

UCH-FC
Q. Ambiental
M 971
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

“GASES DE EFECTO INVERNADERO EN ÁREAS URBANAS. SANTIAGO DE
CHILE, UN CASO DE ESTUDIO”

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

Químico Ambiental

Jonás Matías Muñoz Cordero

Director de Seminario de Título: Dr. Pedro Oyola
Profesor Patrocinante: Dr. Manuel Leiva

2015
Santiago – Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

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

JONÁS MATÍAS MUÑOZ CORDERO

“GASES DE EFECTO INVERNADERO EN ÁREAS URBANAS. SANTIAGO DE CHILE, UN CASO DE ESTUDIO”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Dr. Pedro Oyola

Director Seminario de Título

Dr. Manuel Leiva

Profesor Patrocinante

Dr. Ernesto Gramsch

Presidente

Dra. María M. Prendez

Corrector

Pedro Oyola
Manuel Leiva
Ernesto Gramsch
María M. Prendez

Santiago de Chile, 2015

BIOGRAFIA



Jonás Matías Muñoz Cordero, nació en Santiago de Chile, el 24 de febrero de 1991, segundo hijo del matrimonio de Jacqueline Cordero y Juan Muñoz.

Su vida académica se ha desarrollado sin problemas y de forma continua, cursando su enseñanza básica y media en el Colegio Rafael Sanhueza Lizardi y posteriormente, en el año 2010 ingresó a la carrera de Química Ambiental en la Universidad de Chile.

Durante su permanencia en la Universidad de Chile ha confirmado su gusto por las ciencias, la investigación y el medio ambiente; pero no todo ha sido estudio, en este periodo universitario mostro un interés por el deporte, principalmente la natación y en formar lazos de amistad.

AGRADECIMIENTOS

- Centro Premio Nobel Mario Molina Chile por la oportunidad de realizar este trabajo y a todo su equipo por el apoyo entregado.
- Dr. Pedro Oyola, director del CMMCh, darle las gracias por sus consejos y apoyo durante este proceso.
- Al laboratorio de Química Atmosférica de la facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.
- Dr. Manuel Leiva, Universidad de Chile, por su apoyo como profesor Patrocinante.
- Dr. Richard Toro, Universidad de Chile, por sus consejos como profesor.
- Ministerio de Medio Ambiente.
- Municipalidad de Providencia.
- Clínica Indisa.
- Edificio Comunidad 5° Sector
- Compañeros y amigos de la Universidad.
- Familia.

LISTA DE ABREVIATURAS

CH₄: Metano.

CNUMAD: Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y Desarrollo.

CO: Monóxido de carbono.

CO₂: Dióxido de carbono.

CO₂-eq: Dióxido de carbono equivalente.

COV: Compuestos orgánicos volátiles.

DOAS-IR: Diferencial de espectroscopia IR de absorción óptica.

DOAS-UV: Diferencial de espectroscopia UV de absorción óptica.

EPA: Agencia de protección ambiental.

GEI: Gases de efecto invernadero.

HFCs: Hidrofluorocarbonos.

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change: Grupo intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático.

N₂O: Óxido nitroso.

O₃: Ozono.

OMM: Organización Meteorológica Mundial.

PCG: Potencial de calentamiento global.

PNUMA: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.

PFCs: Perfluorocarbonos.

Red MACAM-2: Red de Monitoreo de calidad del aire para la Región Metropolitana de Santiago.

SF₆: Hexafluoruro de azufre.

VAG: Programa de Vigilancia Atmosférica Global.

RESUMEN

Santiago es el principal centro urbano, económico e industrial de Chile, donde existe un foco de contaminación atmosférica. En Chile, se han realizado numerosos estudios de la calidad del aire de Santiago, pero según nuestro conocimiento, hasta la fecha no hay estudios documentados sobre mediciones de concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la ciudad.

En este trabajo se midió concentraciones de GEI en la comuna de Providencia entre diciembre del 2014 y marzo del 2015, utilizando el equipo de monitoreo DOAS-IR el cual mide CO_2 , CH_4 y N_2O de manera simultánea y continua. Adicionalmente se midió O_3 y NO_2 mediante el equipo DOAS-UV.

De acuerdo a los valores registrados tanto el CO_2 como el CH_4 poseen una variabilidad diaria definida que se relaciona con fuentes de emisión del sector como: el tránsito vehicular, obteniendo concentraciones diarias promedio de 528 ± 21 ppm y 2242 ± 72 ppb para el CO_2 y CH_4 respectivamente.

Las concentraciones de N_2O no presentaron un patrón definido durante el periodo monitoreado debido a que no hay fuentes de emisión de este gas en Providencia. Se obtuvo concentraciones promedio diarias de 197 ± 138 ppb para este gas.

Se espera que las concentraciones ambientales de los diferentes GEI estudiados varíen dentro el Gran Santiago, debido a diferencias locales en las fuentes emisoras (humedales, vertederos, industrias, entre otros), pero de acuerdo a la relación existente entre las concentraciones promedio de O_3 registradas por el DOAS-UV y el

promedio entre las diferentes estaciones de monitoreo pertenecientes a la red-MACAM es posible establecer ciertas aproximaciones de los niveles de GEI en la zona de estudio debido a la técnica de medición. Esto, sumado a que las concentraciones medidas de CO₂ y CH₄ son aproximadamente un 22% superior a la zona de fondo, permite concluir que está zona urbana afecta directamente al calentamiento Regional por sus diversas fuentes de emisión, que en su mayoría se relacionan al comportamiento de la población.

ABSTRACT

Santiago is the main urban, economic and industrial center of Chile, where there is a source of air pollution. In Chile, there have been numerous studies of air quality in Santiago, but to our knowledge, to date no are documented studies on measurements of concentration of greenhouse gases (GHG) in the city.

In Providencia were measured concentrations of GHG during December 2014 to March 2015 by the monitoring team IR-DOAS, which measures CO₂, CH₄ and N₂O simultaneously and continuously, also measured, O₃ and NO₂ by the UV-DOAS team. According to the registered the CO₂ and CH₄ have a daily variability, values defined which relates to emission sources in the sector as vehicular traffic, obtaining average daily concentrations of 528 ± 21 ppm and 2242 ± 72 ppb for CO₂ and CH₄ respectively. N₂O concentrations do not present a defined pattern during the monitoring time, because no emission sources of this gas in Providencia, daily average concentrations of 197 ± 138 ppb.

Ambient concentrations of the different GHG studied not be the same throughout the Gran Santiago, due to different local sources such as: wetlands, landfills, industries, etc. But according to the relationship between the average concentrations of O₃ recorded by the UV-DOAS and the existing average among different monitoring stations within the red-MACAM, can be establish an approximation of the levels of GHG for the study area, together with the measures of CO₂ and CH₄ concentrations are approximately 22% higher than the background area, it is concluded that this urban area directly affects the regional warming, by its various sources of emissions, which in its most are related to the human behavior.

INDICE DE CONTENIDOS

| | |
|--|-----------|
| I INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1 Antecedentes Generales | 1 |
| 1.1 Gases de Efecto Invernadero..... | 1 |
| 1.1.1 Principales gases de efecto invernadero (GEI) | 4 |
| 1.1.1.1 Dióxido de carbono (CO ₂)..... | 4 |
| 1.1.1.2 Metano (CH ₄)..... | 5 |
| 1.1.1.3 Óxido nitroso (N ₂ O)..... | 5 |
| 1.1.1.4 Hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbono (PFCs) y hexafluoruro de azufre (SF ₆)..... | 6 |
| 1.1.2 Otros compuestos químicos causantes del efecto invernadero..... | 7 |
| 1.2 Calentamiento Global | 8 |
| 1.3 Cambio Climático..... | 10 |
| 1.3.1 Respuesta del mundo (GEO-3)..... | 11 |
| 1.3.1.1 Chile frente al cambio climático..... | 12 |
| 1.4 Antecedentes bibliográficos | 14 |
| 1.4.1 Línea base global. | 14 |
| 1.4.2 Zona urbana | 16 |
| 1.4.2.1 Zonas urbanas de Chile..... | 17 |
| 1.5 Propuesta de Investigación..... | 19 |
| 1.5.1 Hipótesis..... | 19 |
| 1.5.2 Objetivo General..... | 19 |
| 1.5.3 Objetivos Específicos..... | 19 |
| II MATERIALES Y MÉTODOS | 20 |
| 2.1 Descripción de la zona de estudio..... | 20 |
| 2.2 Metodología de monitoreo | 21 |
| 2.2.1 Descripción del instrumento DOAS..... | 21 |
| 2.2.2 Calibración del equipo DOAS | 25 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.3 Instalación | 26 |
| 2.2.4 Comunicación | 27 |
| 2.3 Estrategia de monitoreo | 27 |
| 2.4 Análisis estadístico de datos | 30 |
| III RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 32 |
| 3.1 Monitoreo de Gases Efecto Invernadero | 32 |
| 3.1.1 Concentraciones de GEI | 34 |
| 3.1.2 Variación temporal de las concentraciones de GEI | 36 |
| 3.1.2.1 Variación temporal de Dióxido de Carbono | 36 |
| 3.1.2.2 Variación temporal de Metano | 39 |
| 3.1.2.3 Variación temporal de Óxido Nitroso | 42 |
| 3.2 Condiciones meteorológicas..... | 45 |
| 3.2.1 Temperatura | 45 |
| 3.2.2 Vientos..... | 49 |
| 3.3 Fuentes de emisión..... | 51 |
| 3.3.1 Fuentes de emisión de CO ₂ | 51 |
| 3.3.2 Fuentes de emisión de CH ₄ | 53 |
| 3.3.3 Fuentes de emisión de N ₂ O..... | 53 |
| 3.3.4 Tránsito vehicular | 54 |
| 3.4 Comparación de las concentraciones obtenidas..... | 55 |
| 3.4.1 Comparación con línea base..... | 55 |
| 3.4.2 Comparación de los resultados obtenidos con diversos estudios internacionales..... | 58 |
| 3.5 Otros compuestos químicos causantes del efecto invernadero..... | 65 |
| 3.5.1 Ozono | 65 |
| 3.5.2 Carbono negro..... | 69 |
| 3.6 Representatividad de los datos..... | 71 |
| 3.7 Proyección de las concentraciones de CO ₂ | 73 |
| IV CONCLUSIONES | 77 |
| V BIBLIOGRAFÍA | 80 |

| | |
|--|-----------|
| ANEXO I (Espectroscopia) | 84 |
| 1 Antecedentes generales | 84 |
| 2 Efecto Invernadero | 86 |
| 3 Descripción del equipo de monitoreo | 89 |
| ANEXO II (Espectros de absorción) | 94 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estructura molecular del dióxido de carbono..... | 4 |
| Figura 2: Estructura molecular del metano..... | 5 |
| Figura 3: Óxido nitroso, representación molecular..... | 6 |
| Figura 4: a) Variación de la temperatura promedio global en °C desde 1850 hasta la actualidad. b) Variación del CO ₂ en ppm, CH ₄ y N ₂ O en ppb desde 1850 hasta la actualidad. Imagen extraída y modificada de IPCC report 2013 (IPCC–Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2013: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II. 2013). | 9 |
| Figura 5: Concentraciones históricas de CO ₂ en ppm y CH ₄ en ppb de diferentes estaciones de monitoreo del Programa de Vigilancia Atmosférica Global (VAG) correspondientes al paralelo 33 S y meridiano 70 O. a) Concentraciones de CO ₂ desde el año 2000, correspondiente al meridiano 70 O. b) Concentraciones de CH ₄ desde el año 1980, correspondiente al meridiano 70 O. c) Concentraciones de CO ₂ desde el año 2000, correspondiente al paralelo 30 S. d) Concentraciones de CH ₄ desde el año 1980, correspondiente al paralelo 30 S..... | 15 |
| Figura 6: Fotografías del equipo DOAS extraídas la página web del fabricante (www.opsis.se). a) Receptor DOAS, b) Emisor DOAS, c) Analizador DOAS. ... | 23 |
| Figura 7: Espectro de la radiación solar. La línea continua, la sección sombreada y la línea punteada corresponden a los espectros solares a alta atmósfera, al nivel del mar y comparación a un cuerpo negro respectivamente. El sector destacado entre los 200 y 500nm y luego entre los 1200nm a 1600nm se puede encontrar | |

el espectro de emisión de la lámpara de xenón. Espectro referencia extraído y modificado de <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>..... 24

Figura 8: Esquema del equipo de calibración DOAS. a) Fuente emisora de luz de xenón; b) Ruta de monitoreo; c) Receptor; d) Fibra óptica; e) Celda de calibración; f) Analizador DOAS; g) Monitor; h) Cilindro de Gas. Elaboración propia..... 25

Figura 9: Fotografía del receptor DOAS ya instalado. a) Receptor DOAS; b) Base de cemento; c) Base ajustable DOAS; d) Tornillos de fijación; e) Fibra óptica..... 26

Figura 10: Mapa de la ubicación de los emisores y receptores DOAS. a) Clínica Indica, ubicada en Avda. Santa María 1810, Providencia donde se ubican los receptores DOAS; b) centro Médico de la Clínica Indisa en Los Españoles 1855, Providencia, donde se instaló el emisor IR; c) Edificio Comunidad 5° Sector: Av. Nueva Providencia con Av. Carlos Antúnez, Providencia donde se ubica el emisor UV. El tramo a) – b) corresponde al equipo DOAS IR mientras que el tramo a) – c) corresponde al DOAS UV, las imágenes e) y f) son de los emisores IR y UV respectivamente mientras que d) son los receptores DOAS. 29

Figura 11: Series de tiempo de luz porcentual recibida en DOAS-IR para los GEI. a) Luz porcentual recibida horaria para CO_2 b) Luz porcentual recibida horaria para CH_4 c) Luz porcentual recibida horaria para N_2O 33

Figura 12: Series de tiempo para los gases de efecto invernado a) CO_2 , b) CH_4 , c) N_2O obtenidos durante el tiempo de monitoreo..... 35

Figura 13: Variabilidad temporal de las concentraciones de CO_2 en ppm, a) gráfico promedio de las concentraciones diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersion de las concentraciones, la linea contunia representa

el promedio diario. b) perfil horario promedio con su respectiva desviacion estandar en las concentraciones. 38

Figura 14: Variabilidad temporal de las concentraciones de CH₄ en ppb, a) gráfico promedio de las concentraciones diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersion de las concentraciones, la linea contunia representa el promedio diario. b) perfil horario promedio con su respectiva desviacion estandar en las concentraciones. 41

Figura 15: Variabilidad temporal de las concentraciones de N₂O en ppb, a) gráfico promedio de las concentraciones diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersion de las concentraciones, la linea contunia representa el promedio diario. b) perfil horario promedio con su respectiva desviacion estandar en las concentraciones. 44

Figura 16: Variación de la temperatura ambiental registrada durante el tiempo de monitoreo. a) Promedio mensual de la temperatura en °C donde las barras representan la variabilidad de los datos, b) Perfil promedio horario de la temperatura en °C durante el tiempo de monitoreo. 46

Figura 17: Relación entre las concentraciones de GEI medidas y la temperatura ambiental con sus respectivas ecuaciones de la recta. a) Concentración de CO₂ (ppm) y temperatura b) concentración de CH₄ (ppb) y temperatura, c) Relación de la concentración de N₂O (ppb) y temperatura. 48

