precursores para ambas campañas.

a)  $O_3$ .

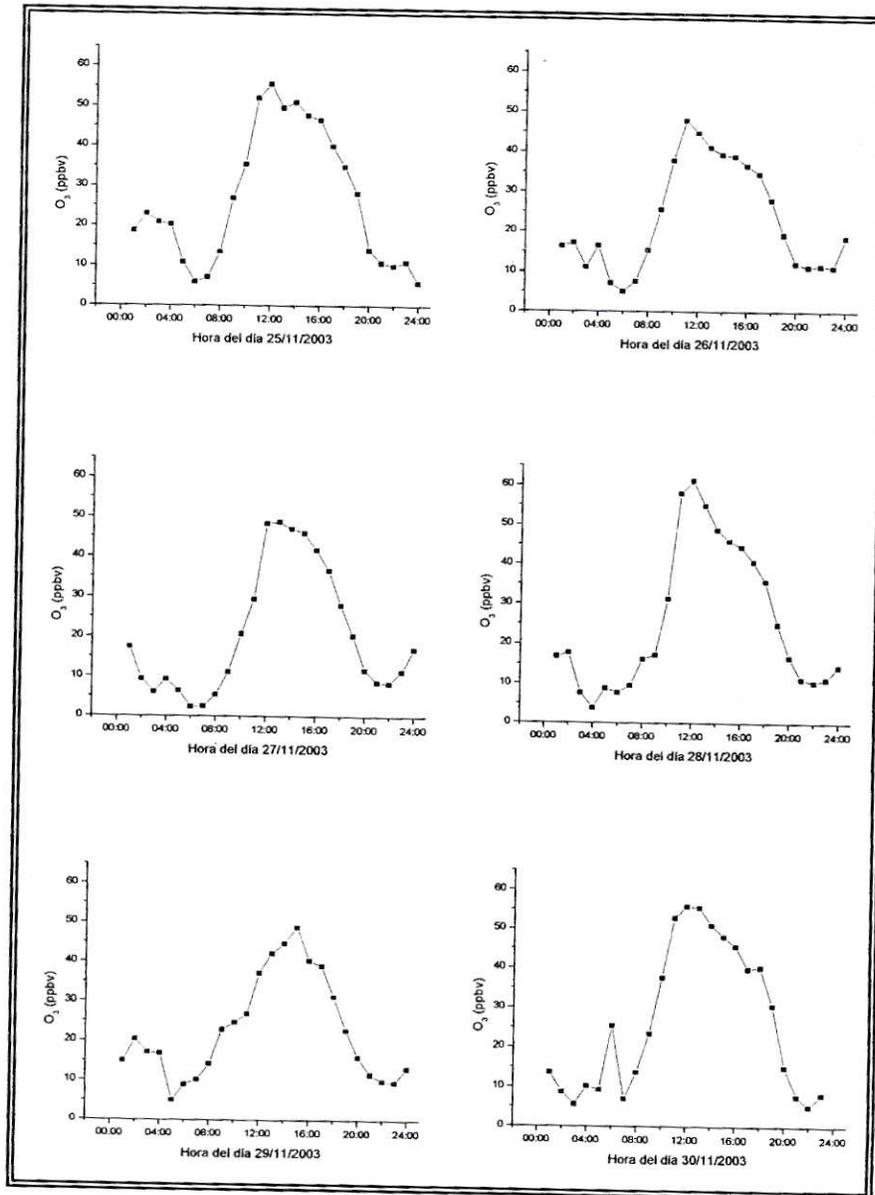


Figura B-1: Perfiles de concentración de  $O_3$  Primera Campaña.