Figura 18: Rosa de vientos creadas a partir de los datos de la estación Las Condes perteneciente a la Red MACAM 2. a) Rosa de viento para los diferentes meses de monitoreo, b) Rosa de viento promedio correspondiente a los periodos de día y c) Rosa de viento promedio correspondiente a los periodos de noche. ... 50

| | |
|--|----|
| Figura 19: Polarplot de los diferentes GEI medidos en dos periodos de tiempo, durante el día y durante la noche. a) Polarplot de CO ₂ durante el día b) Polarplot de CO ₂ durante la noche, c) Polarplot de CH ₄ durante el día, d) Polarplot de CH ₄ durante la noche, e) Polarplot de N ₂ O durante el día, f) Polarplot de N ₂ O durante la noche..... | 52 |
| Figura 20: Flujos vehiculares en horarios estratégicos realizados en la comuna de Providencia, en los ejes Pedro de Valdivia y Santa María. | 55 |
| Figura 21: Comparación de series de tiempo de GEI medidos en la estación el Tololo y Cape Grim con los medidos en Providencia. De arriba-abajo, dióxido de carbono, óxido nitroso y metano..... | 57 |
| Figura 22: Variabilidad temporal de las concentraciones de O ₃ en ppb, a) serie de tiempo para el tiempo de monitoreo, b) gráfico de las concentraciones promedio diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersión de las concentraciones, la línea continua representa el promedio diario, c) perfil horario promedio con su respectiva desviación estándar en las concentraciones. | 68 |
| Figura 23: Relación entre las concentraciones de O ₃ medidas con el DOAS-UV y la temperatura ambiental..... | 69 |
| Figura 24: Variabilidad temporal de las concentraciones de BC en ug/m ³ , a) serie de tiempo para el tiempo de monitoreo, b) perfil horario promedio con su respectiva desviación estándar en las concentraciones. | 70 |
| Figura 25: a) Series de tiempo de ozono promedio medido por las estaciones de monitoreo de la Red-Macam 2 y las concentraciones de ozono registradas por el equipo DOAS-UV de diciembre del 2014 a mayo del 2015. b) Relación entre las concentraciones de ozono registradas por el equipo DOAS-UV y las concentraciones promedios de ozono medido por las estaciones de monitoreo | |

| | |
|---|----|
| de la Red MACAM-2 con su respectiva ecuación de la recta, teniendo un $R^2=0,81$. | 72 |
| Figura 26: a) Perfil promedio horario de NO_2 en ppb desde diciembre del 2014 a mayo del 2015. b) Relación entre la concentración promedio horaria de cada mes para CO_2 y NO_2 durante el periodo de diciembre 2014 a mayo del 2015, cuya ecuación de la recta es: $\text{CO}_2 = 2,1 * [\text{NO}_2] + 491$, con un $R^2=0,66$. | 74 |
| Figura 27: a) serie de tiempo de CO_2 proyectada a partir de la relación $\text{CO}_2\text{-NO}_2$. b) Perfiles horarios promedio proyectados de CO_2 para los meses entre marzo y junio de 2015 a partir de las concentraciones de NO_2 . | 76 |
| Figura 28: Espectro electromagnético. | 85 |
| Figura 29: Espectro de radiación solar y su variación al interactuar en diferentes medios. | 86 |
| Figura 30: Dióxido de carbono, estructura molecular y sus vibraciones moleculares. | 88 |
| Figura 31: Esquema de la estructura química del metano. | 89 |
| Figura 32: Esquema del analizador del DOAS-IR. Imagen extraída de la página del fabricante (Opsis). | 92 |
| Figura 33: Esquema del analizador del DOAS-IR. Imagen extraída de la página del fabricante (Opsis). | 93 |
| Figura 34: Espectro de absorción en el infrarrojo para el CO_2 . | 94 |
| Figura 35: Espectro de absorción en el infrarrojo para el CH_4 . | 95 |
| Figura 36: Espectro de absorción en el infrarrojo para el N_2O . | 96 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Principales características de los GEI regulados por el Protocolo de Kioto y sus concentraciones promedio globales..... | 2 |
| Tabla 2: Resumen de hitos históricos sobre el cambio climático (elaboración propia). | 13 |
| Tabla 3: Resumen de las concentraciones registradas durante los 2 periodos de monitoreo para los GEI medidos. El CO ₂ se encuentra en ppm, y el CH ₄ y N ₂ O en ppb. | 35 |
| Tabla 4: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de CO ₂ en diferentes periodos de tiempo con una representatividad del 000,1..... | 37 |
| Tabla 5: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de CH ₄ en diferentes periodos de tiempo con una representatividad del 000,1..... | 40 |
| Tabla 6: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de N ₂ O en diferentes periodos de tiempo con una representatividad del 000,1..... | 43 |
| Tabla 7: Tukey para el N ₂ O en sus concentraciones mensuales p<0,05. | 43 |
| Tabla 8: Resultados obtenidos de la correlación de Pearson entre la temperatura ambiental y las concentraciones de los GEI medidos..... | 47 |
| Tabla 9: Concentraciones máximas, mínimas y promedio de los GEI medidos en Providencia mediante el equipo DOAS-IR..... | 60 |
| Tabla 10: Recopilación de estudios donde se han realizado mediciones de CO ₂ en diferentes ciudades del mundo..... | 61 |
| Tabla 11: Recopilación de estudios donde se han realizado mediciones de CH ₄ en diferentes ciudades del mundo..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Tabla 12: Recopilación de estudios donde se han realizado mediciones de N_2O en diferentes ciudades del mundo..... | 65 |
| Tabla 13: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de O_3 en diferentes periodos de tiempo..... | 67 |
| Tabla 14: Tukey para el O_3 en sus concentraciones mensuales..... | 67 |

I INTRODUCCIÓN

1 Antecedentes Generales.

1.1 Gases de Efecto Invernadero.

Los gases de efecto invernadero (GEI) son moléculas presentes en la atmósfera las cuales absorben y emiten energía infrarroja, siendo los principales causantes del efecto invernadero en la Tierra. Sus fuentes de emisión pueden ser tanto naturales como antropogénicas (Thomas et al., 2013). En el anexo I se explica la espectroscopia relacionada a los GEI en la atmósfera terrestre.

Los principales GEI son: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluoruro de azufre (SF_6) debido a su abundancia, persistencia en la atmósfera y al potencial de calentamiento global (PCG). Mundialmente las concentraciones ambientales están reguladas por el Protocolo de Kioto (Iwata et al., 2014), acuerdo firmado voluntariamente por diferentes países, más adelante se presentará el desarrollo cronológico relacionado a los GEI en el mundo.

En la Tabla 1 se resumen las principales características de estos GEI además de su concentración promedio global en la era pre-industrial y en la era actual donde se visualiza un alza en las concentraciones debido al aumento de las fuentes antropogénicas.

Tabla 1: Principales características de los GEI regulados por el Protocolo de Kioto y sus concentraciones promedio globales.

| Gas | Tiempo de vida (años)** | PCG** | Concentración | | Fuentes de emisión** |
|------------------|-------------------------|-----------|----------------|----------------|--|
| | | | Preindustrial* | Actual (2013)* | |
| CO ₂ | Variable | 1 | 280 ppm | 396 ppm | Combustibles fósiles, producción de cemento, cambios en el uso del suelo |
| CH ₄ | 12 | 21 | 715ppb | 1824ppb | Explotación de combustibles fósiles, cultivo de arrozales, vertederos (gestión de residuos), cría de ganado. |
| N ₂ O | 114 | 310 | 270ppb | 325,9 ppb | Fertilizantes sintéticos a base de nitrógeno, procesos de combustión industriales. |
| HFCs | 1-270 | 140-11700 | 0 | 14ppb(98) | Refrigerante, solventes, retardantes de fuego, propulsor de aerosol |
| PFCs | 800-50000 | 6500-9200 | 0 | 80ppb(98) | Industria del aluminio, manufactura de semiconductores, |
| SF ₆ | 3200 | 23900 | 0 | 4,2ppb(98) | Proceso del magnesio y manufactura de semiconductores, gas detector de fugas, transmisión eléctrica. |

*World Meteorological Organization: Greenhouse gas bulletin, The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observation trough 2013, September 2014.

**<http://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>.

El potencial de calentamiento global (PCG) (Ecuación 1) nos indica cuanto contribuye cada GEI al calentamiento global en base a un gas de referencia; se utiliza el dióxido de carbono por ser el GEI con mayor concentración en la atmósfera. Este potencial se mide en un horizonte de tiempo definido, el más utilizado es de 100 años (Trueba et al., 2013).

$$PCG_i = \frac{\int_0^{-HT} FR_i(t) dt}{\int_0^{-HT} FR_r(t) dt} = \frac{\int_0^{-HT} a_i \cdot [C_i(t)] dt}{\int_0^{-HT} a_r \cdot [C_r(t)] dt}$$

Ecuación 1

Donde PCG_i es Potencial de Calentamiento Global del gas i , es adimensional; HT es el horizonte temporal en el que se quiere medir el PCG del gas en cuestión, el más utilizado es 100 años; $FR_i(t)$ y $FR_r(t)$ corresponden al Forzamiento radiativo medido a nivel mundial del gas i y del gas de referencia r ; a_i y a_r corresponde al Forzamiento radiativo que provoca cada unidad adicional del gas i en la atmósfera (eficiencia radiativa); $C_i(t)$ es la vida media del gas i en la atmósfera. El gas de referencia r corresponde al CO_2 .

El resultado del PCG nos indica cuantas veces más aporta un gas i en el calentamiento global en comparación al CO_2 , por ejemplo: el metano tiene un PCG de 20 para un periodo de 100 años, esto nos indica que una tonelada métrica de metano equivale a 20 toneladas métricas de CO_2 .

1.1.1 Principales gases de efecto invernadero (GEI)

1.1.1.1 Dióxido de carbono (CO₂)

El CO₂ (Figura 1) es el principal GEI debido a que posee la mayor concentración atmosférica, razón por la cual tiene un potencial de calentamiento global (PCG) de uno, siendo el gas de referencia.

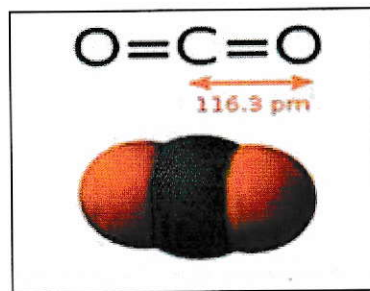


Figura 1: Estructura molecular del dióxido de carbono.

Tiene un tiempo de residencia atmosférico variable entre 5 y 200 años aproximadamente, debido a que el dióxido de carbono pertenece al ciclo del carbono y se tienen diversas tasas de absorción y emisión del gas por los océanos, lluvias, respiración celular, fotosíntesis, etc. (IPCC report 2013).

La actividad humana perturba el ciclo biogeoquímico del carbono, aumentando las emisiones de CO₂, además se han reducido sus sumideros naturales mediante el cambio del uso del suelo.

1.1.1.2 Metano (CH_4)

El metano es el alcano más simple (Figura 2), a nivel global el 60% de las emisiones de metano se deben a acción humana como la cría de ganado, cultivos de arrozales, descomposición de la materia orgánica (vertederos), etc.

La descomposición de materia orgánica en medios anaeróbicos, los humedales, las termitas y volcanes son las principales fuentes naturales de este GEI (EPA, 2010 Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources).

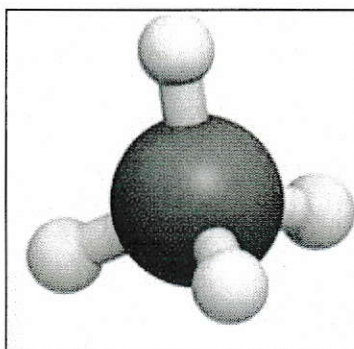


Figura 2: Estructura molecular del metano

1.1.1.3 Óxido nitroso (N_2O)

Esta molécula está compuesta por dos átomos de nitrógeno y uno de oxígeno, presenta una resonancia en su estructura molecular (Figura 3), y es una sustancia principalmente inerte (Gillespie, 1988).

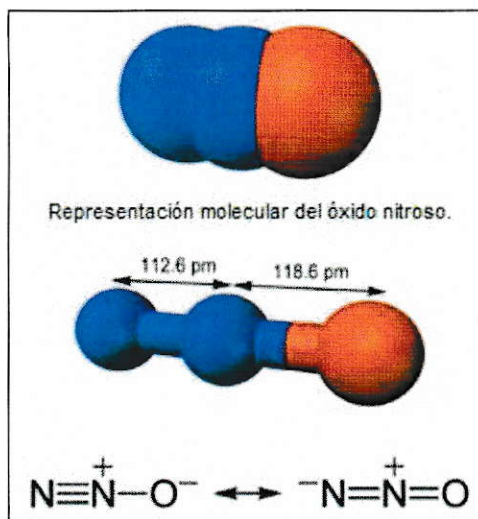


Figura 3: Óxido nitroso, representación molecular.

Este gas es emitido tanto de forma natural como por actividad antropogénica a la atmósfera, siendo removido por: bacterias específicas de los suelos, destrucción fotoquímica en alta atmósfera o por reacciones químicas (EPA, 2010 Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources). Las raíces de las plantas y árboles junto a componentes sólidos del suelo son un reservorio natural de este gas.

1.1.1.4 Hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbono (PFCs) y hexafluoruro de azufre (SF₆)

A diferencia del CO₂, CH₄ y N₂O, los HFCs, PFCs y el SF₆ no existen de forma natural en la atmósfera, todas sus emisiones son antropogénicas. Su destrucción sólo ocurre en alta atmósfera por efecto de la radiación solar además son persistentes e inertes.

1.1.2 Otros compuestos químicos causantes del efecto invernadero.

No sólo los gases regulados por el Protocolo de Kioto aportan en el efecto invernadero, también encontramos partículas y otros gases como: carbono negro, vapor de agua, ozono (O₃), monóxido de carbono (CO), aerosoles y compuestos orgánicos volátiles (COV's)

La concentración del **vapor de agua** es variable y sus principales fuentes de emisión se deben a procesos naturales como: la respiración celular, transpiración y evaporación marítima, es por este motivo que no se regulan sus concentraciones ambientales.

El **carbono negro** es una partícula de corto período de vida en la atmósfera que absorbe directamente la luz emitida por el Sol aumentando la temperatura ambiental, reduce el albedo al estar en contacto con el hielo y la nieve, y como es una partícula puede generar núcleos de condensación afectando la formación de nubes (Black Carbon, US EPA). Es emitido principalmente por procesos de combustión; en la actualidad se están desarrollando investigaciones para determinar su impacto en el derretimiento de glaciares. Posee un elevado potencial de calentamiento global.

El **ozono troposférico** es un GEI de corta vida cuya formación se debe a reacciones fotoquímicas cuyos precursores son CO, NO_x y COV's. El ozono en la estratósfera (capa de ozono) posee un forzamiento radiativo negativo, en cambio en la tropósfera es positivo (Monks et al., 2015).

1.2 Calentamiento Global

La temperatura promedio del planeta ha aumentado progresivamente durante los últimos años (Figura 4a) al igual que las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero como metano, dióxido de carbono y óxido nítrico (Figura 4b) producto de las actividades antropogénicas.

Para comparar y unificar las emisiones de todos los GEI se utiliza la unidad de medida CO₂-equivalente (CO₂-eq) la cual relaciona las emisiones con el PCG (ecuación 2). Es una unidad recomendada por el IPCC. (IPCC-96, Directrices del IPCC para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero, versión revisada en 1996).

$$CO_2 - eq = EG_i \cdot PCG_i$$

Ecuación 2

Donde CO₂ – eq corresponde al CO₂ equivalente y el EG_i es el factor de emisión del gas i.

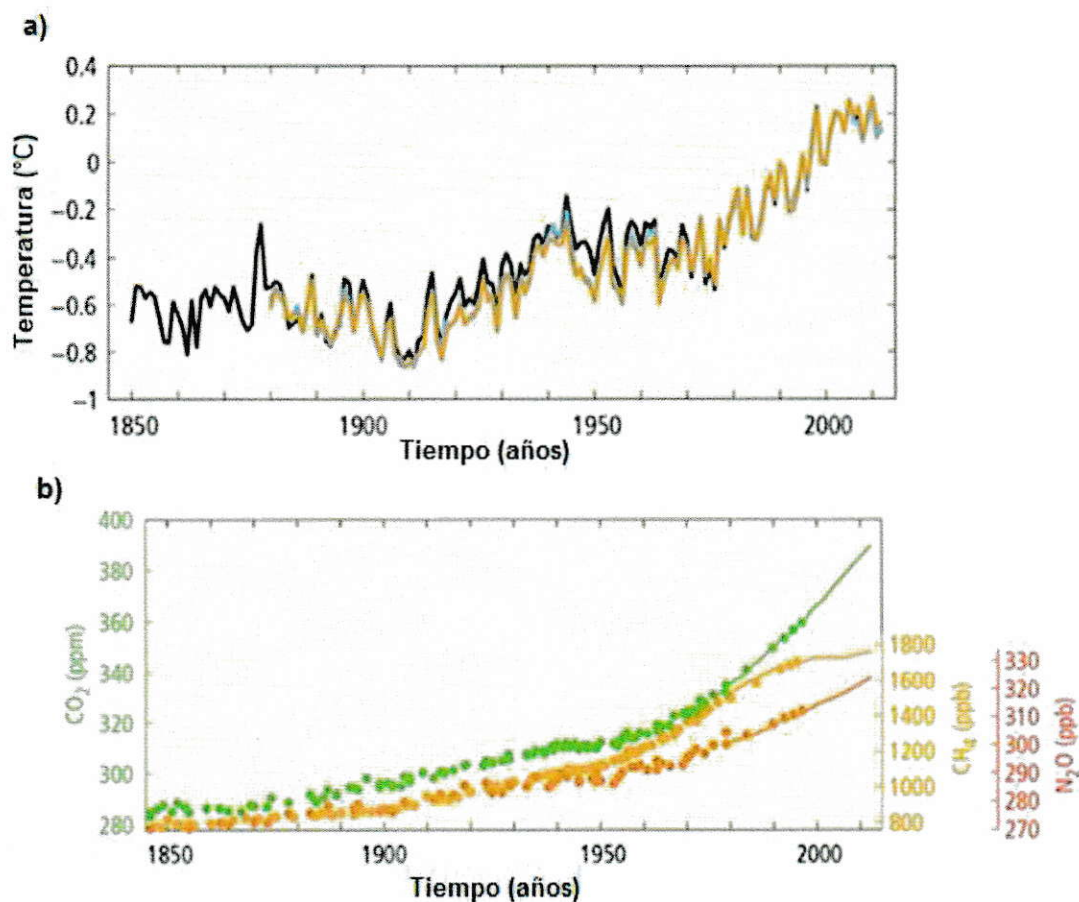


Figura 4: a) Variación de la temperatura promedio global en °C desde 1850 hasta la actualidad. b) Variación del CO₂ en ppm, CH₄ y N₂O en ppb desde 1850 hasta la actualidad. Imagen extraída y modificada de IPCC report 2013 (IPCC–Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2013: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II. 2013).

1.3 Cambio Climático

A lo largo de la historia del planeta Tierra el clima ha experimentado cambios drásticos de forma natural, teniendo eras de frío (glaciaciones) y eras cálidas, pero a causa de las actividades antropogénicas, los cambios climáticos se han vuelto más intensos y en una escala de tiempo menor alterando la composición de la atmósfera mundial.

El clima se ve afectado por los cambios de la atmósfera, la cual está en constante interacción con la superficie terrestre y marítima, cuyos efectos se ven expresados en diversas escalas de tiempo y espacio, teniendo una gran influencia en el ciclo hidrológico, el cual se refleja en cambios meteorológicos (NRC (2010). Advancing the Science of Climate Change).

La población humana se concientizó de su rol en el cambio climático debido al registro de los siguientes antecedentes (Cuarto informe de evaluación (AR4)):

- **Cubierta de nieve.** Desde 1978 la extensión media anual de los hielos marinos árticos ha disminuido, y la disminución en verano ha ido aumentando año tras año. Los glaciares de montaña y la cubierta de nieve han disminuido por término medio en ambos hemisferios.
- **Lluvia y sequía.** Desde la Revolución Industrial ha habido grandes cambios en los regímenes de lluvias de todo el planeta. Lluvia más en las partes orientales de América del Norte y del Sur, el norte de Europa y el norte y centro de Asia. Lluvia menos en el Sahel, el Mediterráneo, el sur de África y partes del sur de Asia. Es probable que la superficie mundial afectada por la sequía haya aumentado desde el decenio de 1970-80.

- **Más calor.** A lo largo de los últimos 50 años los días fríos, las noches frías y las escarchas han sido menos frecuentes en la mayoría de las superficies de tierra, mientras que los días y noches cálidos han sido más frecuentes.
- **Ciclones y huracanes.** Aproximadamente desde 1970 se ha observado un aumento de la actividad ciclónica tropical intensa en el Atlántico Norte. El aire caliente es combustible para los ciclones y los huracanes.
- **Las estaciones.** Los procesos primaverales se adelantan y las plantas y los animales se están desplazando hacia los polos y hacia mayores altitudes debido a las recientes tendencias de calentamiento.
- **La naturaleza.** Los científicos han observado cambios inducidos por el clima en al menos 420 procesos físicos y especies o comunidades biológicas.

Se tiene conocimiento de los cambios del clima por los registros instrumentales de precipitaciones y temperatura en conjunto con el estudio de paleoregistros como núcleos de hielo, sedimentos oceánicos y lacustres, corales y anillos de árboles (Bradley, 1999) con estos se pueden conocer las variaciones climáticas históricas de la Tierra.

1.3.1 Respuesta del mundo (GEO-3)

Ante los innegables cambios en el comportamiento del clima en cortos periodos de tiempo, el ser humano no pudo negar su responsabilidad frente a ellos, es por eso que las naciones del mundo se han reunido para enfrentar el cambio climático en diversas conferencias asumiendo compromisos internacionales, en la Tabla 2 se resumen los principales acontecimientos históricos.

1.3.1.1 Chile frente al cambio climático.

En el 2002 Chile ratificó el protocolo de Kioto, siendo parte de los países en vías de desarrollo, correspondientes al Anexo II, teniendo un compromiso de establecer mecanismos de desarrollo limpio.

Se creó un inventario de emisiones de GEI a nivel nacional en el 2008 mediante la utilización de factores de emisión, siguiendo las normas del Greenhouse Gas Protocol Corporate Accounting and Reporting Standard, elaborado por el World Business Council for Sustainable Development de tres sectores: energía, industria y uso de solventes para CO₂, CH₄, CO, N₂O, NO_x, COVNM, SO₂, HFCs, PRFs y SF₆.

En los resultados de la conferencia de las partes 17, Durab Sudáfrica (2011), Chile se compromete a continuar con sus mecanismos de desarrollo limpio; para el 2015 se espera acordar compromisos legales de mitigación que entrarían en vigor en el 2020, además de la implementación de los acuerdos de Cancún, donde se pide a Chile mayor información acerca de su línea base oficial con una cuantificación de las toneladas de GEI que representa el 20% en el 2020.

Tabla 2: Resumen de hitos históricos sobre el cambio climático.

| Año | Acontecimiento |
|------|--|
| 1972 | Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano en Estocolmo, se crea el programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) |
| 1979 | Primera Conferencia Mundial sobre el Clima |
| 1983 | Se establece Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (WCED, siglas en ingles) |
| 1989 | El PNUMA con la OMM establecieron el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) <ul style="list-style-type: none"> • Evaluación científica del cambio climático • Efectos ambientales y socioeconómicos • Estrategias de respuestas |
| 1992 | Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y Desarrollo (CNUMAD), Cumbre de la Tierra <ul style="list-style-type: none"> • Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) • Convenio sobre la diversidad Biológica (CNUDB) • Convención de Luchas contra la Desertificación (CNULD) |
| 1994 | Entra en vigor la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. |
| 1997 | Se adopta el Protocolo de Kioto, donde se fijaron seis GEI para controlar sus concentraciones ambientales mediante: <ul style="list-style-type: none"> • Desarrollo limpio • Implementación conjuntas • Intercambio de emisiones |
| 2005 | Entra en vigencia el Protocolo de Kioto, los países se comprometen a bajar o limitar sus emisiones hasta alcanzar una reducción de un 5,2% de la media mundial de 1990. |
| 2012 | Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, Doha, Qatar. Culmina Primer periodo del Protocolo de Kioto |
| 2013 | Inicio al segundo periodo del Protocolo de Kioto con metas más ambiciosas |

1.4 Antecedentes bibliográficos

1.4.1 Línea base global.

Se realizan mediciones de GEI en zonas no urbanizadas, libres de fuentes de emisión a lo largo de todo el mundo, esto es parte del Programa de Vigilancia Atmosférica Global (VAG) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) cuyo fin es reducir los riesgos producidos por estos gases mediante el control de los acuerdos internacionales. Las concentraciones de GEI medidas en estas estaciones representan el estado regional y/o global en el que se encuentra el planeta Tierra por lo cual pueden ser utilizadas como línea base de GEI (Rózanski et al., 2014).

Santiago de Chile está ubicado en los 33° sur y 70° oeste. En la Figura 5 se grafican las concentraciones históricas de CO₂ y CH₄ de diferentes estaciones de monitoreo pertenecientes al VAG ubicadas aproximadamente en el paralelo y meridiano de Santiago para establecer una línea base del sitio de estudio.

De acuerdo a la **Figura 5** las concentraciones de CO₂ y CH₄ son similares a lo largo del paralelo 33 S; en el meridiano 70 O se observa una tendencia a tener concentraciones más elevadas hacia el norte, aunque tienen un comportamiento similar en el transcurso de los años.

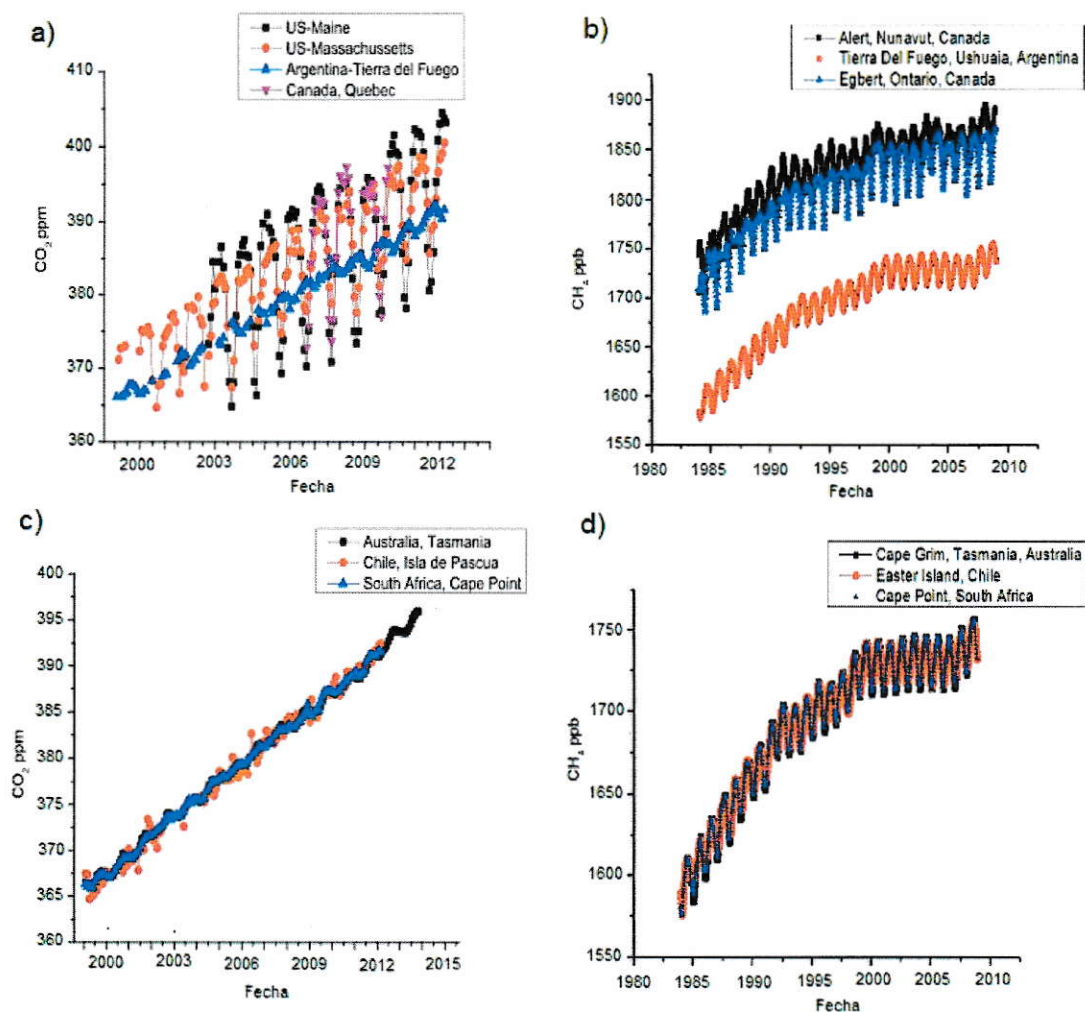


Figura 5: Concentraciones históricas de CO₂ en ppm y CH₄ en ppb de diferentes estaciones de monitoreo del Programa de Vigilancia Atmosférica Global (VAG) correspondientes al paralelo 33 S y meridiano 70 O. **a)** Concentraciones de CO₂ desde el año 2000, correspondiente al meridiano 70 O. **b)** Concentraciones de CH₄ desde el año 1980, correspondiente al meridiano 70 O. **c)** Concentraciones de CO₂ desde el año 2000, correspondiente al paralelo 30 S. **d)** Concentraciones de CH₄ desde el año 1980, correspondiente al paralelo 30 S.

1.4.2 Zona urbana

Se realizan mediciones de GEI en las ciudades debido a que en ellas es donde existe la mayor densidad poblacional por lo cual hay un mayor número de fuentes de emisión relacionadas a calefacción, transporte, cambio del uso del suelo, etc., teniendo así un foco importante de emisiones, situación que se potencia en las grandes ciudades del mundo las que también son denominadas megaciudades (Molina et al., 2004).

Se han realizado estudios en diferentes lugares del mundo sobre las concentraciones de los GEI en zonas urbanas, estudiando sus perfiles diarios, la variación estacional y la influencia de diferentes actividades antropogénicas en las concentraciones de los GEI.

En Pakistán se midieron las concentraciones de CO₂ en 6 ciudades entre el 2003 y el 2004 arrojando valores promedios entre 270 ppm y 382 ppm (Ghauri, et al, 2006). En Phoenix, Estados Unidos durante el 2000 se registraron valores entre 390 y 690 ppm de CO₂, máximo registrado durante la estación fría (Idso et al., 2002). En otros estudios se ha observado una variabilidad horaria y estacional para el CO₂ (Coutts et al., 2007).