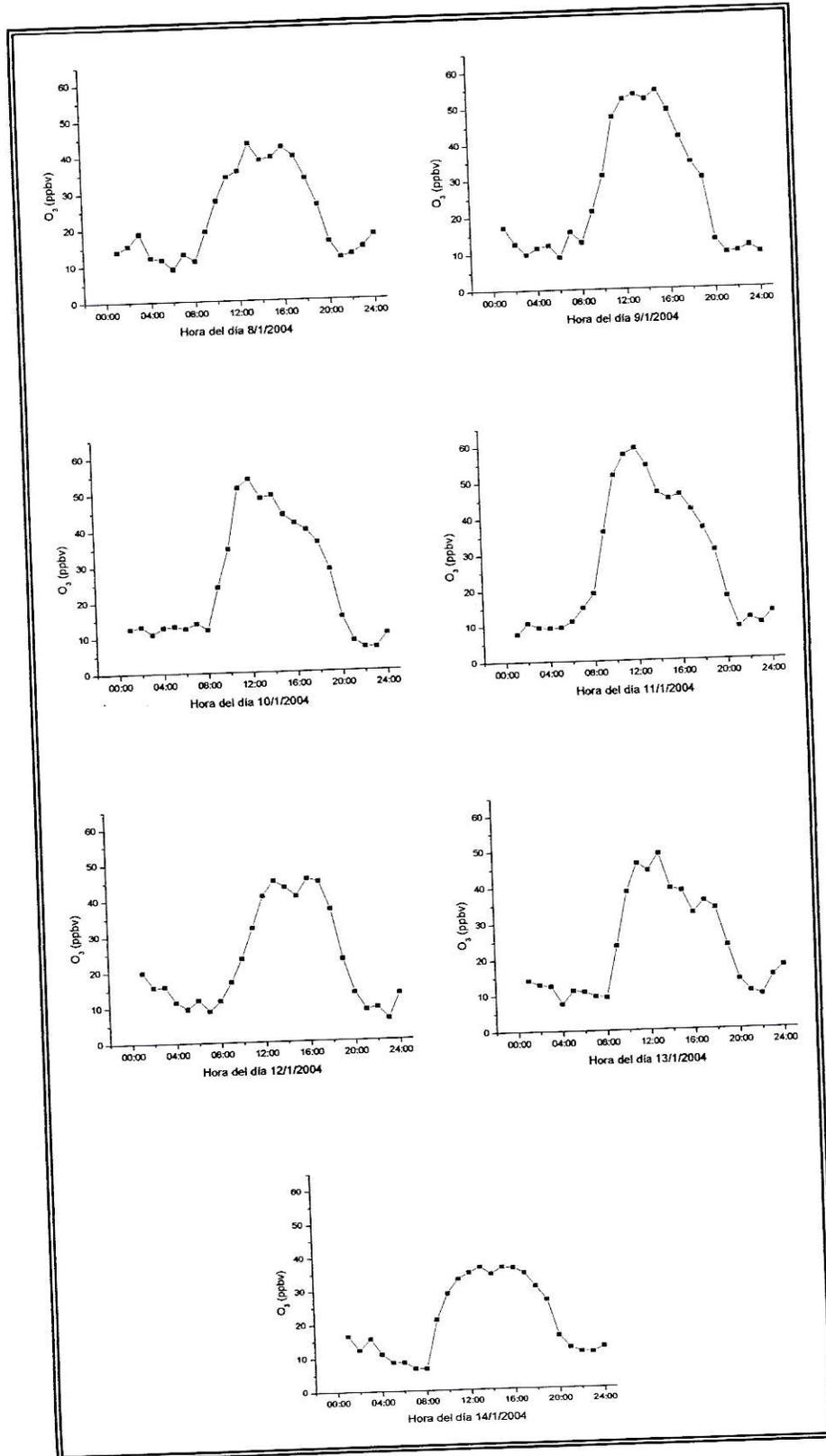


Figura B-2: Perfiles de concentración de  $O_3$  Segunda Campaña

## b) HCHO.

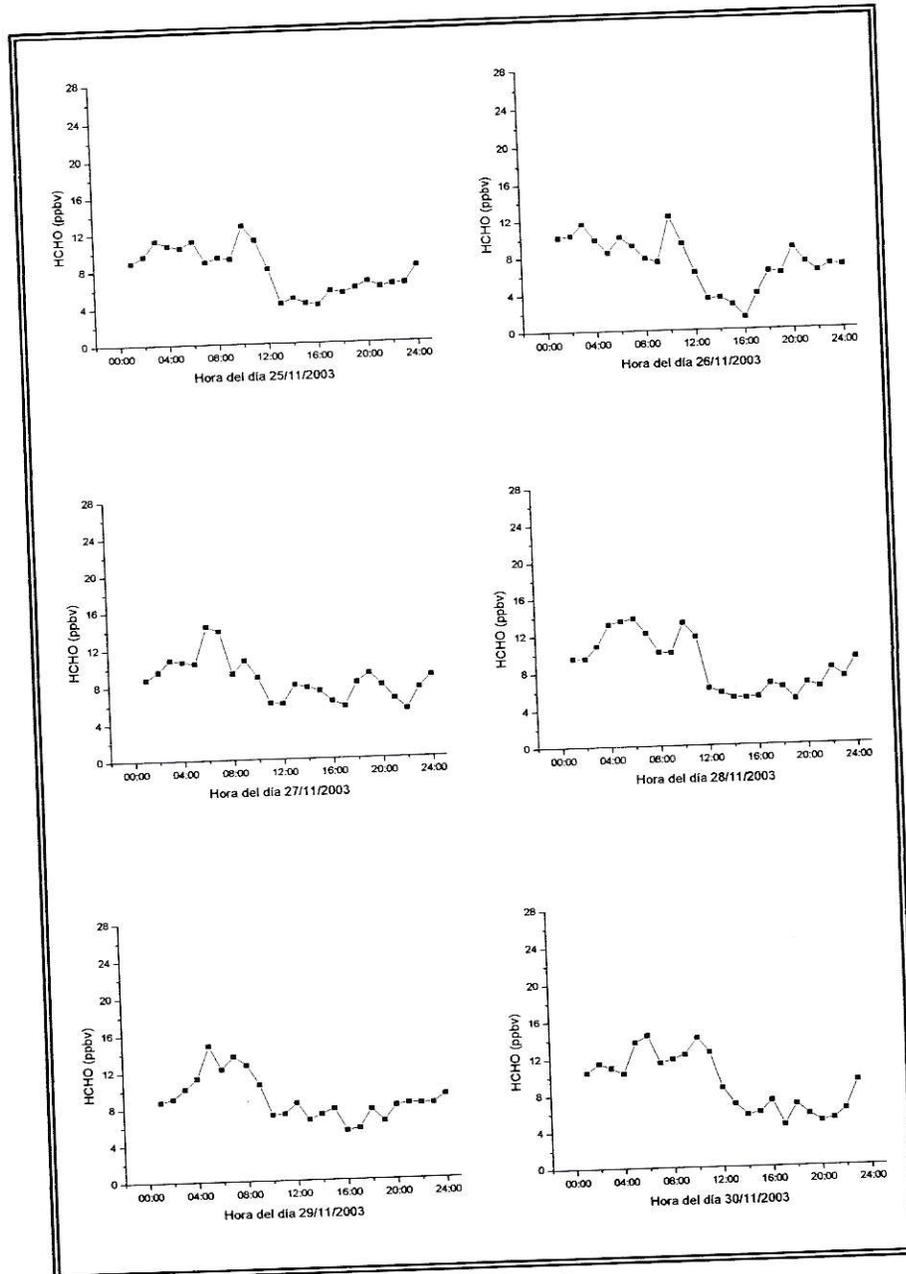


Figura B-3: Perfiles de concentración de HCHO Primera Campaña

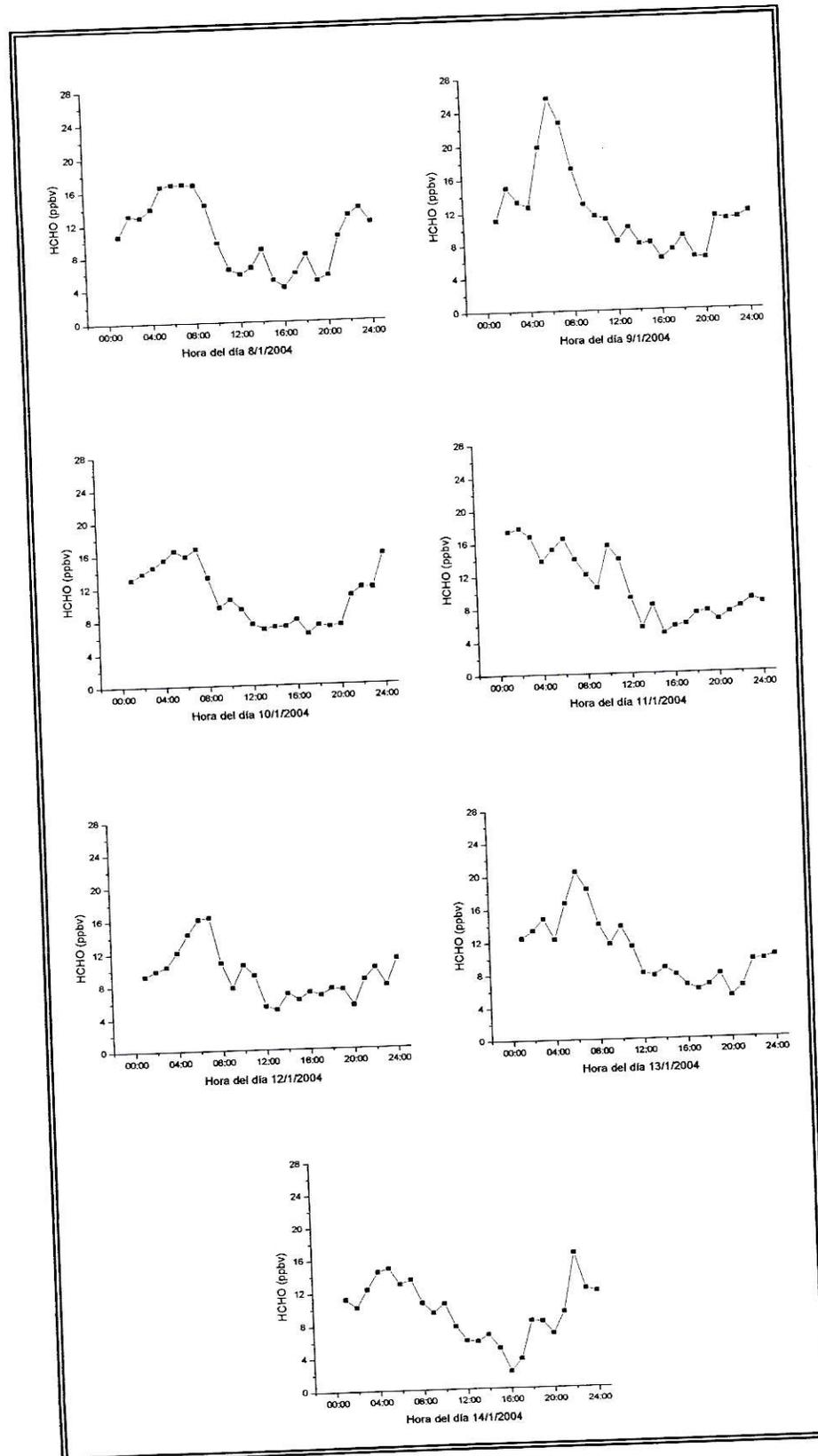
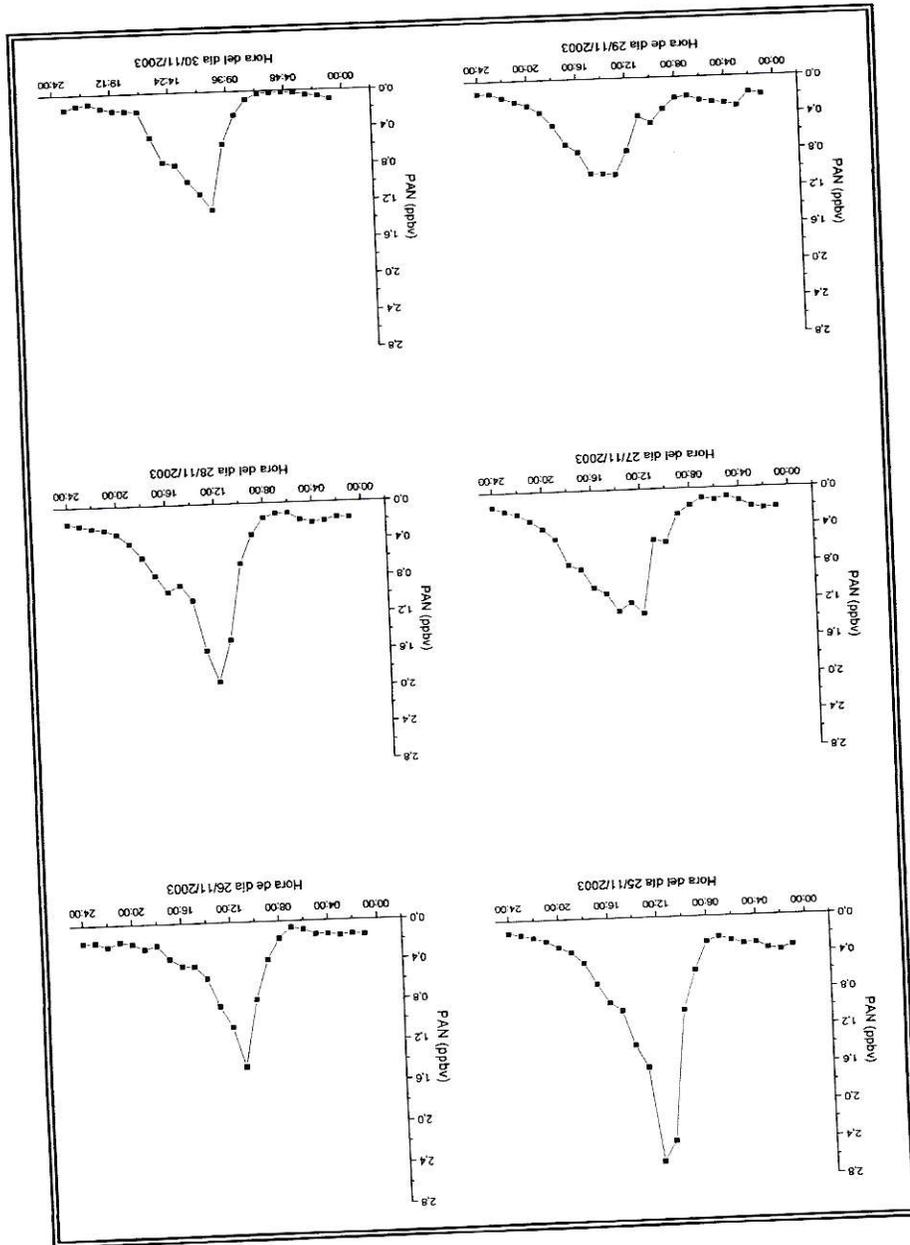


Figura B-4: Perfiles de concentración de HCHO Segunda Campaña

Figura B-5 Perfiles de concentración de PAN Primera Campaña



PAN. c)

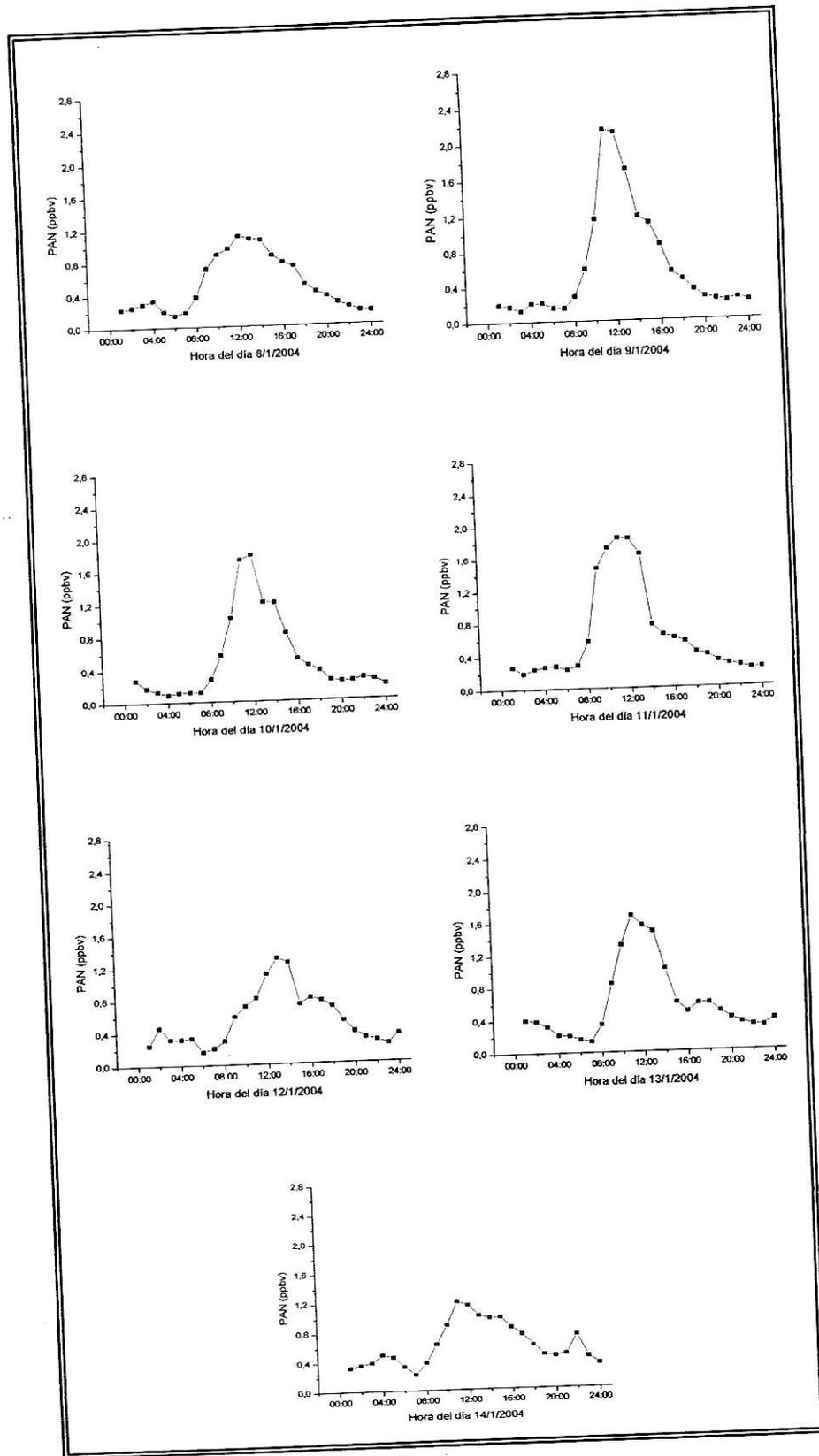


Figura B-6: Perfiles de concentración de PAN Segunda Campaña

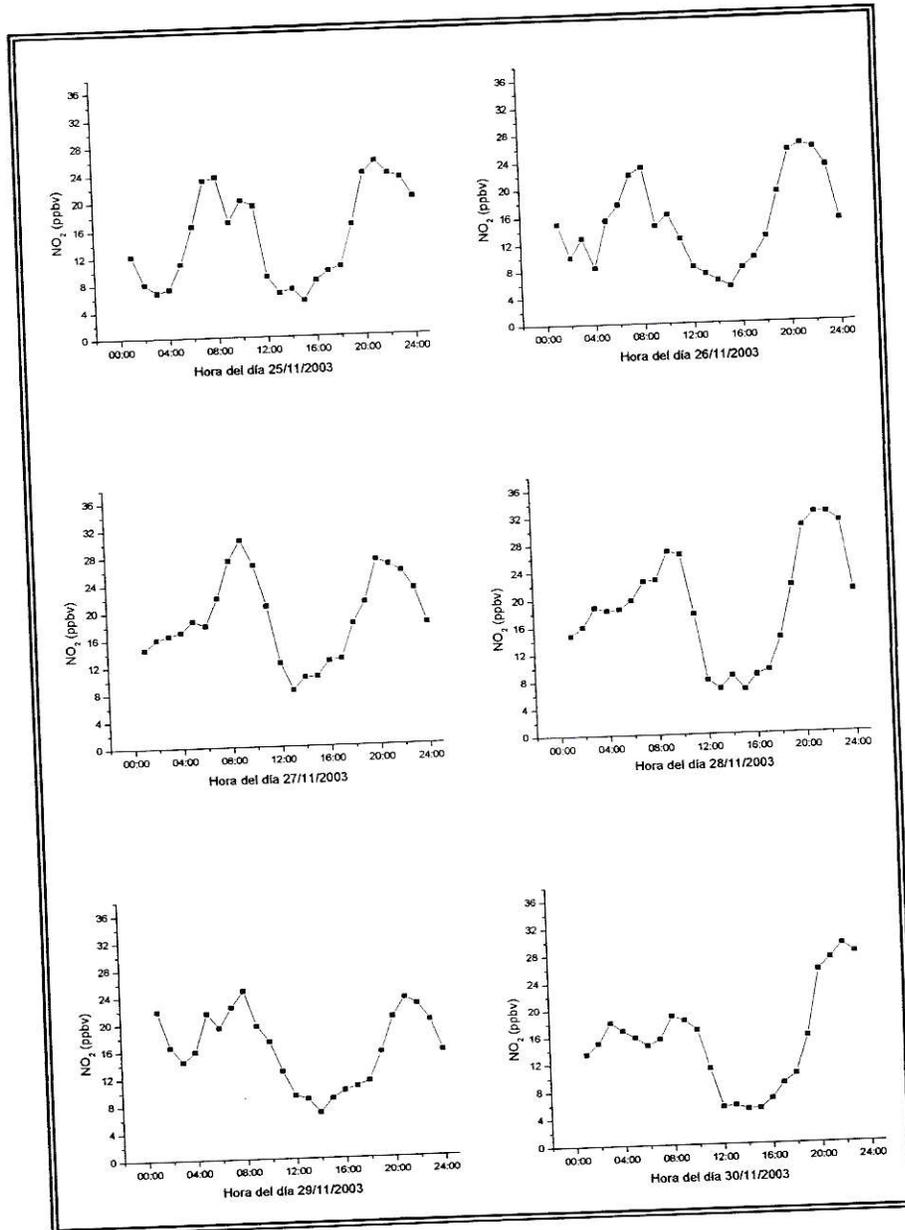
d)  $\text{NO}_2$ .