Para el CH₄ se han encontrado estudios donde su concentración ambiental ha ido en aumento en el transcurso de los años de 1850ppb en 1985 a 1900ppb en 1997 en Nagoya, Japón (Ito A. et al 2000). En un área sub-urbana de Taiwan durante abril del 2000 se registraron valores entre 1900ppb y 3700ppb (Wang et al., 2001). Las concentraciones ambientales dependerán de las fuentes de emisión cercanas al área de estudio, por ejemplo: si medimos cerca de un humedal que es una fuente de

emisión de CH₄, se tendrán concentraciones mayores de este gas como ocurrió en Kochi, India, donde se registraron máximos de 3850 ppb y 3210 ppb en invierno y verano respectivamente durante los años 2011 y 2013 (Thomas, et al., 2014).

1.4.2.1 Zonas urbanas de Chile

La Región Metropolitana de Santiago (33°26'16''S, 70°39'01''O) está ubicada en un valle entre la cordillera de los Andes (este) y la cordillera de la Costa (oeste), además entre Angostura y el cordón de Chacabuco, norte y sur respectivamente. Su capital que es Santiago posee una elevación entre los 400 y 700 m.s.n.m.; además presenta dos fenómenos atmosféricos que perjudican la calidad del aire: la inversión térmica de subsidencia y de superficie, producto del anticiclón subtropical del Pacífico sur (Garreaud y Rutllant, 2006).

Los fenómenos atmosféricos de inversión térmica presentan una variación diaria, produciendo una menor dispersión vertical durante la noche, cuando las temperaturas son inferiores, por lo que durante los meses de invierno los efectos son más intensos. A pesar de esto, se tiene una capa de mezcla aproximada de hasta unos 600 m sobre la superficie promedio de Santiago (Garreaud y Rutllant, 2006).

La provincia de Santiago cuenta con un parque vehicular de 1.318.231 vehículos en circulación en el año 2013, según cifras del Instituto Nacional de Estadística (www.INE.cl), siendo el 77,8% del total de vehículos motorizados de la Región Metropolitana.

En Chile no se han realizado estudios con mediciones de GEI en zonas urbanas, hasta el momento sólo se tienen datos de modelaciones a través de factores de emisión.

La medición de GEI en tiempo real es un estudio que se debe realizar en las ciudades de Chile para conocer las concentraciones urbanas de los GEI además de su comportamiento diario y estacional estableciendo así el aporte de estos sitios urbanos en el calentamiento regional, comparando sus concentraciones con las concentraciones de línea base.

Para medir estos gases existen diversas técnicas analíticas como la utilización de cromatografía de gases con un detector FID, equipos de monitoreo como Picarro, analizadores IR Li-Cor, entre otros. En este estudio se utilizará el equipo DOAS IR que mide concentraciones continuas a lo largo de un transecto.

1.5 Propuesta de Investigación.

1.5.1 Hipótesis.

La concentración GEI en la zona urbana de Santiago de Chile es mayor a la línea base por lo cual el sitio de estudio aporta directamente calentamiento Regional. Además la variabilidad diaria de los GEI está directamente relacionada con el comportamiento poblacional.

1.5.2 Objetivo General.

Determinar la variabilidad temporal de las concentraciones de GEI medidas en Providencia identificando sus fuentes de emisión las que se relacionarán con el comportamiento poblacional; dichas concentraciones se compararán con las medidas en otras ciudades del mundo encontrando así similitudes y diferencias entre las técnicas de medición y el comportamiento poblacional.

1.5.3 Objetivos Específicos.

- a) Medir concentraciones de GEI en Providencia verificando los datos obtenidos.
- b) Determinar la variabilidad temporal (diaria y mensual) de las concentraciones de GEI medidos.
- c) Establecer la relación entre las variables medioambientales (temperatura, velocidad y dirección del viento) y las concentraciones de GEI.
- d) Comparar las concentraciones de GEI medidos en Santiago con estudios realizados en otras ciudades del mundo.

II MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Descripción de la zona de estudio

Providencia es una comuna perteneciente a la provincia de Santiago, Chile. Es una zona urbana con diversos usos como: residencial, educacional, laboral, de recreación, etc. Por lo que posee un número significativo de población flotante. Según el CENSO 2002 la comuna tiene una población de 120.874 habitantes y cuenta con una superficie de 14,34 km². Entre sus características demográficas más relevantes están: un sector del Cerro San Cristóbal, el río Mapocho y muchas áreas verdes.

Durante los días laborales el tránsito vehicular y peatonal aumenta considerablemente siendo el transporte una de las principales fuentes emisoras de contaminantes ambientales en la comuna. Las principales arterias se congestionan en los horarios punta, entre las 7:30 - 8:30 horas y entre las 18:00 - 19:00 horas (UOCT).

Entre las arterias vehiculares principales de la comuna de Providencia se encuentra Av. Providencia y Nueva Providencias, Costanera Norte, Andrés Bello, Av. Los Conquistadores, Av. Pocuro y Av. Francisco Bilbao.

2.2 Metodología de monitoreo

2.2.1 Descripción del instrumento DOAS

El diferencial de espectroscopia de absorción óptica (DOAS de sus siglas en inglés) es un equipo remoto de monitoreo de gases atmosféricos de forma continua creado por la empresa OPSIS AB (Suecia, Furulund); es un método equivalente para el monitoreo de SO₂, NO₂ y O₃ según la EPA (EPA, diciembre 18, 2014). Las concentraciones se obtienen midiendo la diferencia de absorción de la luz por los gases siguiendo la ley de Lamber-Beer (Ecuación 3).

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon c L$$

Ecuación 3

Donde: A, corresponde a absorbancia que es adimensional; I₀ e I corresponden a la intensidad de la luz sin absorción y luego de ocurrida la absorción de luz por el gas a estudiar, respectivamente, ambas en las mismas unidades las que pueden ser lux; ε es el coeficiente de absorción del gas a estudiar, c es la concentración del gas a estudiar y L es la distancia entre la fuente de emisión y el receptor.

Según la ecuación 3, la distancia es proporcional al cambio de intensidad de la luz transmitida, lo cual significa que si se tiene una concentración de 1000 ppm en un tramo de 1 cm, la absorbancia es la misma que si tuviéramos 10 ppb en un tramo de 1000 m. Debido a esto se puede calibrar el instrumento en tramos cortos usando gases de referencia con altas concentraciones.

El equipo registra el cambio de luz relativo que llega al detector de acuerdo a la absorbancia de los gases en la atmósfera, tramo variable que puede ir desde metros a kilómetros (EPA Handbook, 2011). Para calcular la concentración de un determinado gas se debe conocer su coeficiente de absorción el que se calcula teóricamente para la longitud de onda utilizada en el momento de la medición.

De forma general el equipo DOAS (Figura 6) cuenta con un emisor de luz de alta presión de xenón, donde su espectro de emisión abarca desde los 200 a 500nm (UV-A, UV-B y visible) y desde los 1200 a 3000nm (IR cercano), un receptor para el haz de luz el cual es conducido al analizador mediante una fibra óptica. Existen dos tipos de analizadores: uno que mide gases cuya absorción de energía corresponden al espectro UV, como es el caso del ozono y del dióxido de nitroso (DOAS-UV) y el otro analizador mide los gases que presentan absorción de energía en el espectro IR, como el dióxido de carbono, metano y óxido nitroso (DOAS-IR). En la **Figura 7** se muestra el espectro de la radiación solar el cual abarca desde el espectro UV al IR destacando el sector donde emite la luz de xenón además de las áreas de absorción de algunos GEI. En el ANEXO II (Espectros de absorción) se encuentran los espectros de absorción de los gases a medir.

El equipo DOAS mide concentraciones de diferentes gases de manera simultánea, cuyos límites de detección pueden ser hasta 1 ppb (Ispra (Varese), Italy 1993). Estas concentraciones son calculadas analizando el espectro de la luz de xenón recibido ya que cada molécula de la atmósfera absorbe la luz en un rango espectral diferente, por lo cual, al compararlo con espectros de referencia se puede obtener las concentraciones.

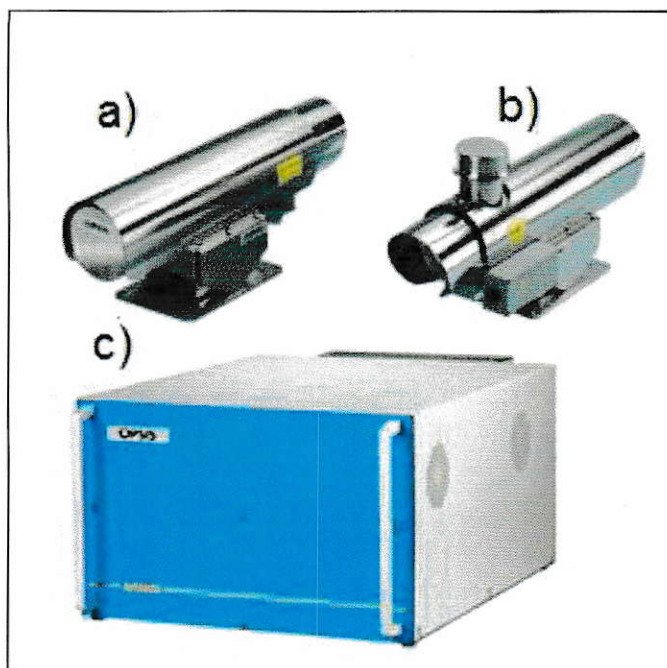


Figura 6: Fotografías del equipo DOAS extraídas la página web del fabricante (www.opsis.se). **a)** Receptor DOAS, **b)** Emisor DOAS, **c)** Analizador DOAS.

Al medir continuamente a lo largo de un tramo (distancia recorrida por el haz de luz) las concentraciones ambientales obtenidas son más representativas que las de un monitor convencional debido a que la medición se realiza a partir de una muestra más homogénea de la atmósfera, la obstrucción del haz de luz mediante un exceso de partículas, lluvia intensa, etc. puede generar interferencia en las mediciones pero mientras el receptor DOAS capte luz se obtendrán mediciones validas. En el ANEXO I de espectroscopía se detalla el funcionamiento del equipo.

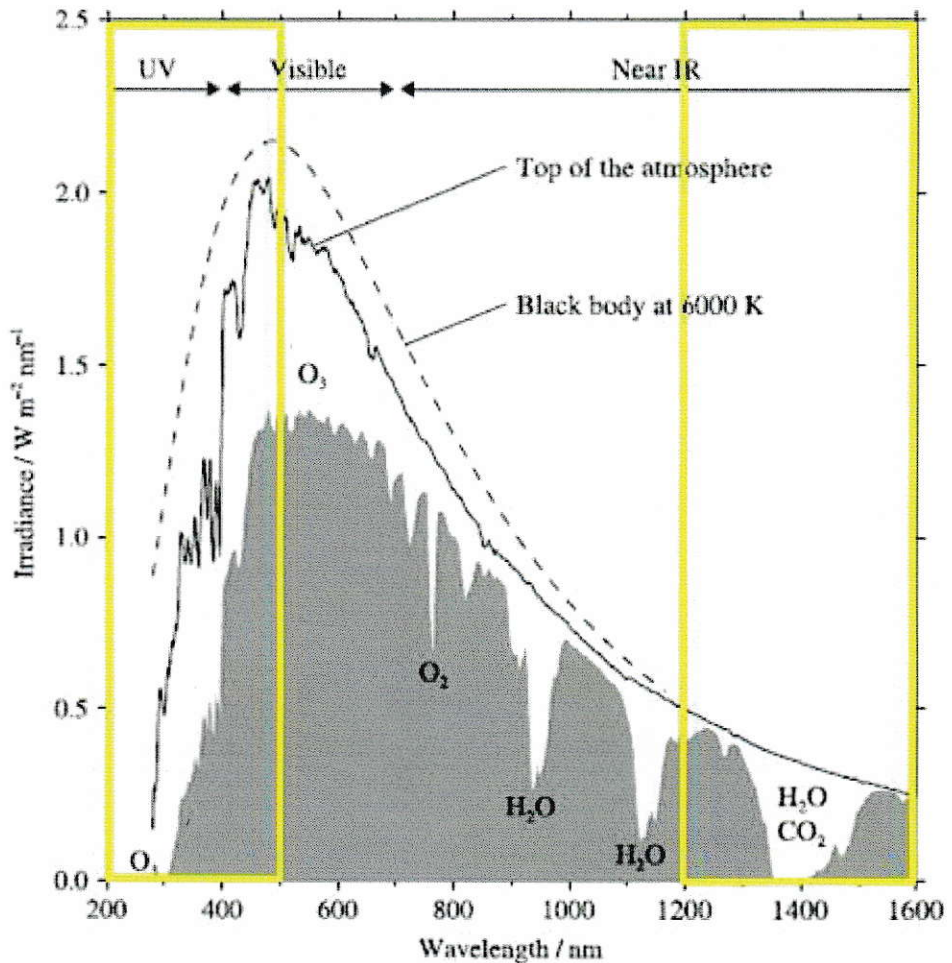


Figura 7: Espectro de la radiación solar. La línea continua, la sección sombreada y la línea punteada corresponden a los espectros solares a alta atmósfera, al nivel del mar y comparación a un cuerpo negro respectivamente. El sector destacado entre los 200 y 500nm y luego entre los 1200nm a 1600nm se puede encontrar el espectro de emisión de la lámpara de xenón. Espectro referencia extraído y modificado de <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.

2.2.2 Calibración del equipo DOAS

Se unió el emisor de luz de alta presión de xenón al receptor mediante una ruta de monitoreo, que posteriormente sostendrá las celdas de calibración. El receptor se comunica con el analizador, AR 550 (analizador IR) o con el AR 600 (analizador UV), mediante una fibra óptica, tal como se ilustra en la Figura 8. Los cilindros de gases se conectan a las celdas de calibración. Para iniciar la calibración se sigue el procedimiento indicado en el manual del equipo: OPSIS. Analyser Reference Manual, Release 2. Software versión 7,21, AR500/AR600, AR550/AR650.

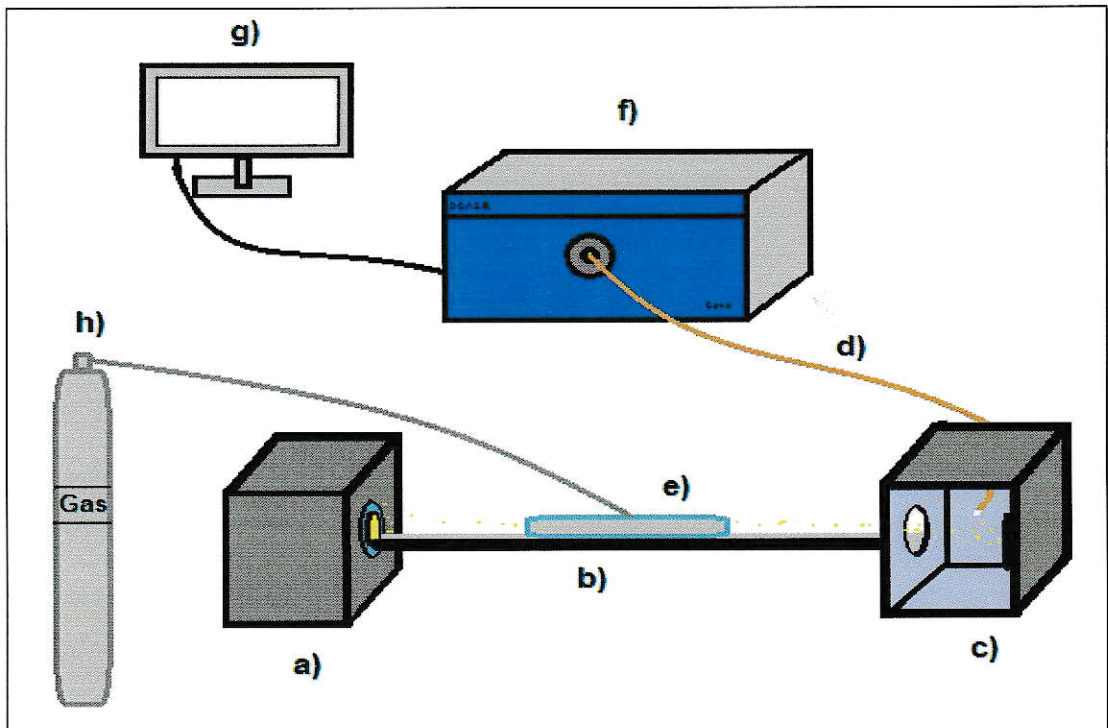


Figura 8: Esquema del equipo de calibración DOAS. a) Fuente emisora de luz de xenón de calibración; b) Ruta de monitoreo; c) Receptor; d) Fibra óptica; e) Celda de calibración; f) Analizador DOAS; g) Monitor; h) Cilindro de Gas. Imagen de elaboración propia.