Figura B-7: Perfiles de concentración de  $\text{NO}_2$  Primera Campaña

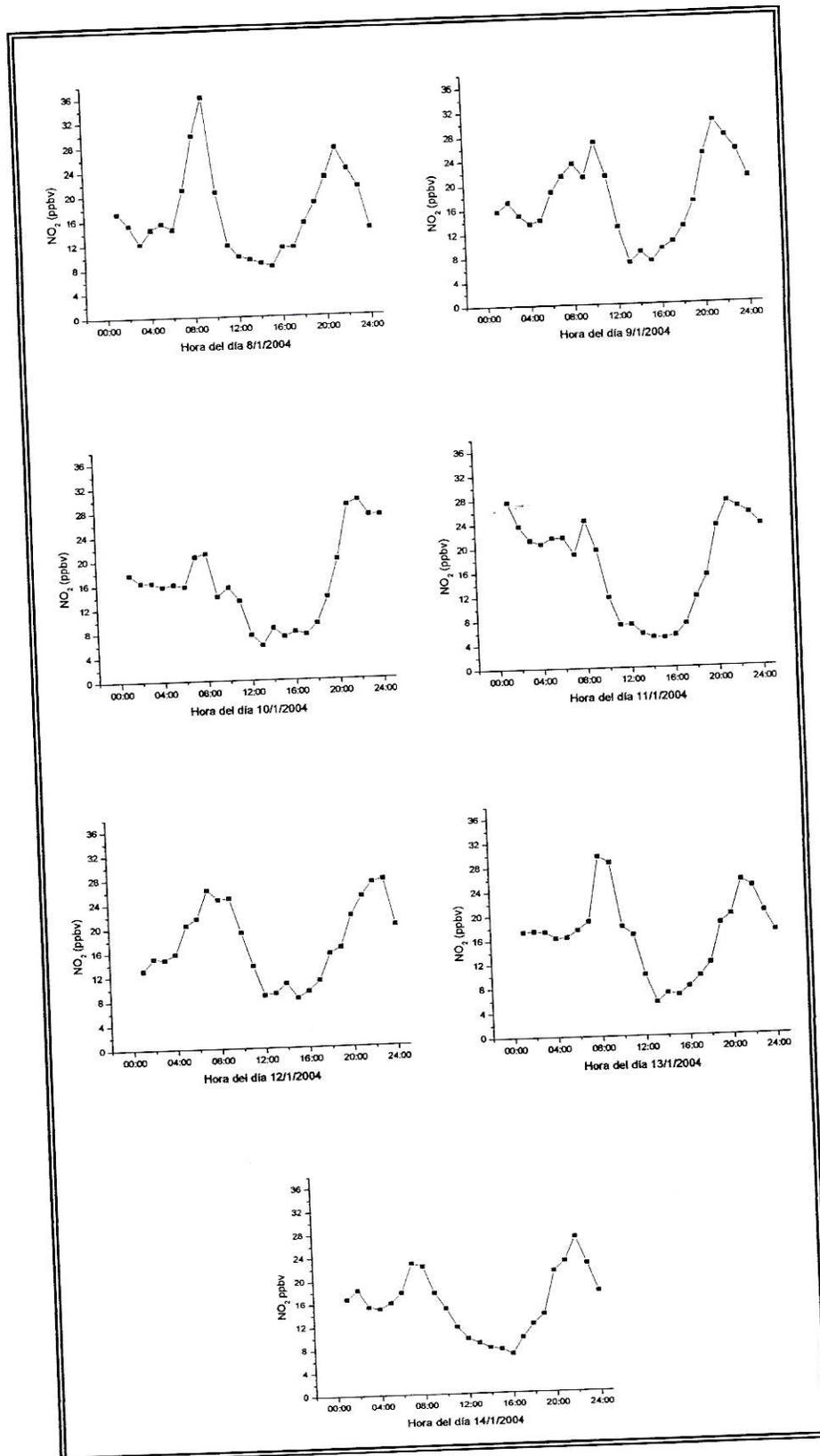


Figura B-8: Perfiles de concentración de  $\text{NO}_2$  Segunda Campaña

e) HONO

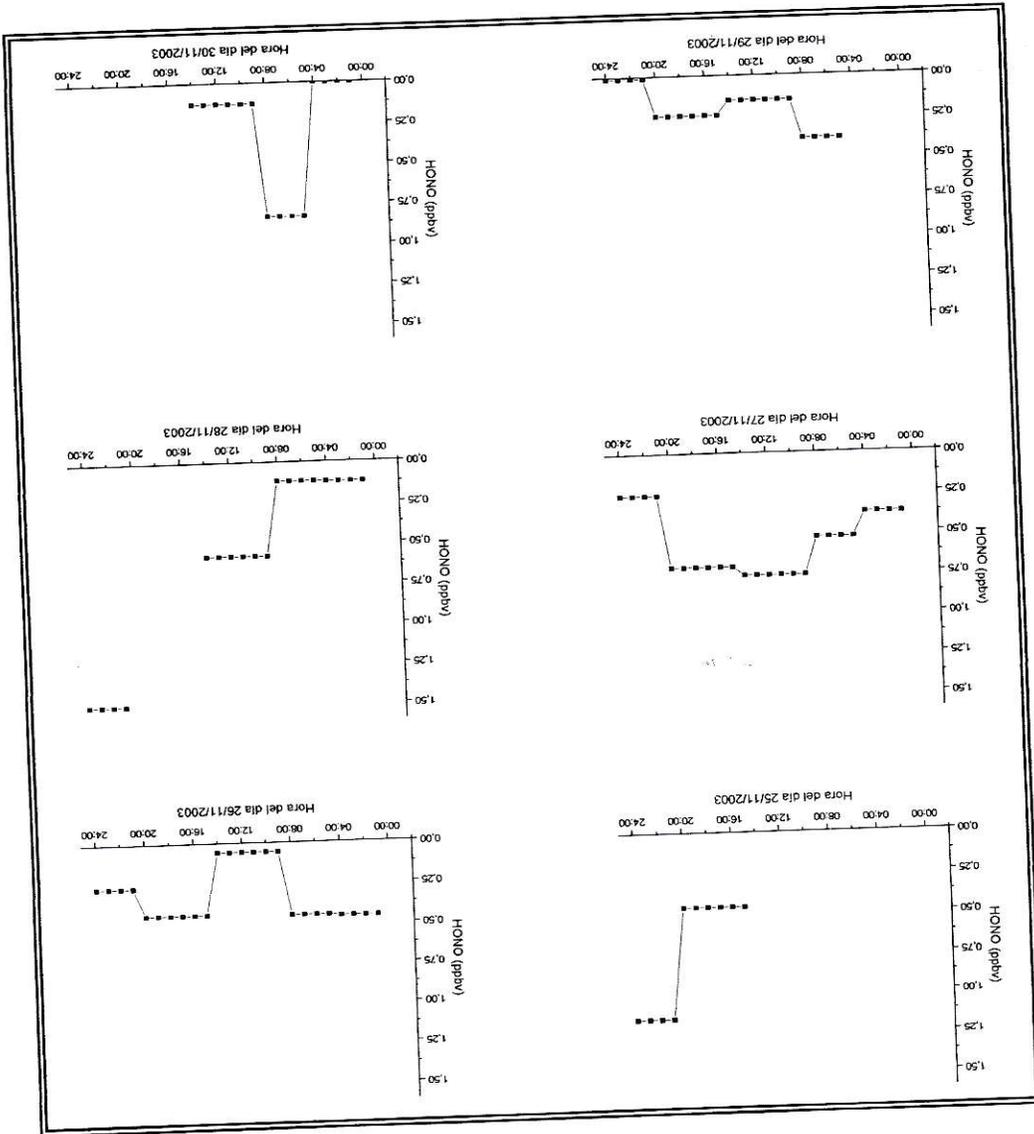


Figura B-9: Perfiles de concentración de HONO Primera Campaña

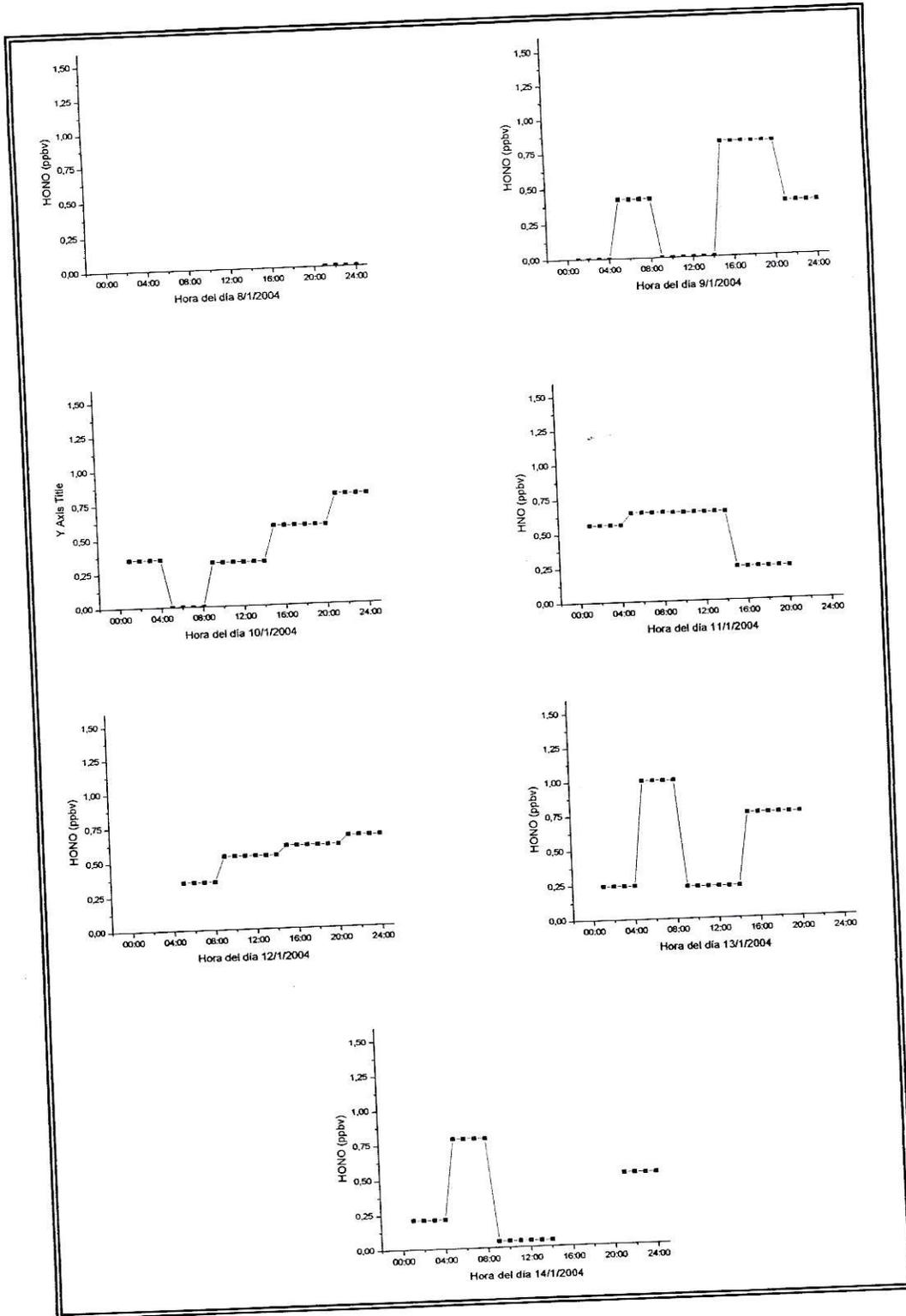


Figura B-10: Perfiles de concentración de HONO Segunda Campaña

## ANEXO C: Perfiles de Constantes de Fotólisis.

En las siguientes figuras se presenta los perfiles de constante de fotólisis de los precursores para ambas campañas.

### a) Ozono.

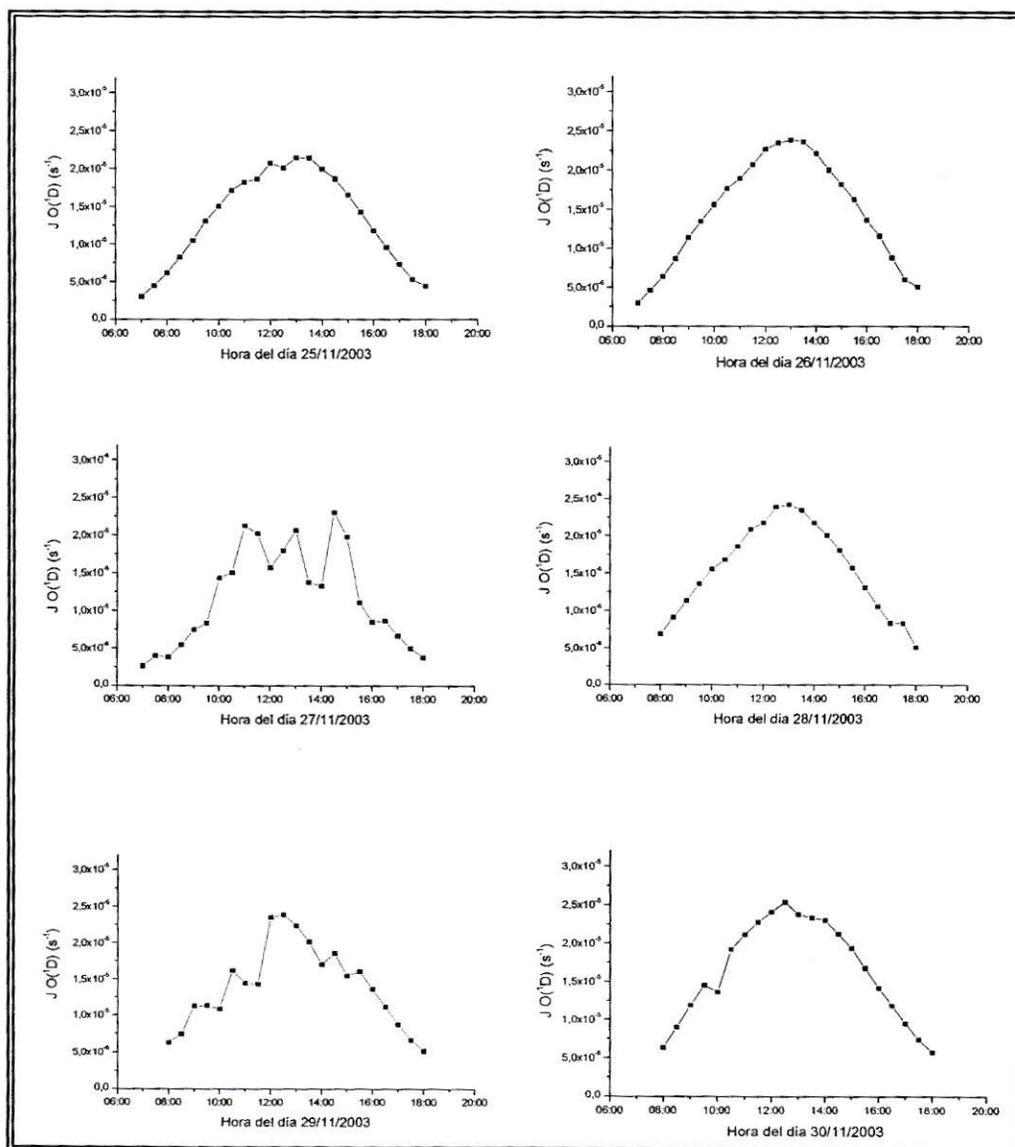


Figura C-1: Perfiles de constante de fotólisis de  $O_3$  Primera Campaña

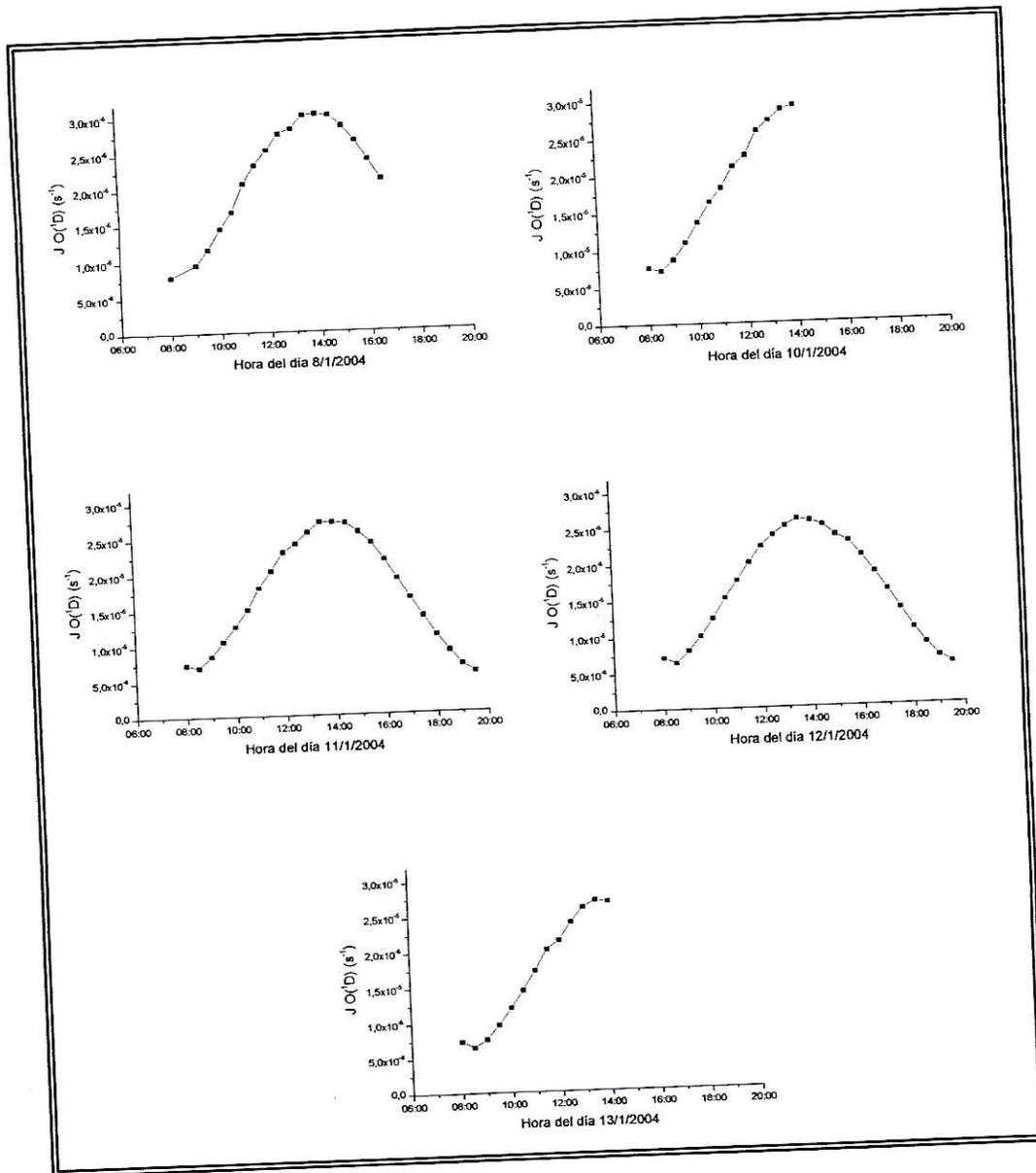


Figura C-2.: Perfiles de constante de fotólisis de  $O_3$  Segunda Campaña

b) HCHO.

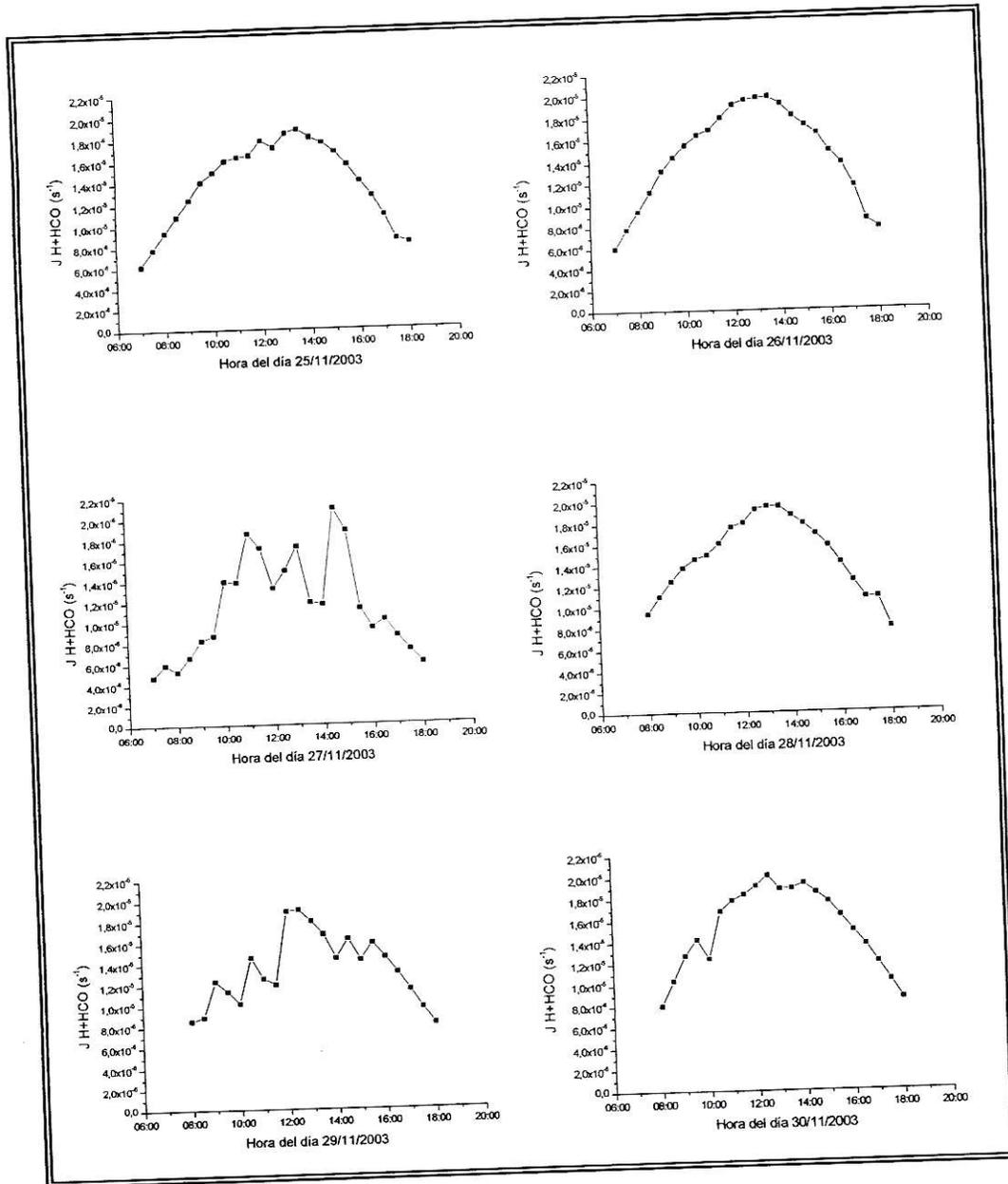


Figura C-3: Perfiles de constante de fotólisis de HCHO Primera Campaña

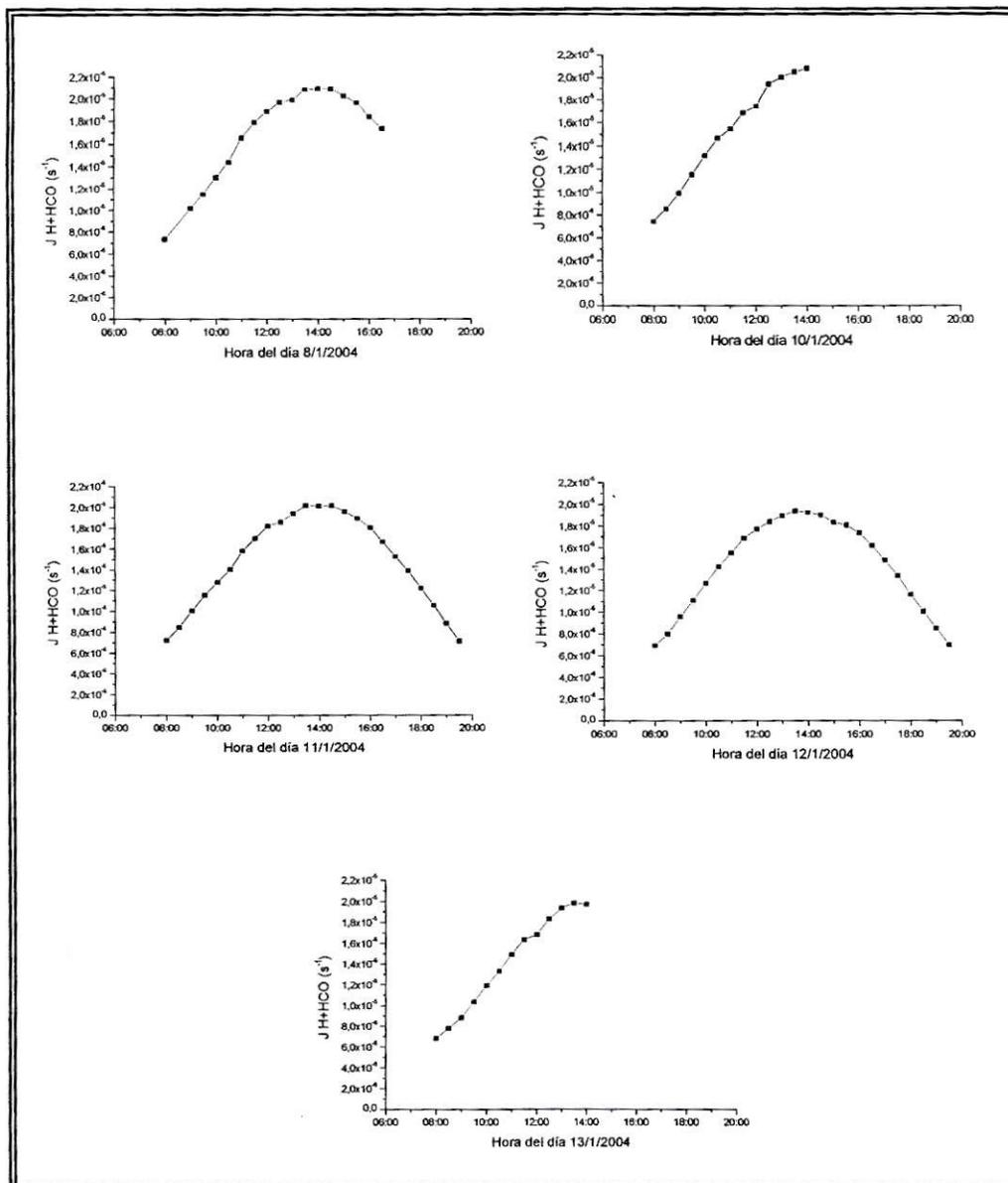


Figura C-4: Perfiles de constante de fotólisis de HCHO Segunda Campaña

c)  $\text{NO}_2$ .

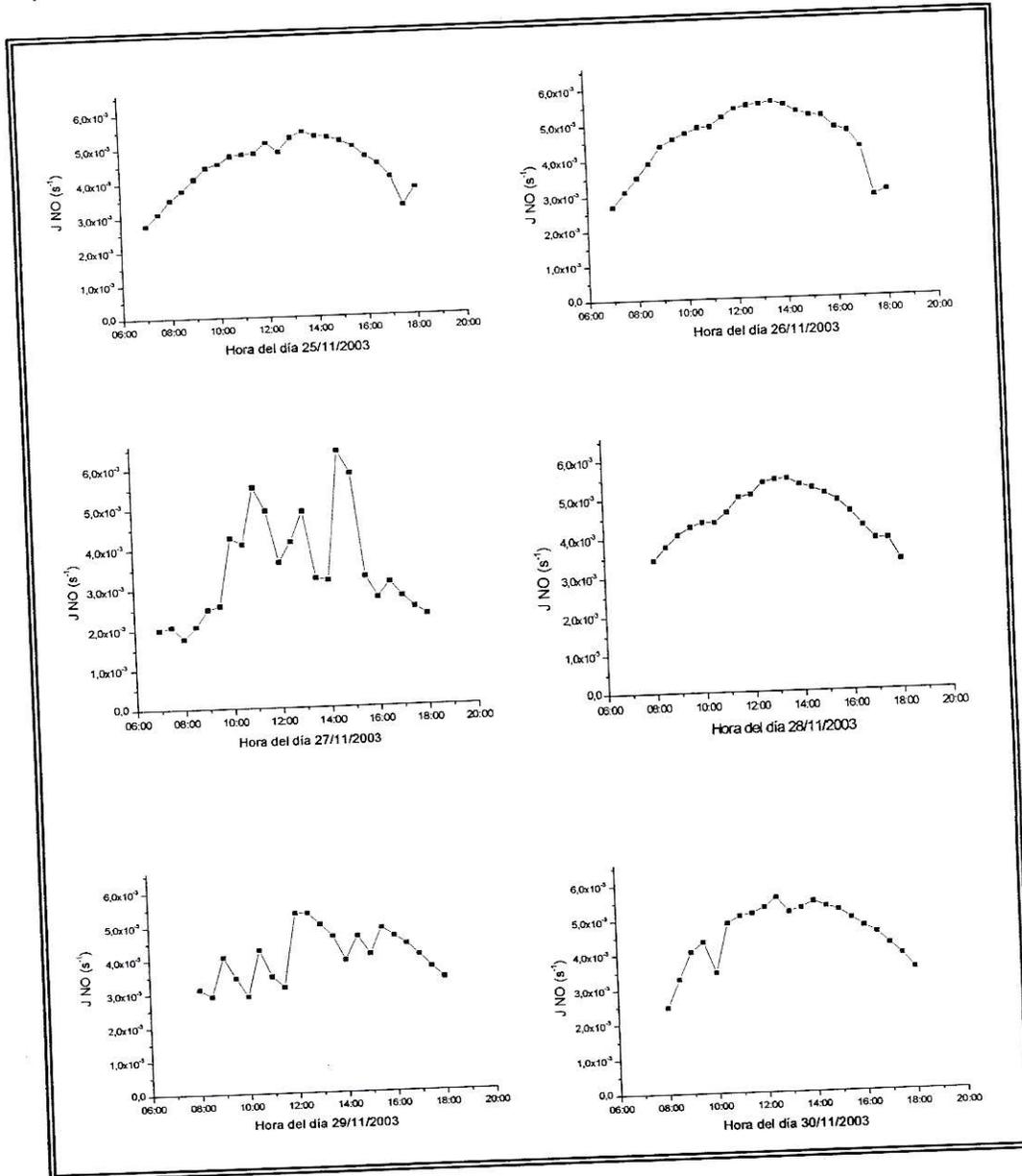


Figura C-5.: Perfiles de constante de fotólisis de  $\text{NO}_2$  Primera Campaña