2.2.3 Instalación

El emisor y receptor DOAS se instalaron en una base metálica ajustable sobre una estructura robusta la cual debe tener una baja dilatación (Figura 9). El emisor se conectó a una fuente de poder y el receptor a una fibra óptica que lo une al analizador DOAS (IR o UV).

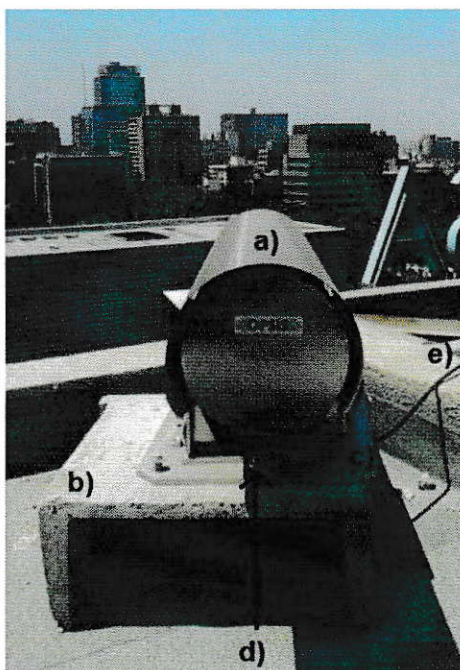


Figura 9: Fotografía del receptor DOAS ya instalado. **a)** Receptor DOAS; **b)** Base de cemento; **c)** Base ajustable DOAS; **d)** Tornillos de fijación; **e)** Fibra óptica.

En la instalación tanto el emisor como el receptor se fijaron de tal forma que el haz de luz del emisor es recibido en el receptor. Es recomendable realizar este procedimiento de noche o con poca luz solar para ver con mayor facilidad el haz de luz emitido. La mayor intensidad del haz de luz debe ser dirigida al centro del receptor, utilizando un luxómetro se puede encontrar el punto donde la intensidad de luz recibida es máxima. Para mayor detalle de la instalación revisar el manual del equipo: OPSIS.

Analyser Reference Manual, Release 2. Software versión 7,21, AR500/AR600, AR550/AR650.

2.2.4 Comunicación

La descarga de datos se realizó mediante la conexión de un ordenador portátil al analizador DOAS (IR y/o UV) utilizando los software Enviman ComVisioner Server y OPSIS Reporter (OPIS AB, Suecia, Furulund). Al tener instalado el programa Team View en el ordenador portátil se pudo monitorear remotamente el analizador DOAS y descargar los datos de concentración de los diferentes gases.

2.3 Estrategia de monitoreo

Se midieron los principales gases de efecto invernadero, CO₂, N₂O y CH₄ mediante el equipo DOAS - IR además de NO₂ y O₃ mediante el equipo DOAS - UV durante el periodo de diciembre del 2014 a mayo del 2015 en la comuna de Providencia. También se creó un perfil horario de carbono negro con la utilización de un etalómetro portable, Etalómetro microAeth modelo AE51 (AethLabs, Estados Unidos, San Francisco).

Los receptores y analizadores DOAS y el etalómetro se ubicaron en la Torre C de la Clínica Indisa (helipuerto), ubicada en Avda. Santa María 1810, Providencia, mientras que el emisor IR se instaló en el centro Médico de la Clínica Indisa (Los Españoles 1855, Providencia) y el emisor UV en el Edificio Comunidad 5° Sector (Av. Nueva Providencia con Av. Carlos Antúnez, Providencia) tal como se observa en la Figura 10.

Los equipos se instalaron en altura para tener un camino libre de obstáculos entre el emisor y el receptor, además para medir la concentración de las emisiones locales y las correspondientes al transporte de contaminantes. El haz de emisión proviene del sureste ya que los vientos en Santiago son del suroeste y del noreste para los periodos diurnos y nocturnos, respectivamente, por lo cual cruzaran la línea de monitoreo.

De todas las estaciones de monitoreo de la red de Monitoreo de calidad del aire para la Región Metropolitana de Santiago (Red MACAM-2) se descargaron datos de concentración horaria de O_3 . Los datos meteorológicos de: temperatura, dirección y velocidad del viento; para el periodo comprendido entre diciembre del 2014 y mayo del 2015 sólo fueron descargados de la estación de monitoreo Las Condes.

La estación Las Condes se encuentra a 783 m.s.n.v y el sitio de monitoreo a 667 m.s.n.v. (datos extraídos de Google Earth 7.1.5.1557). A pesar de la diferencia en la elevación las condiciones meteorológicas en Las Condes pueden ser representativas con el sitio de monitoreo.



Figura 10: Mapa de la ubicación de los emisores y receptores DOAS. a) Clínica Indisa, ubicada en Avda. Santa María 1810, Providencia donde se ubican los receptores DOAS; b) centro Médico de la Clínica Indisa en Los Españoles 1855, Providencia, donde se instaló el emisor IR; c) Edificio Comunidad 5° Sector: Av. Nueva Providencia con Av. Carlos Antúnez, Providencia donde se ubica el emisor UV. El tramo a) – b) corresponde al equipo DOAS IR mientras que el tramo a) – c) corresponde al DOAS UV, las imágenes e) y f) son de los emisores IR y UV respectivamente mientras que d) son los receptores DOAS.

2.4 Análisis estadístico de datos

Se realizó un análisis estadístico descriptivo de las concentraciones de GEI en MS-Excel (Microsoft Office, Microsoft; Estados Unidos, Washington, Redmond) y el software de código abierto de estadística en lenguaje de programación R (R Development Core Team, 2012) y sus paquetes OpenAir bajo R Studio (R. Toro et al., 2014): entorno de desarrollo integrado (versión 0.97.551) (aplicaciones informáticas), Boston, MA. RStudio está disponible desde <http://www.rstudio.org/>. La página web OpenAir en <http://www.openair-project.org>; para crear diversas figuras de series de tiempo, gráficos y establecer relaciones estadísticamente significativas entre las concentraciones medidas con: el tiempo de muestreo y las variables meteorológicas.

Se utilizó las funciones de Openair: `timePlot`; `timeVariation`; `windRose` y `polarPlot`; las que permitieron crear las figuras para las series de tiempo de los diferentes GEI; graficar la variabilidad diaria, semanal y diaria de cada gas; rosas de vientos y gráficos bipolares de concentración de GEI y la velocidad y dirección del viento, respectivamente.

El análisis estadístico se realizó mediante el análisis de correlaciones de Pearson y mediante el análisis ANOVA. Para ello se emplearon las funciones `cor.test()` y `anova()` disponibles en R.

Con el uso de concentraciones de línea base de GEI recopiladas en fuentes de datos internacionales (<http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/cgi-bin/wdcgg/catalogue.cgi>) se compararon las concentraciones de GEI obtenidas estableciendo el aporte aproximado de las ciudades, que sería el valor correspondiente a la diferencia entre dichas concentraciones (línea base y ciudad).

Por otra parte se realizó una comparación directa de las concentraciones de GEI medidas en Providencia con las encontradas en literatura para diferentes ciudades alrededor del mundo.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Monitoreo de Gases Efecto Invernadero

El monitoreo de gases de efecto invernadero se llevo a cabo en dos periodos, el primer periodo de monitoreo fue desde el 12/12/2014 hasta el 03/02/2015 y el segundo periodo de monitoreo se inició el 10/02/2015 finalizando el 08/03/2015. Una vez finalizado el primer periodo se realizó un ajuste en la alineación óptica entre el emisor y receptor obteniendo un aumento en la luz porcentual recibida para los tres GEI.

En la Figura 11a, Figura 11b y Figura 11c se muestran las series de tiempo para la luz porcentual recibida en el receptor del DOAS-IR para el CO₂, CH₄ y N₂O respectivamente. Para el CH₄ durante el primer periodo sólo se registran valores entre las 13:00 y 20:00 horas, que no superan el 5% de luz recibida, en cuanto para el CO₂ y N₂O en el mismo periodo la luz porcentual recibida es continua durante el día teniendo un valor promedio aproximado del 10% con un máximo del 20%. Durante el segundo periodo se registraron valores continuos durante todo el día para los tres gases medidos, obteniendo máximos del 40% de luz recibida para el CO₂ y N₂O y del 25% para el CH₄.

A pesar de la diferencia de la luz porcentual recibida, todos los valores de concentración obtenidas son validos, debido al principio de medición de espectroscopia del equipo DOAS.

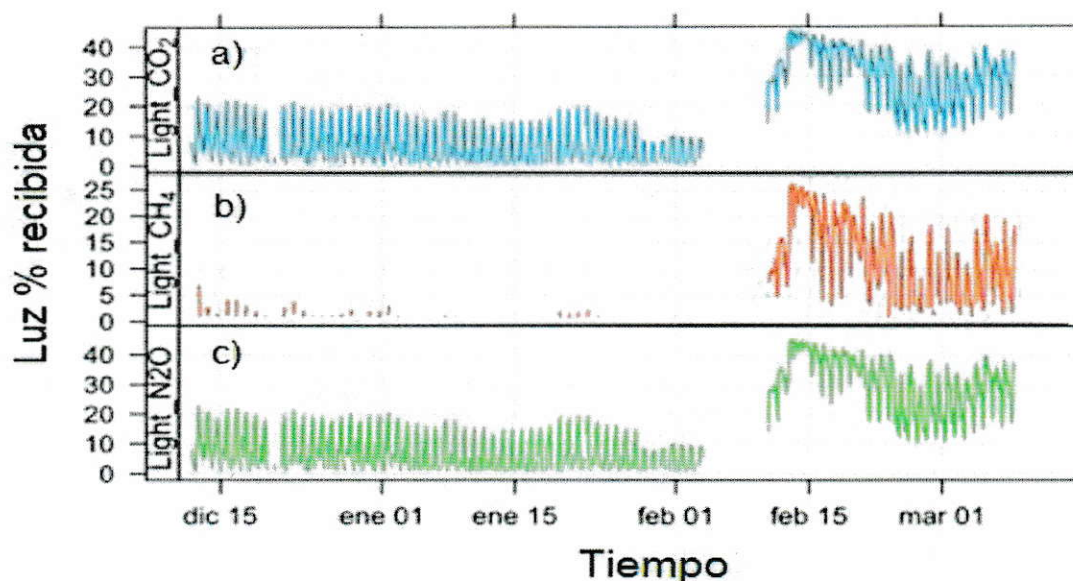


Figura 11: Series de tiempo de luz porcentual recibida en DOAS-IR para los GEI. a) Luz porcentual recibida horaria para CO_2 b) Luz porcentual recibida horaria para CH_4 c) Luz porcentual recibida horaria para N_2O .

La variación de la luz porcentual diaria se puede deber a la dilatación de la superficie en la que se encuentra el emisor del DOAS-IR, ya que se instaló sobre un techo de zinc y con la variación de la temperatura diaria pudo generar una leve variación en su alineación. Pero como se mencionó anteriormente para tener un registro de las concentraciones de los gases a medir sólo es necesario que la luz emitida llegue al receptor, es por esto, que las concentraciones medidas durante ambos periodos son validas, lo que se demuestra en los valores de las concentraciones registradas.

3.1.1 Concentraciones de GEI

Las concentraciones horarias registradas para el CO_2 , CH_4 y N_2O durante ambos periodos de monitoreo (entre diciembre del 2014 y marzo del 2015) se observan mediante series de tiempo en la Figura 12, donde se aprecian concentraciones continuas para el CO_2 y N_2O durante ambos periodos, no así para el CH_4 que durante el primer periodo casi no presentó valores. Según las series de tiempo aparentemente no existe variación entre las concentraciones mensuales pero si una variación diaria en las concentraciones de los tres gases medidos lo que será comprobado más adelante.

En la Tabla 3 se presentan las concentraciones máximas, mínimas y promedios con sus desviaciones estándares para los tres gases medidos durante los dos periodos de monitoreo y para todo el tiempo de medición. Se observa una similitud entre las concentraciones durante ambos periodos para el CO_2 y el CH_4 . Cabe destacar que para el CO_2 se eliminaron dos valores los cuales fueron medidos erróneamente al momento de realizar el ajuste en el equipo.

El óxido nitroso es el que presenta una mayor variabilidad en sus concentraciones, lo que se demuestra en la diferencia entre sus máximos y mínimos. Además su desviación estándar es muy elevada llegando a ser superior al 50% del promedio.

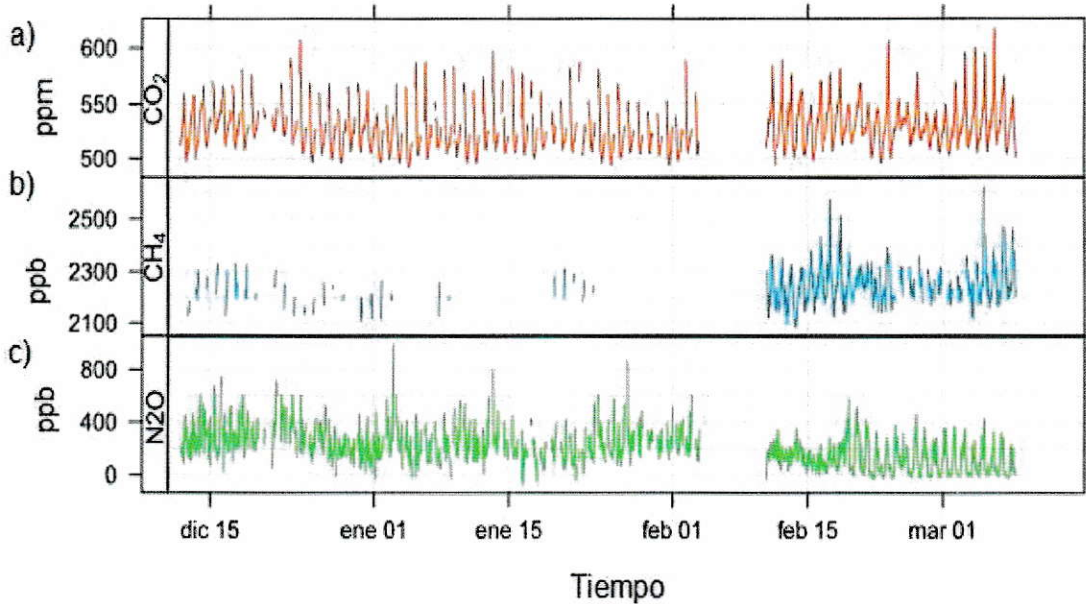


Figura 12: Series de tiempo para los gases de efecto invernadero **a) CO₂**, **b) CH₄**, **c) N₂O** obtenidos durante el tiempo de monitoreo.