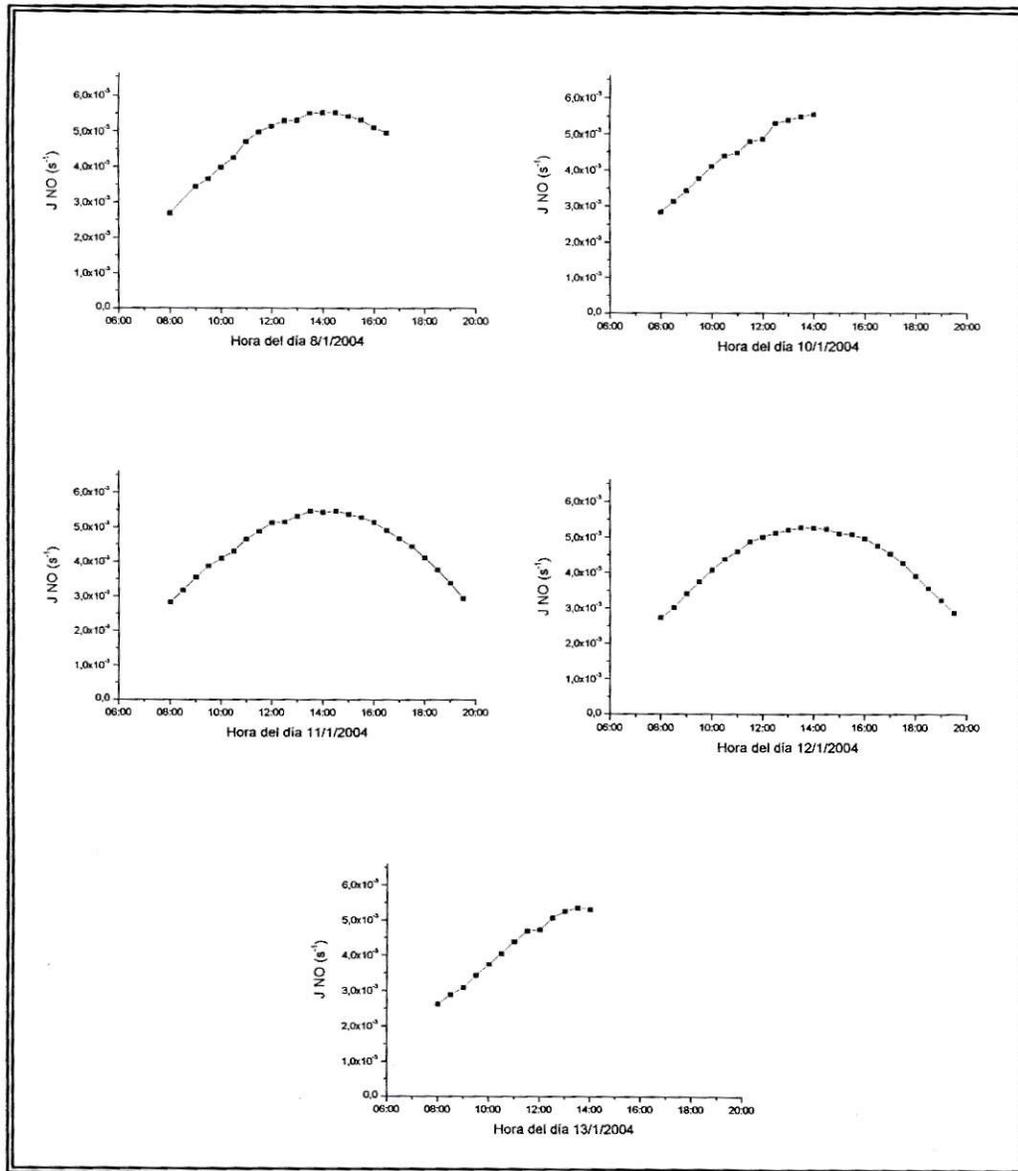


Figura C-6: Perfiles de constante de fotólisis de  $NO_2$  Segunda Campaña

d) HONO.

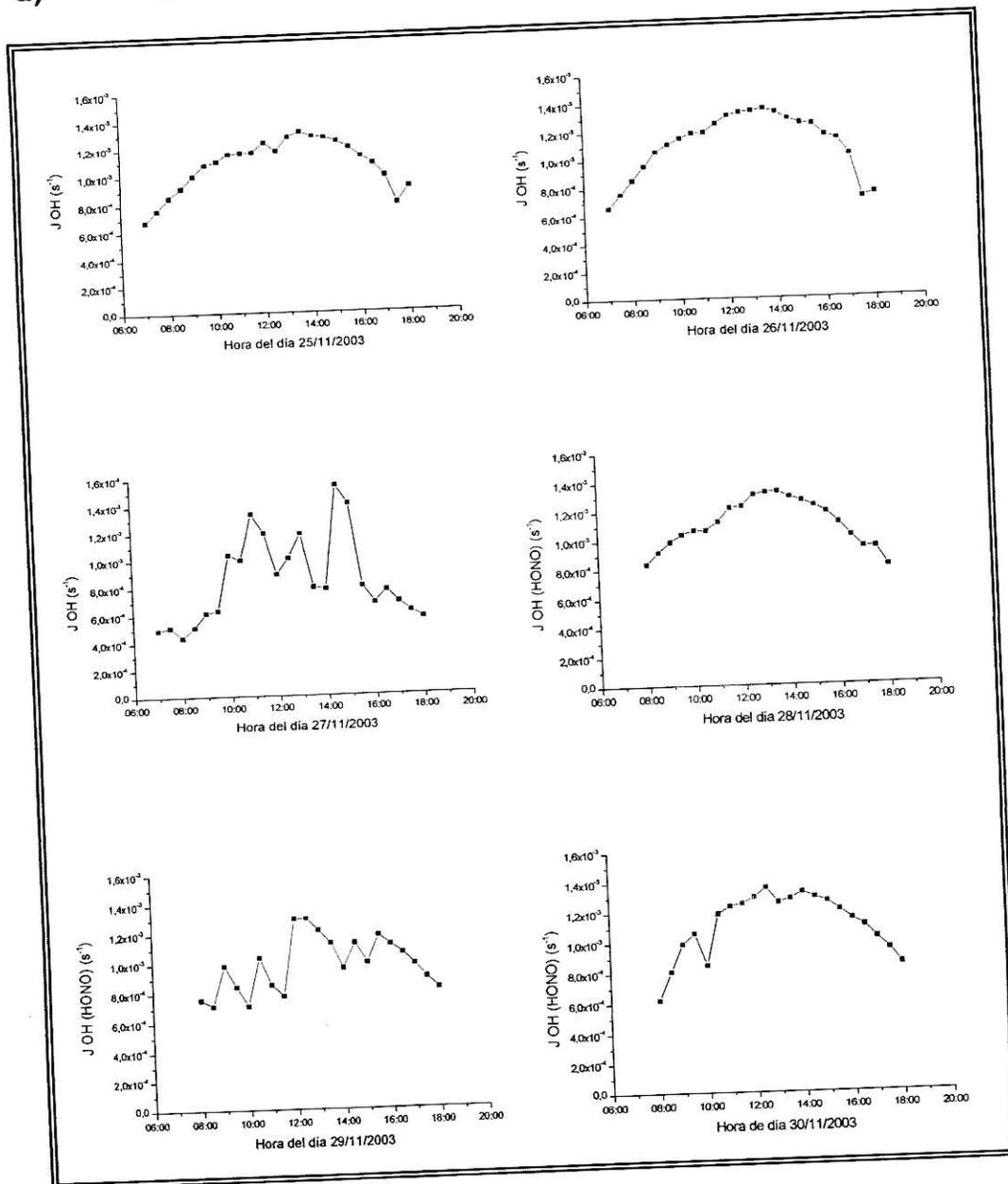


Figura C-7: Perfiles de constante de fotólisis de HONO Primera Campaña

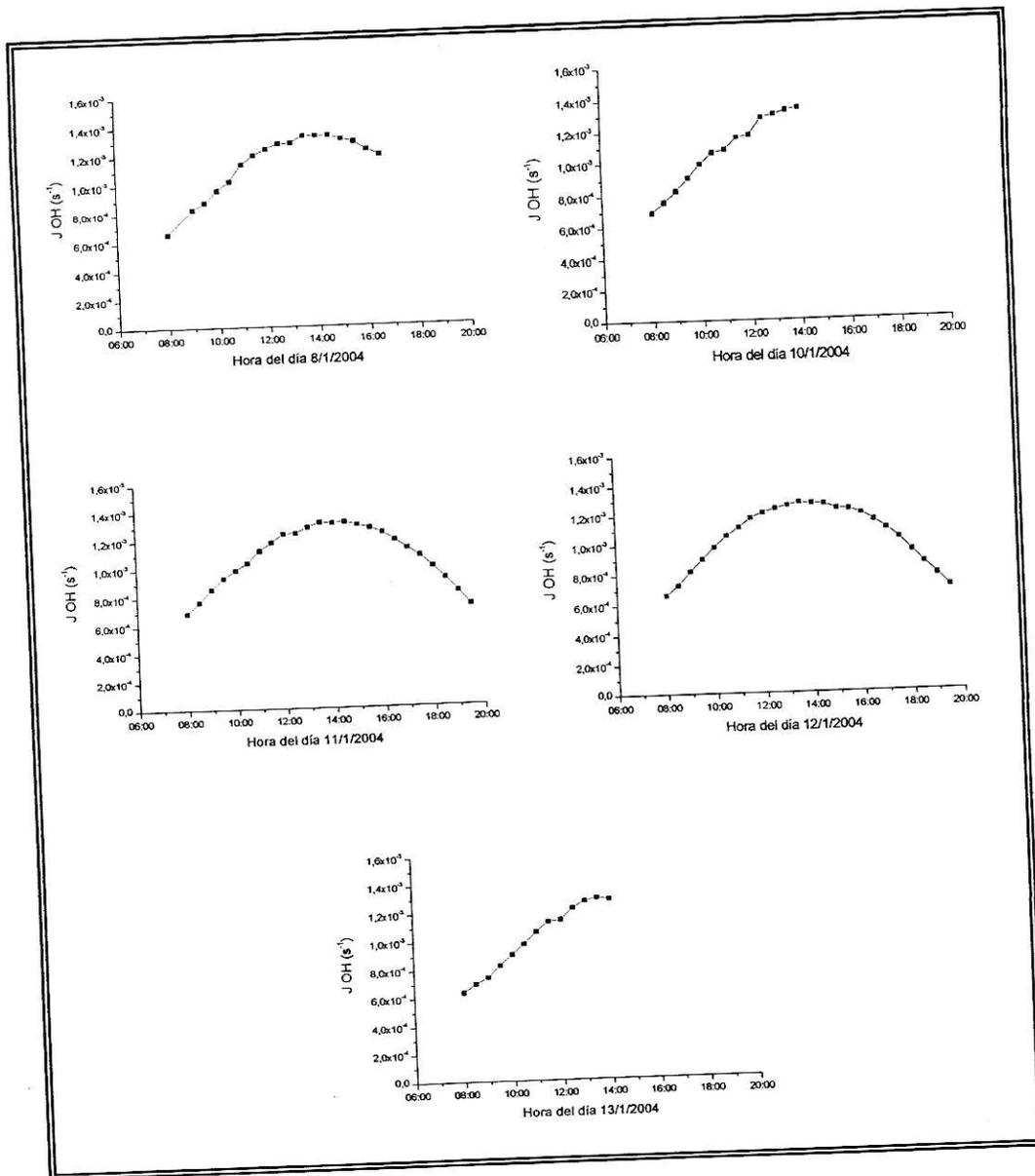


Figura C-8: Perfiles de constante de fotólisis de HONO Segunda Campaña

## ANEXO D: Perfiles superpuestos de la producción de radicales HO·

En las siguientes figuras se presenta los perfiles superpuestos de la producción de radicales HO· para los días en que las generaciones de O<sub>3</sub>, HCHO, PAN, NO<sub>2</sub> y HONO estaban presentes.

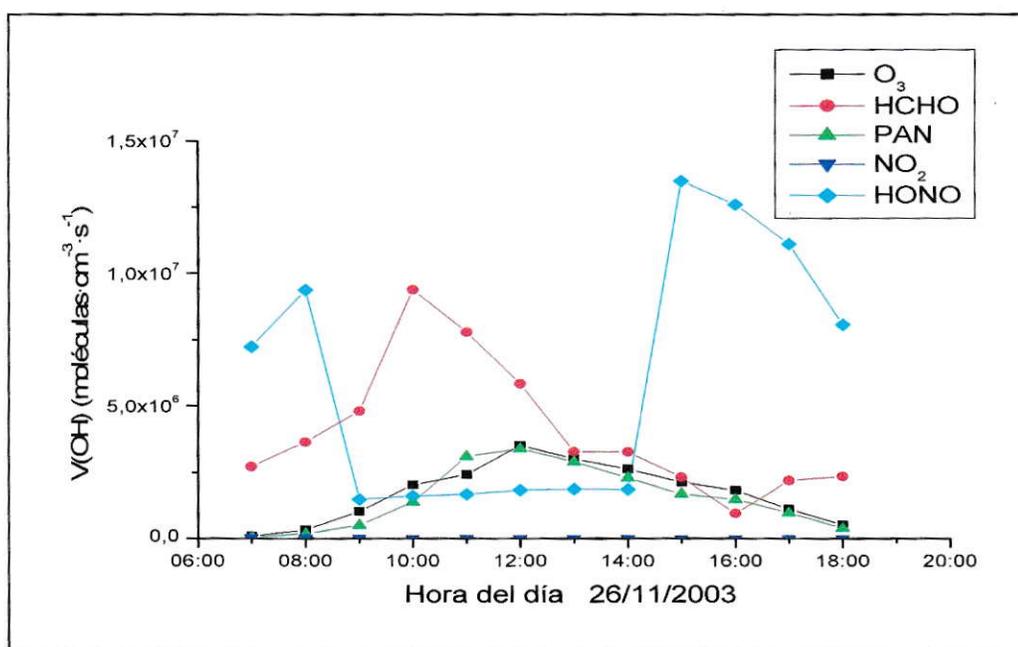


Figura D-1: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 26 de Noviembre del 2003.

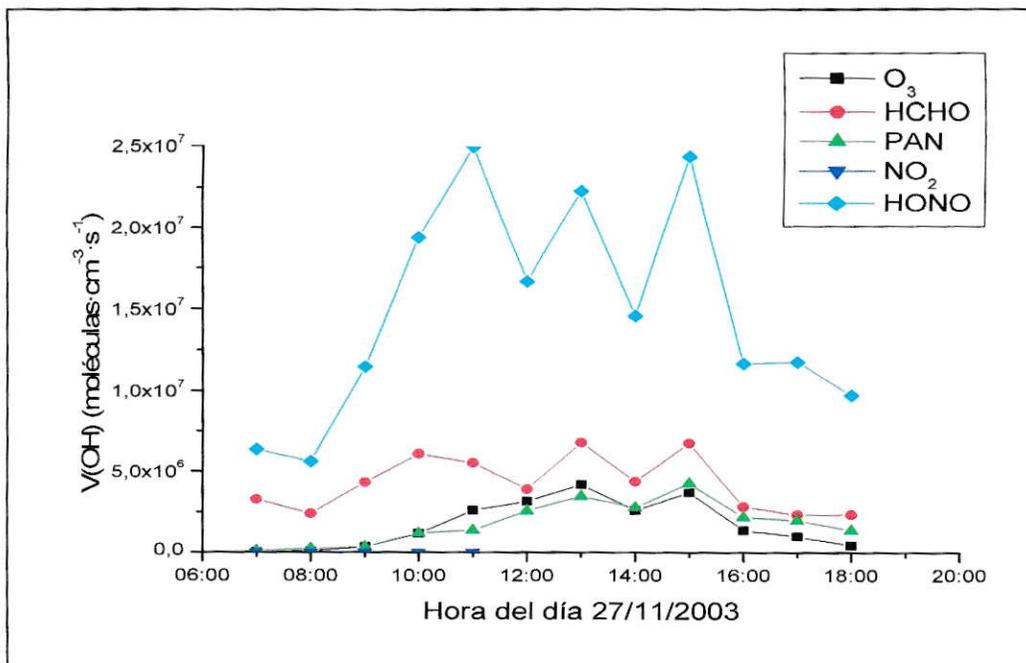


Figura D-2: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 27 de Noviembre del 2003.

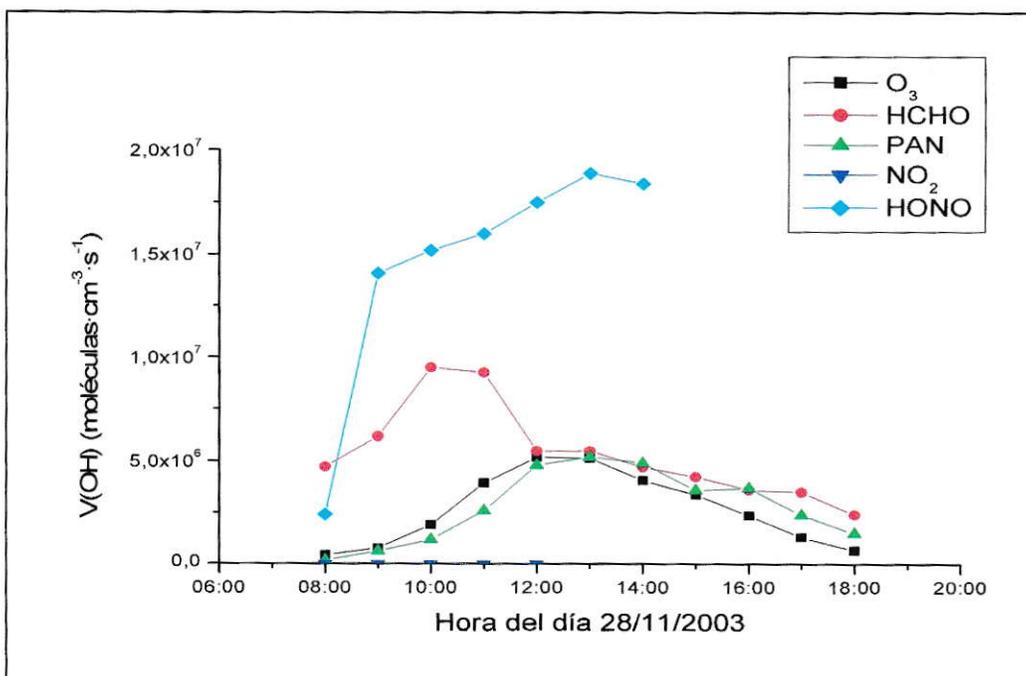


Figura D-3: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 28 de Noviembre del 2003.

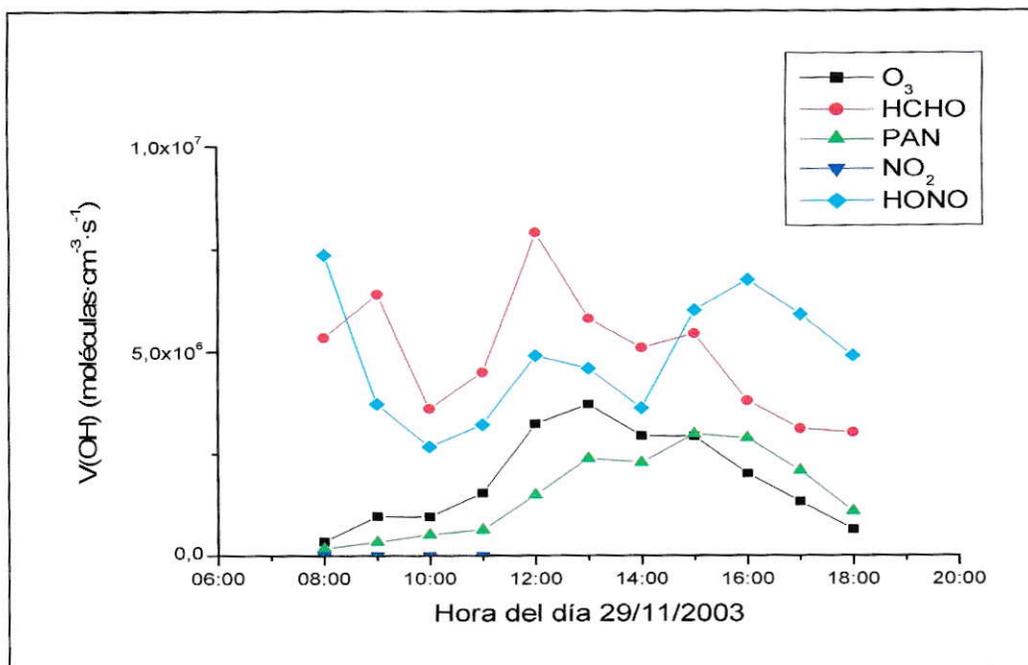


Figura D-4: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 29 de Noviembre del 2003.