Tabla 3: Resumen de las concentraciones registradas durante los 2 periodos de monitoreo para los GEI medidos. El CO₂ se encuentra en ppm, y el CH₄ y N₂O en ppb.

| | Variable | 1° Periodo | 2° Periodo | Total |
|---------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|
| CO₂ (ppm) | Máximo | 606 | 617 | 617 |
| | Mínimo | 490 | 493 | 490 |
| | Promedio | 525 | 532 | 528 |
| | Des. Estándar | 20 | 20 | 21 |
| CH₄ (ppb) | Máximo | 2332 | 2621 | 2621 |
| | Mínimo | 2105 | 2086 | 2086 |
| | Promedio | 2213 | 2248 | 2242 |
| | Des. Estándar | 51 | 74 | 72 |
| N₂O (ppb) | Máximo | 984 | 579 | 984 |
| | Mínimo | 4 | 2 | 2 |
| | Promedio | 250 | 136 | 197 |
| | Des. Estándar | 130 | 100 | 138 |

3.1.2 Variación temporal de las concentraciones de GEI

3.1.2.1 Variación temporal de Dióxido de Carbono

Las concentraciones promedio de dióxido de carbono para los meses en estudio son: 530 ± 18 ppm, 523 ± 20 ppm, 529 ± 28 ppm y 534 ± 22 ppm para diciembre del 2014, enero, febrero y marzo del 2015 respectivamente. De acuerdo al análisis estadístico ANOVA (Tabla 4) no existe una diferencia significativa entre las concentraciones mensuales ($P= 0,498 > 0,001$).

En cuanto a las concentraciones de CO_2 para los diferentes días de la semana medidos en el periodo bajo estudio, es posible indicar que no se observa mayor variabilidad entre los días y más aun las concentraciones parecieran ser similares, como se puede observar en la Figura 13a. Lo anterior es ratificado a partir de un análisis estadístico ANOVA (Tabla 4) el cual nos indica que no existe una diferencia estadísticamente significativa en las concentraciones diarias promedio para los días de la semana ($P= 1,079 > 0,001$).

La variabilidad horaria de las concentraciones de CO_2 se grafica en la Figura 13b. Es posible observar en la figura que las concentraciones promedios horarias de CO_2 varían a lo largo del día y que resultan ser estadísticamente diferentes (ver ANOVA en tabla 4).

Se observa un máximo de concentración aproximadamente a las 8:00 horas posteriormente las concentraciones comienzan a disminuir hasta las 15:00 horas donde encontramos un mínimo de concentración y luego a las 18:00 horas comienza a aumentar la concentración de CO_2 . El máximo de concentración (8:00 horas) y el alza

de concentración de CO₂ al anochecer (entre 18:00 y 20:00 horas) se correlacionarían con el horario punta del tránsito vehicular, el cual es una fuente importante de dióxido de carbono (Idso S., et al., 2002). El alza nocturna pese a tener el mismo origen que el de las 8:00 horas no llega a los mismos niveles, lo que se puede deber a la mayor altura de la capa de mezcla producto de la temperatura ambiental, así los gases tienen un mayor volumen de dispersión.

Tabla 4: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de CO₂ en diferentes periodos de tiempo con una representatividad del 000,1.

| Análisis de varianza de CO ₂ mes | | | | | |
|---|--------------------|-------------------|-----------------------|-------------|----------|
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Mensual | 3 | 499,1 | 116,381 | 0,798 | 0,498 |
| Residual | 24 | 504,29 | 21,012 | | |
| Análisis de varianza de CO ₂ diario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Diario | 6 | 236,43 | 39,405 | 0,4069 1 | 1,079 |
| Residual | 21 | 767 | 36,524 | | |
| Análisis de varianza de CO ₂ horario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Horario | 23 | 26862,5 | 1167,930 | 48,197 | <2,2E-16 |
| Residual | 72 | 1744,8 | 24,34 | | |

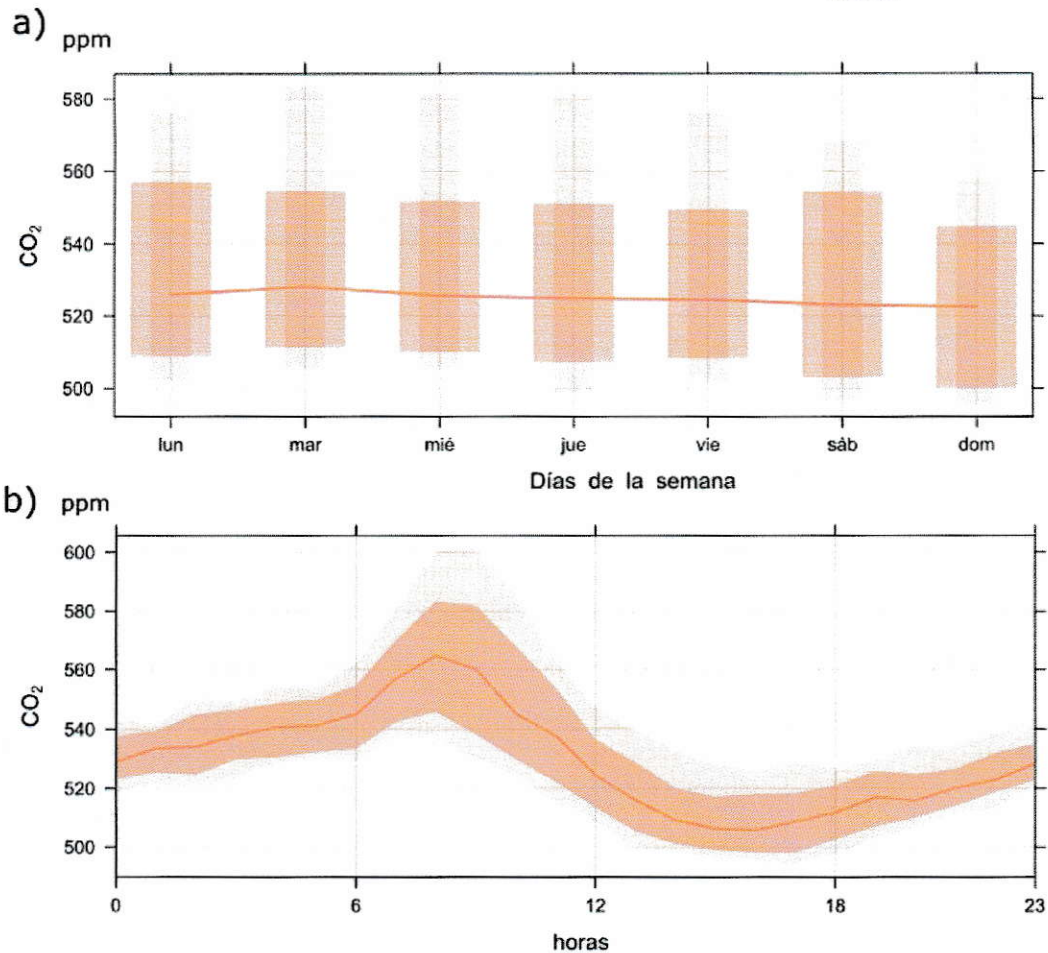


Figura 13: Variabilidad temporal de las concentraciones de CO_2 en ppm, **a)** gráfico promedio de las concentraciones diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersión de las concentraciones, la línea continua representa el promedio diario. **b)** perfil horario con su respectiva desviación estándar en las concentraciones.

3.1.2.2 Variación temporal de Metano

El estudio de la variación temporal del CH₄ se realizó con los datos obtenidos durante el segundo periodo de monitoreo (febrero y marzo del 2015) debido a que en este periodo se registraron concentraciones continuas durante todo el día.

Las concentraciones promedio de CH₄ para los meses del segundo periodo son: 2244 ± 72 ppb y 2258 ± 81 ppb para enero y marzo del 2015 respectivamente, donde el análisis ANOVA arroja que no existe una diferencia significativa entre sus varianzas con un $P = 0,245 > 0,001$ (Tabla 5).

En la (Figura 14a) se graficaron las concentraciones promedio de CH₄ para los diferentes días de la semana, en la cual se observa una similitud entre sus concentraciones promedios teniendo una variabilidad similar entre todos los días estudiados. Esto se reafirma al realizar el análisis estadístico ANOVA el cual muestra que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre sus varianzas (Tabla 5). Lo que sugiere una similitud entre las fuentes de emisión para los días de la semana durante el tiempo de estudio.

Para estudiar la variabilidad horaria del CH₄ se realizó el análisis ANOVA; éste nos indicó que hay una diferencia estadísticamente significativa entre sus varianzas (Tabla 5), es decir, las concentraciones horarias durante el día presentan diferencias, lo que se puede ver gráficamente en la Figura 14b donde se encuentra un perfil horario de metano.

En el perfil horario de CH₄ (Figura 14b) se observa un máximo de concentración de a las 8:00 horas posteriormente la concentración de dicho gas disminuye hasta

aproximadamente las 16:00 horas, luego a las 19:00 horas se presenta otro máximo pero con valores de menor intensidad.

Al igual que con el CO₂ la utilización de combustibles fósiles en el transporte es una fuente de emisión de metano, es por esto, que sus máximos de concentración se relacionan con los momentos de mayor flujo vehicular, tanto a las 8:00 horas como a las 19:00 horas y de la misma forma que con el CO₂ el segundo máximo es menor intensidad posiblemente por la mayor altura de la capa de mezcla.

Tabla 5: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de CH₄ en diferentes periodos de tiempo con una representatividad del 000,1.

| Análisis de varianza de CH ₄ mes | | | | | |
|---|--------------------|-------------------|-----------------------|---------|----------|
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Mes | 1 | 6371,0 | 6371,000 | 1,387 | 0,245 |
| Residual | 46 | 2111296 | 4593,4 | | |
| Análisis de varianza de CH ₄ diario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Día | 6 | 1119,9 | 186,640 | 0,412 | 0,8503 |
| Residual | 7 | 3175 | 453,570 | | |
| Análisis de varianza de CH ₄ horario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Hora | 23 | 193583,0 | 8416,700 | 8,387 | 1,02E-06 |
| Residual | 24 | 24084 | 1003,5 | | |

Los vertederos producto de la descomposición de la materia orgánica también emiten metano a la atmósfera, lo mismo podría ocurrir con el río Mapocho, el cual cruza la comuna y zona de monitoreo. Debido a esto, posteriormente se realizará una correlación entre las concentraciones de CH₄ y la temperatura ambiental, ya que el aumento de temperatura favorece los procesos de descomposición de la materia

orgánica, liberando CH_4 a la atmósfera. Por otra parte a mayor temperatura la capa de mezcla aumenta y existe una mayor dilución de los gases en la atmósfera.

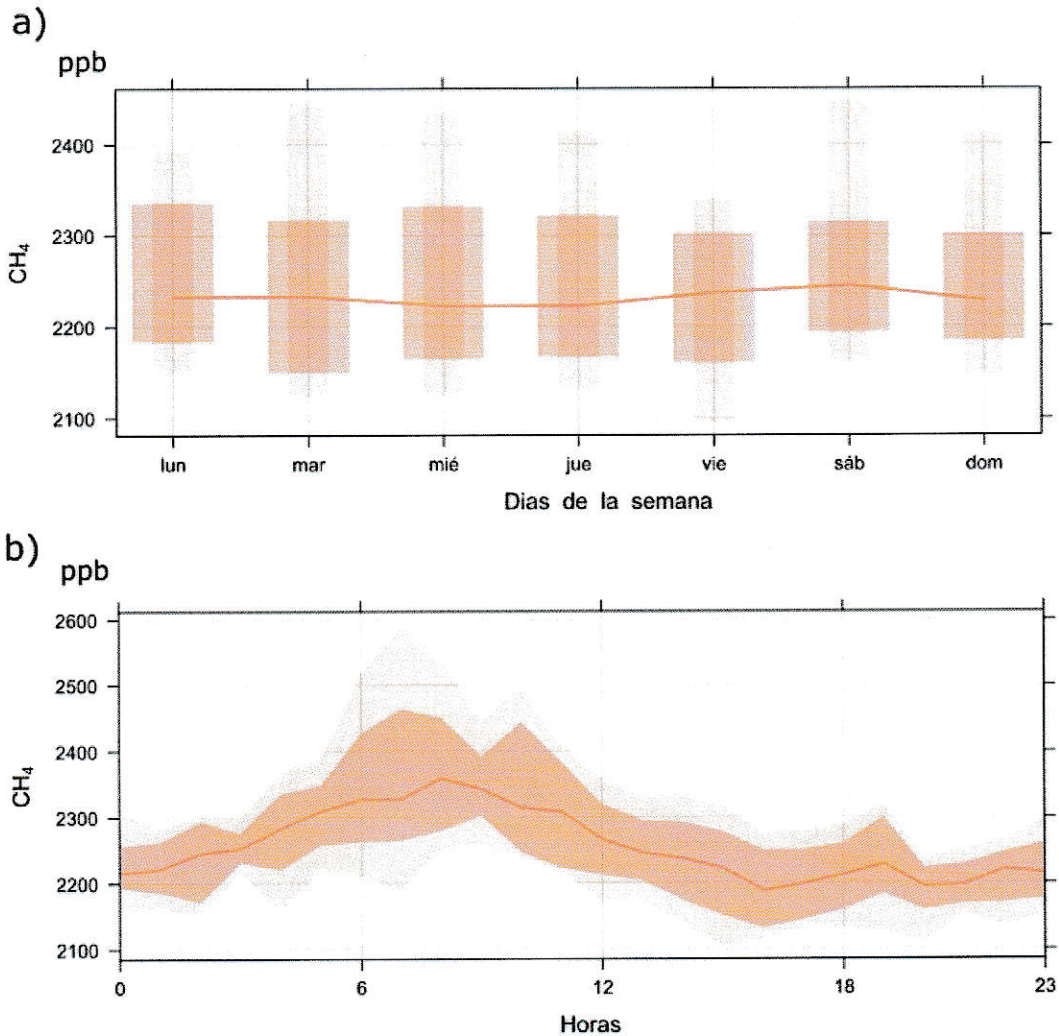


Figura 14: Variabilidad temporal de las concentraciones de CH_4 en ppb, a) gráfico promedio de las concentraciones diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersión de las concentraciones, la línea continua representa el promedio diario. b) perfil horario con su respectiva desviación estándar en las concentraciones.

3.1.2.3 Variación temporal de Óxido Nitroso

Las concentraciones promedio de N_2O para los meses de estudio son: 274 ± 129 ppb, 227 ± 130 ppb, 144 ± 118 ppb y 92 ± 103 ppb para diciembre del 2014, enero, febrero y marzo del 2015 respectivamente. Según el análisis estadístico ANOVA estas concentraciones poseen una diferencia estadística significativa en sus varianzas ($P=4,28 \cdot 10^{-16} < 0,001$, Tabla 6) y de acuerdo al test Tukey (Tabla 7) la diferencia se encuentra entre todas las combinaciones de los meses con la excepción del par diciembre-enero, donde se puede apreciar una similitud entre sus concentraciones promedio.

En la Figura 15a se presentan las concentraciones promedio diarias para el N_2O . Se observa una similitud entre sus concentraciones teniendo una variabilidad similar entre los diferentes días, lo que se reafirma mediante el análisis estadístico ANOVA, que indica que no existe una diferencia estadísticamente significativa con un $P=0,999 > 0,001$ (Tabla 6).