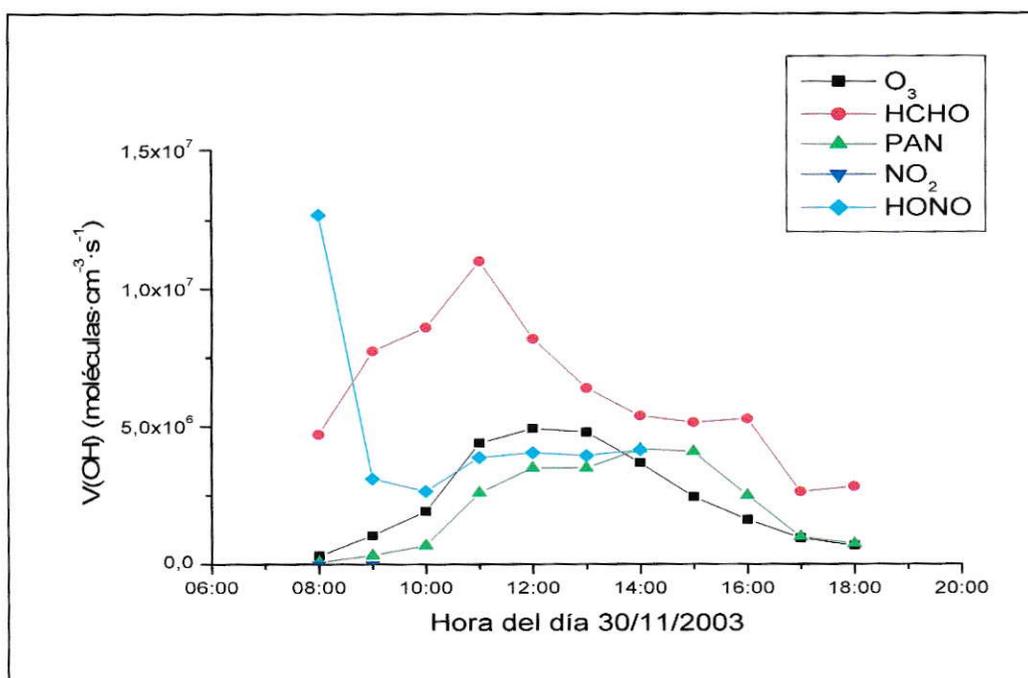


Figura D-5: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 30 de Noviembre del 2003.

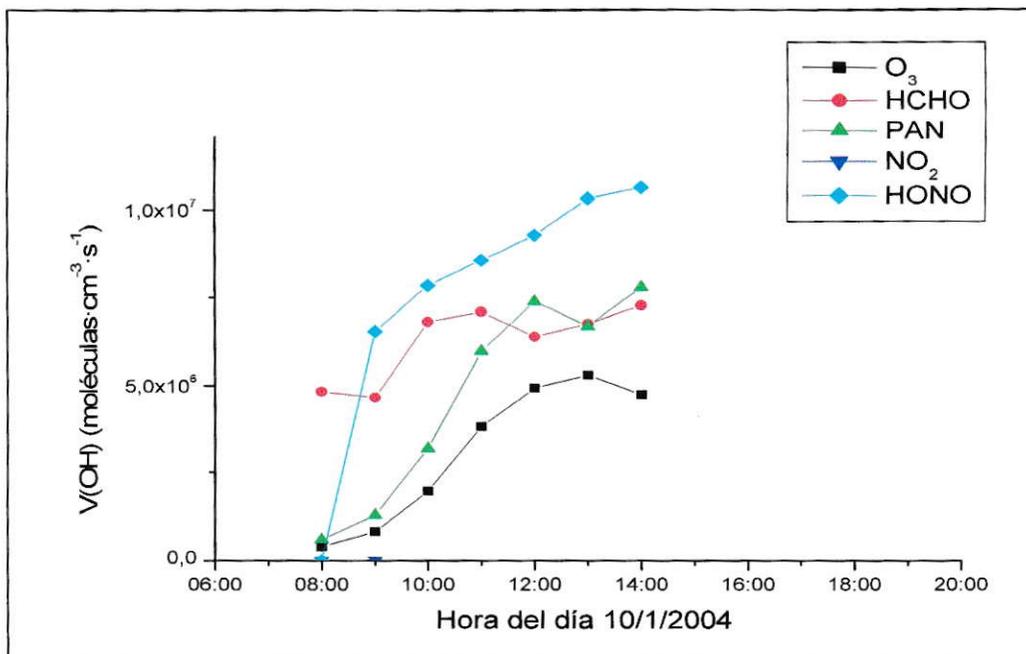


Figura D-6: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 10 de Enero del 2004.

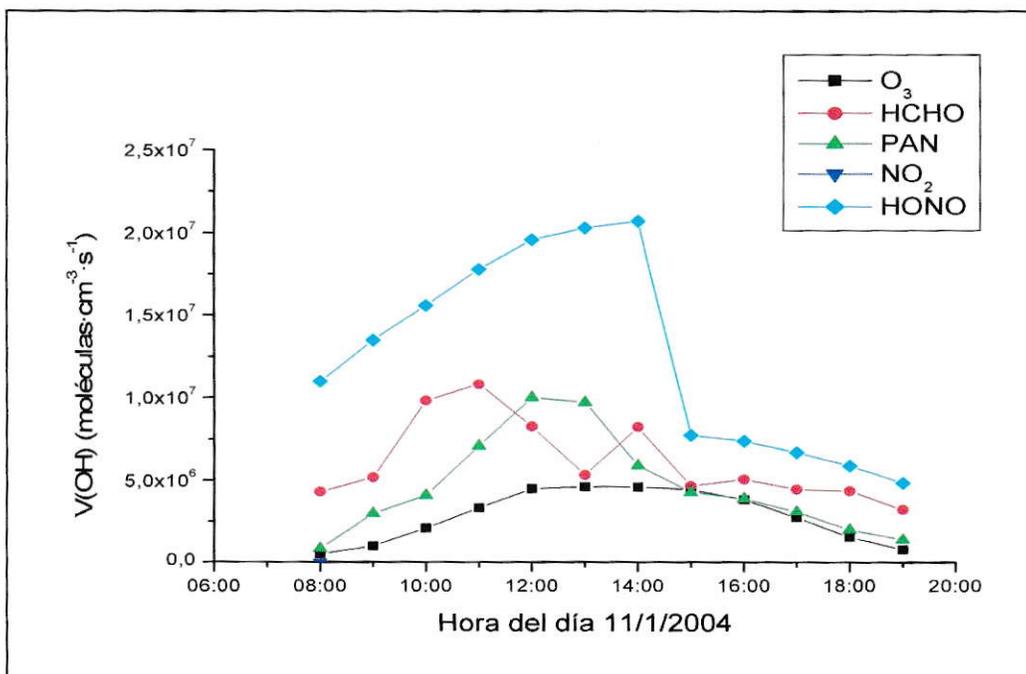


Figura D-7: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 11 de Enero del 2004.

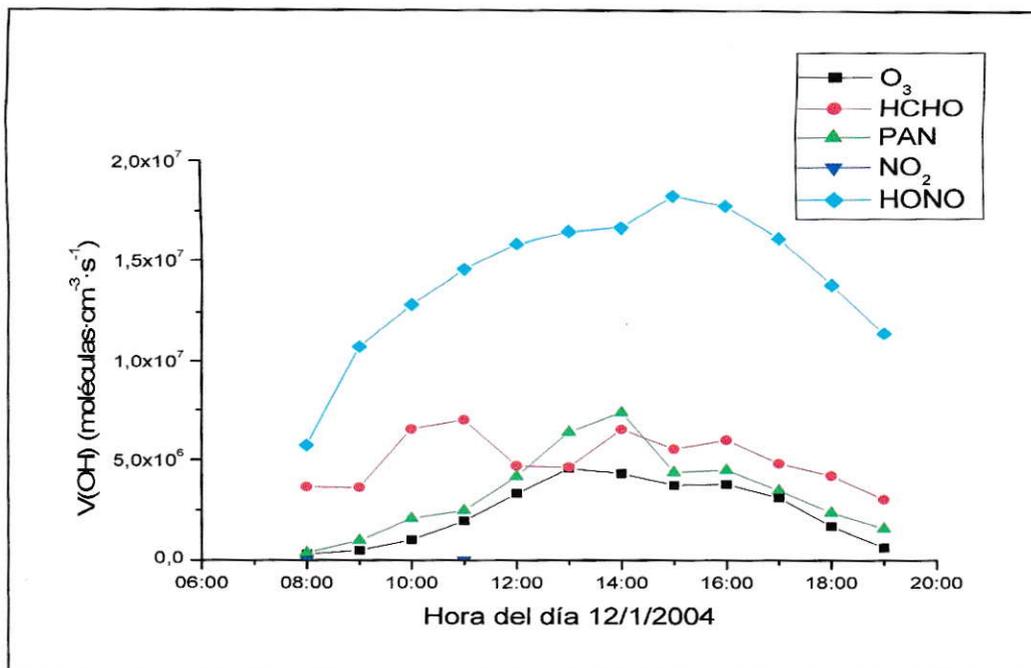


Figura D-8: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 12 de Enero del 2004.

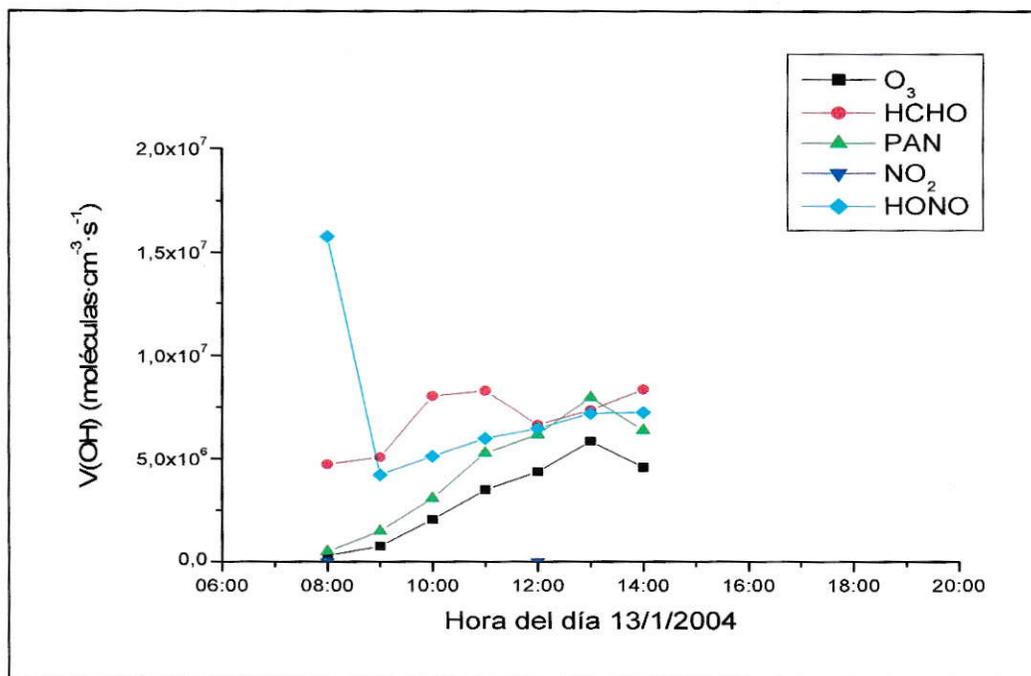


Figura D-9: Perfil superpuesto de producción de radicales HO· día 13 de Enero del 2004.