El perfil horario presente en la Figura 15b no muestra un comportamiento definido, sólo se observa una gran dispersión en las concentraciones horarias, sin presentar un patrón fijo donde no destacan máximos ni mínimos de concentración. Siendo detallistas, la única tendencia que se puede apreciar es una leve disminución en sus concentraciones a partir de las 8:00 horas, lo que puede ser atribuible al aumento de la temperatura lo que conlleva a una mayor altura de la capa de mezcla. El análisis ANOVA nos indica que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores horarios de N_2O (ver ANOVA en la Tabla 6).

El tránsito vehicular no es una fuente de emisión para el N₂O, es por esto que no tiene relación su perfil con las horas de mayor flujo vehicular. Las fuentes importantes de este gas se relacionan al uso del suelo como lo es la agricultura, explotación minera, entre otros (EPA, 2010 Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources). Como Providencia no es una zona agrícola no se tienen fuentes directas de este gas, lo cual explica la dispersión de sus concentraciones.

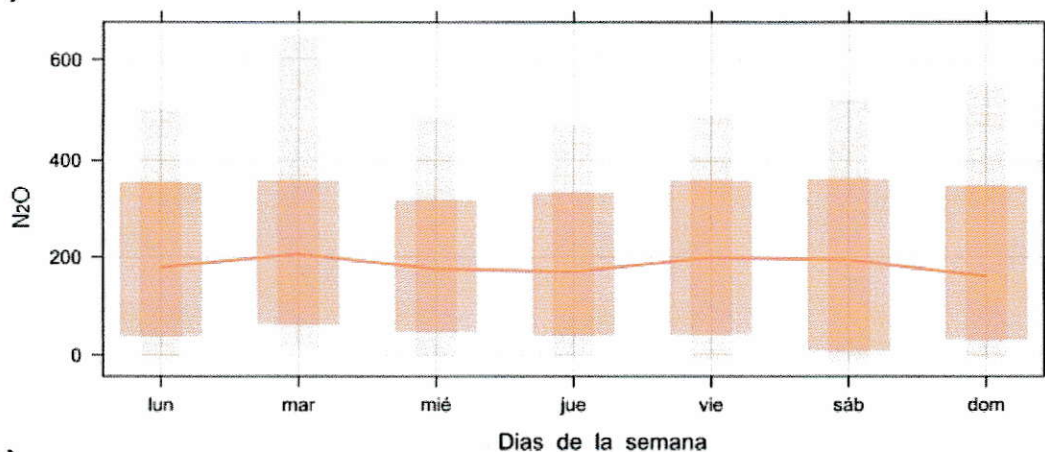
Tabla 6: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de N₂O en diferentes periodos de tiempo con una representatividad del 000,1.

| Análisis de varianza de N ₂ O mes | | | | | |
|--|--------------------|-------------------|-----------------------|---------|----------|
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Mes | 3 | 545854,0 | 181951,000 | 38,094 | 4,28E-16 |
| Residual | 92 | 439422 | 4776 | | |
| Análisis de varianza de N ₂ O diario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Día | 6 | 2517 | 419,500 | 0,060 | 0,999 |
| Residual | 21 | 148156 | 7.055,000 | | |
| Análisis de varianza de N ₂ O horario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Hora | 23 | 286219,0 | 12444,300 | 1,282 | 2,11E-01 |
| Residual | 72 | 699056 | 9709,1 | | |

Tabla 7: Tukey para el N₂O en sus concentraciones mensuales p<0,05.

| Prueba Tukey mensual | | | |
|----------------------|-----------|------------|---------|
| | Diciembre | Enero | Febrero |
| Enero | 0,36 | - | - |
| Febrero | 1,10*10-8 | 4,20*10-5 | - |
| Marzo | 1.2*10-14 | 1,20*10-10 | 0,03 |

a) ppb



b) ppb

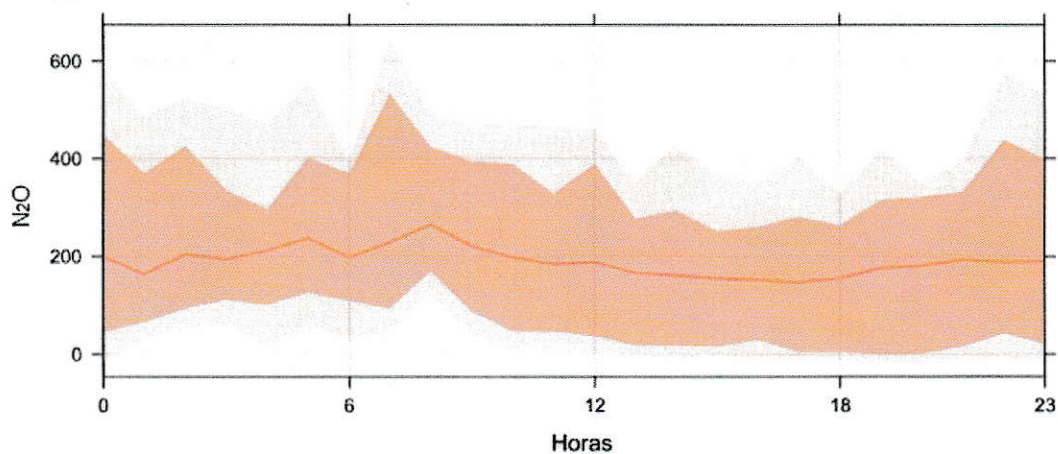


Figura 15: Variabilidad temporal de las concentraciones de N_2O en ppb, **a)** gráfico promedio de las concentraciones diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersión de las concentraciones, la línea continua representa el promedio diario. **b)** perfil horario promedio con su respectiva desviación estándar en las concentraciones.

3.2 Condiciones meteorológicas

Los datos meteorológicos se extrajeron de la estación de monitoreo Las Condes perteneciente a la Red-MACAM 2 (coordenadas UTM: 358305E y 6305906N). Los datos fueron seleccionados de esta estación ya que como se mencionó anteriormente las condiciones meteorológicas serán similares debido a la elevación en la que se encuentran además de que ambos sitios se encuentran en la capa de mezcla.

3.2.1 Temperatura

La temperatura promedio registrada durante el tiempo de monitoreo fue de 21°C. Esta variable meteorológica mantuvo un comportamiento estable durante los meses de monitoreo tal como se puede observar en la Figura 16a. Los valores máximos y mínimos registrados fueron de 34°C en enero del 2015 y de 8°C en diciembre del 2014, respectivamente.

Durante el transcurso del día, la temperatura presenta una variabilidad definida por lo cual se creó un perfil horario promedio con los datos recopilados durante el tiempo de monitoreo (Figura 16b). Al analizar este perfil se aprecia un incremento constante de la temperatura desde las 6:00 horas hasta aproximadamente las 15:00 horas donde se registrarían los máximos de temperatura diarios, posteriormente disminuye la temperatura paulatinamente hasta las 6:00 horas del día siguiente.

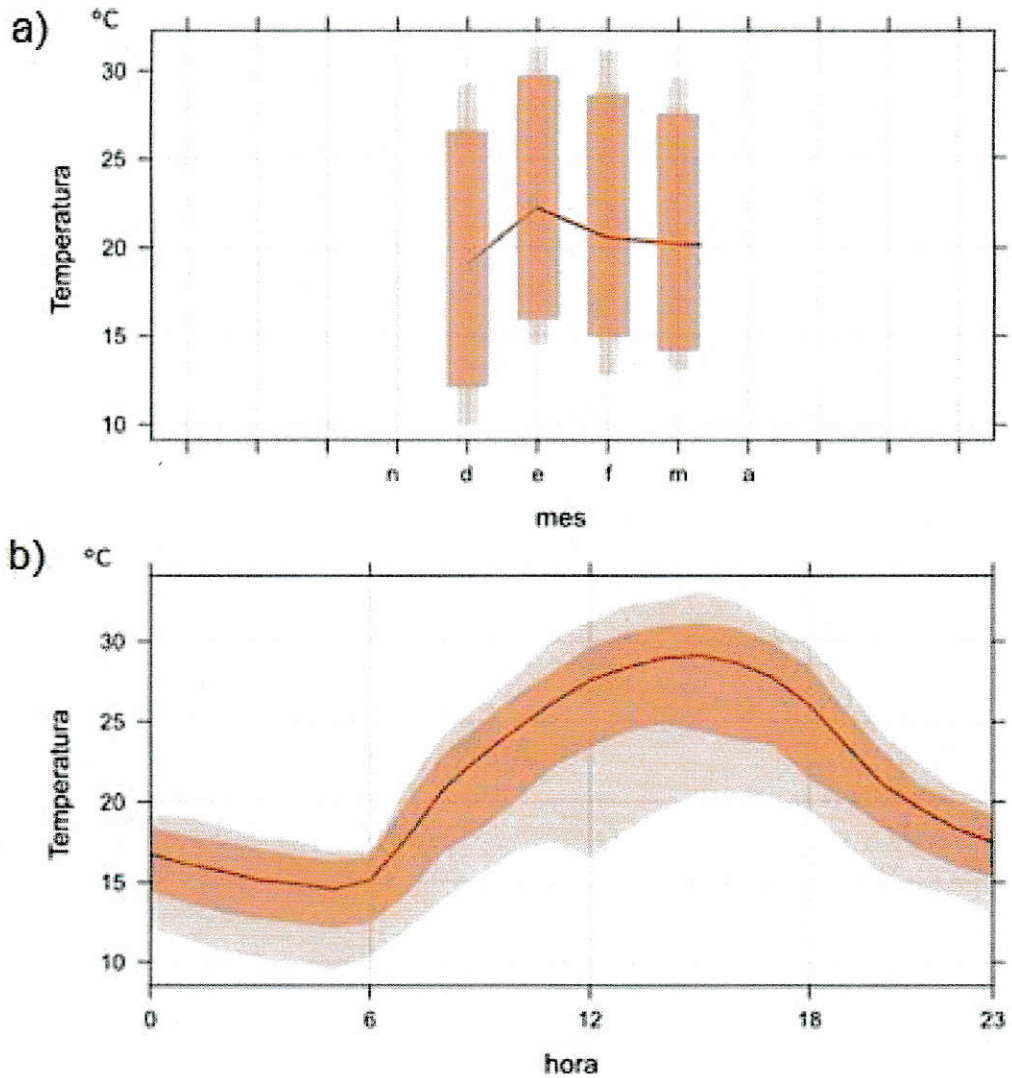


Figura 16: Variación de la temperatura ambiental registrada durante el tiempo de monitoreo. **a)** Promedio mensual de la temperatura en °C donde las barras representan la variabilidad de los datos, **b)** Perfil promedio horario de la temperatura en °C durante el tiempo de monitoreo.

Por bibliografía (Day et al., 2002) sabemos que la temperatura se relaciona con la altura de capa de mezcla, siendo mayor a temperaturas más elevadas, teniendo así un mayor volumen de dispersión para los gases en la atmósfera. Además la temperatura favorece los procesos de descomposición de la materia orgánica, que es una fuente de metano.

En la Tabla 8 se resume los resultados obtenidos mediante la aplicación de la correlación de Pearson entre la temperatura ambiental y las concentraciones de GEI medidos. En ella se muestra que los tres GEI poseen dependencia a la temperatura (p -valor $<0,05$) la cual es indirecta, además mediante el análisis de sus R^2 podemos determinar que la linealidad entre dichas relaciones es baja; esto se puede apreciar en mayor detalle en la Figura 17a, Figura 17b y Figura 17c para el CO_2 , CH_4 y N_2O respectivamente.

Tabla 8: Resultados obtenidos de la correlación de Pearson entre la temperatura ambiental y las concentraciones de los GEI medidos.

| | Temperatura- CO_2 | Temperatura- CH_4 | Temperatura- N_2O |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| p-valor | 0,004342 | 0,000996 | 0,0001075 |
| r-Pearson | -0.5610367 | -0.2392717 | -0.7083221 |

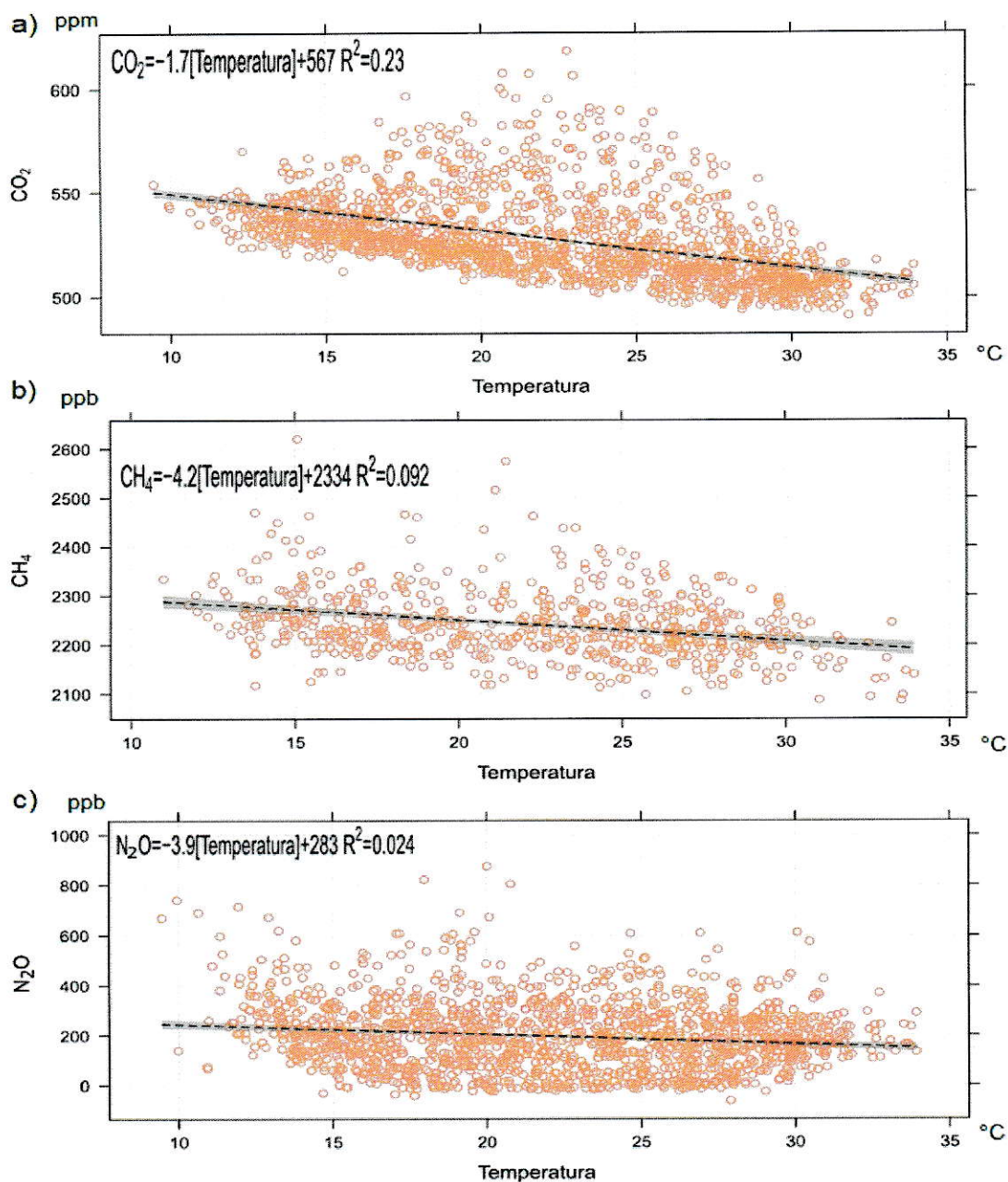


Figura 17: Relación entre las concentraciones de GEI medidas y la temperatura ambiental con sus respectivas ecuaciones de la recta. **a)** Concentración de CO₂ (ppm) y temperatura **b)** concentración de CH₄ (ppb) y temperatura, **c)** Relación de la concentración de N₂O (ppb) y temperatura.

3.2.2 Vientos

Por otra parte tanto la velocidad como la dirección del viento son similares durante el tiempo de monitoreo (Figura 18a), no se observan diferencias predominantes en ningún mes de monitoreo, teniendo una velocidad promedio de $1,3\text{ms}^{-1}$.

Los vientos en Santiago poseen una variabilidad diaria, siendo diferentes durante el día y la noche; por esto se crearon dos rosas de viento, una correspondiente a las horas de día (Figura 18b) y otra para la noche (Figura 18c); durante el día hay un predominio de viento proveniente del suroeste a una velocidad promedio de $1,64\text{ms}^{-1}$ y durante la noche desde el noreste con una velocidad promedio de $1,08\text{ms}^{-1}$. Posteriormente, se utilizará la dirección y velocidad del viento para relacionarlas a las concentraciones de GEI medidas, de esta forma se podrá encontrar una aproximación del origen de las emisiones (Polarplot).

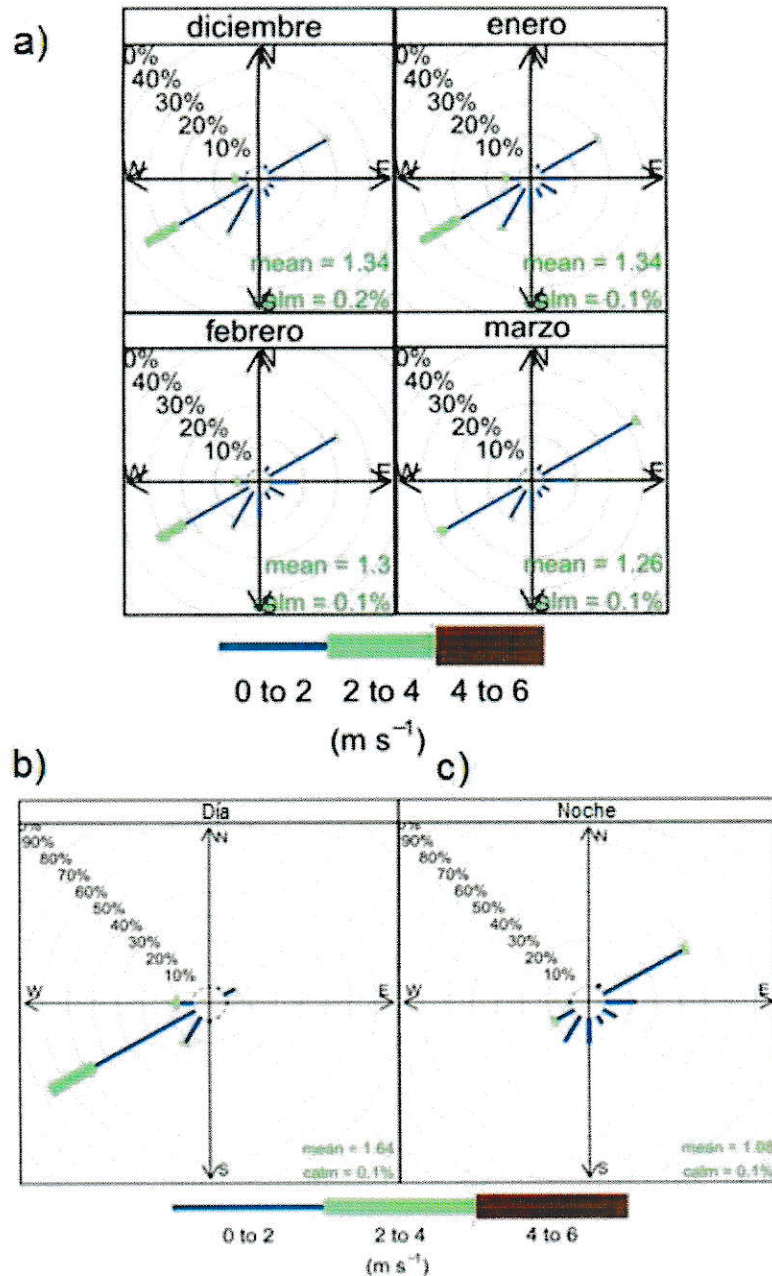


Figura 18: Rosa de vientos creadas a partir de los datos de la estación Las Condes perteneciente a la Red MACAM 2. a) Rosa de viento para los diferentes meses de monitoreo, b) Rosa de viento promedio correspondiente a los periodos de día y c) Rosa de viento promedio correspondiente a los periodos de noche.

3.3 Fuentes de emisión.

Como se mencionó anteriormente las fuentes de los GEI son la quema de combustible fósil, vertederos, cría de animales, la agricultura, cambio en el uso del suelo y diversos procesos industriales; por lo cual debemos identificar las fuentes cercanas a la zona de monitoreo para determinar su aporte en las concentraciones ambientales de estos gases.

3.3.1 Fuentes de emisión de CO₂.

Para identificar el origen de las emisiones se construyeron gráficos polares (Figura 19) los que relacionan la dirección del viento, velocidad del viento y concentraciones medidas. Según la Figura 19a, el dióxido de carbono durante el día presenta un foco de emisión local, es decir, se está midiendo en la fuente lo que se relaciona con las emisiones vehiculares del sector, además se observa un aporte desde el noreste que también podríamos relacionar al flujo vehicular el cual es mayor de oriente a poniente correspondiente al primer horario punta del día. Durante la noche (Figura 19b) las concentraciones de dióxido de carbono disminuyen pero se mantiene la tendencia de tener las mayores concentraciones del gas en zonas cercanas al lugar de medición y del noreste, que se puede deber al transporte de contaminantes ya que a estas horas el viento predominante tiene dirección noreste.

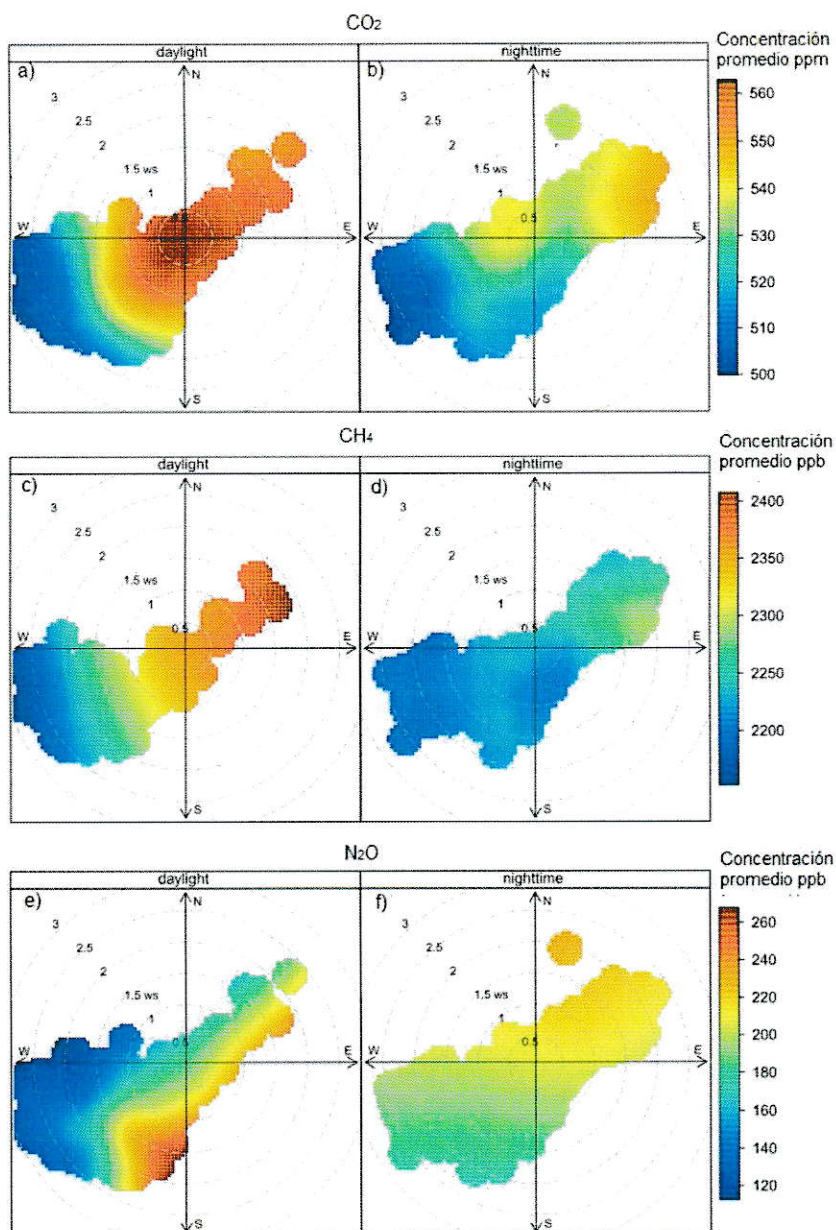


Figura 19: Polarplot de los diferentes GEI medidos en dos periodos de tiempo, durante el día y durante la noche. **a)** Polarplot de CO₂ durante el día; **b)** Polarplot de CO₂ durante la noche; **c)** Polarplot de CH₄ durante el día; **d)** Polarplot de CH₄ durante la noche; **e)** Polarplot de N₂O durante el día; **f)** Polarplot de N₂O durante la noche.

3.3.2 Fuentes de emisión de CH₄.

Para el CH₄ (Figura 19c) se puede decir que su fuente de emisión principal es cercana al lugar de medición y del noreste, al igual que para el CO₂, es decir, se ve afectada por los flujos vehiculares, tal como se observó en su perfil diario (Figura 14), los máximos de concentración del CH₄ concuerdan con los horarios punta del tránsito vehicular. Durante la noche (Figura 19d) no se distingue un aporte localizado del gas, las concentraciones medidas se deben al arrastre casi homogéneo del gas por acción del viento.

Una fuente importante de CH₄ son los vertederos, en Santiago existen alrededor de 68 vertederos ilegales y 700 micro-basurales (Ministerio del Medio Ambiente) ubicados en las periferias de la ciudad. Para poder determinar su aporte habría que realizar mediciones cercanas a ellos o hacer un estudio de retro trayectoria para establecer si existe aporte de ellos en estas mediciones.

3.3.3 Fuentes de emisión de N₂O.

El N₂O (Figura 19e) durante el día y la noche (Figura 19f) no presentan una tendencia local. Como se mencionó anteriormente, las fuentes de este gas se relacionan al uso de la tierra, cambios en su uso, remoción, agricultura, etc., si se observa la geografía del lugar, nos daremos cuenta que hacia el noreste de la zona de medición se encuentra un cerro, el cual podría emitir este gas si es que se realizara algún trabajo en la tierra, pero según los datos obtenidos no se aprecia una tendencia definida donde se indique que las concentraciones nocturnas sean mayores a las diarias a pesar de que el viento es del noreste.

3.3.4 Tránsito vehicular

El tránsito vehicular es una fuente de emisión de gases de efecto invernadero importante en la ciudad. Por esto, es necesario realizar un estudio más detallado de la relación existente entre los flujos vehiculares y las concentraciones medidas.

Se han realizado mediciones del flujo vehicular en la comuna de Providencia presentes en la Actualización MODEM MODEC Gran Santiago perteneciente al Ministerio de Planificación de Programas de Calidad y Transporte Urbano: SECTRA. En la Figura 20 se grafican flujos vehiculares particulares, taxis y taxis colectivos medidos en los ejes Pedro de Valdivia, entre Nueva Providencia y Carlos Antúnez, y en el eje Santa María entre Lo Contador y Pedro de Valdivia Norte. En tres periodos claves del día, horario punta de la mañana (6:00 a 8:45 horas), fuera de punta (10:00 a 11:45 horas) y horario punta tarde (17:30 a 20:15 horas) durante marzo del 2013.

Los flujos medidos concuerdan con las estimaciones realizadas anteriormente sobre el comportamiento del tránsito vehicular, teniendo un máximo de vehículos en circulación en torno a las 8:00 horas y luego a las 18:00 horas.

Para un acercamiento mayor a la realidad es necesario tener los flujos vehiculares tanto de oriente a poniente como de poniente a oriente. En este caso sólo fue posible encontrar datos de dos ejes importantes, Santa María y Pedro de Valdivia; donde el flujo vehicular del eje de Santa María es de oriente a poniente.

El eje Santa María cruza el transecto de medición, de oriente a poniente, por lo tanto las emisiones producidas por esos vehículos son medidas directamente mediante el equipo, tal como los polarplot del CO₂ y CH₄ indicaban (Figura 19).

Sería interesante realizar una modelación con factores de emisión de acuerdo al número de vehículos circulantes y su velocidad promedio lo que no es posible realizar con los datos disponibles.

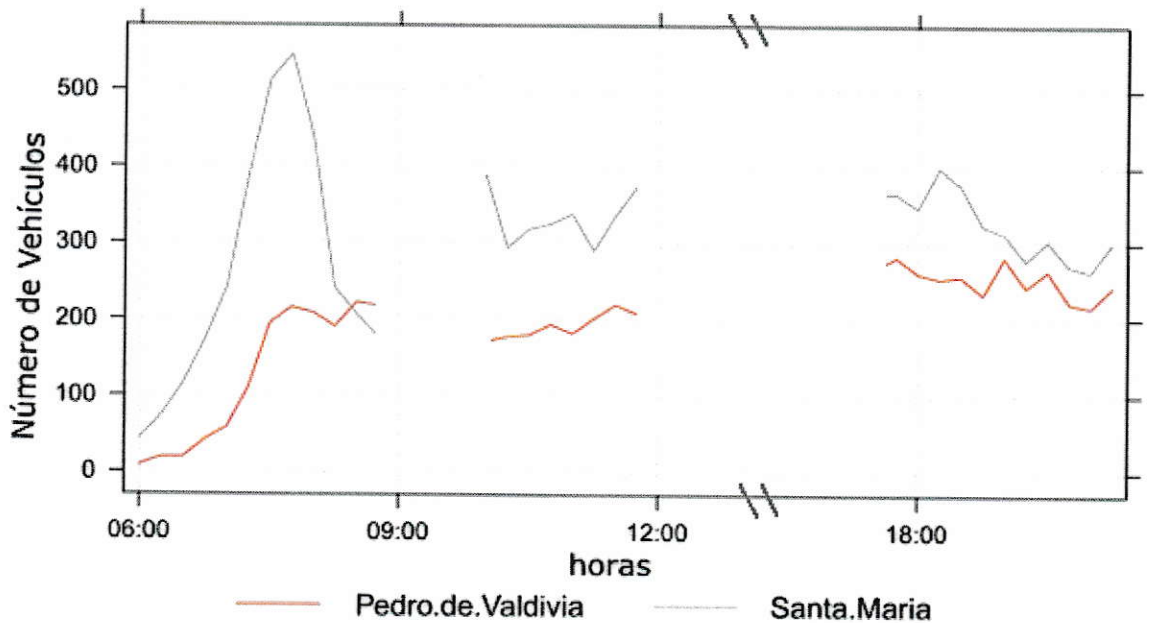


Figura 20: Flujos vehiculares en horarios estratégicos realizados en la comuna de Providencia, en los ejes Pedro de Valdivia (desde Av. Providencia a Carlos Antúnez) y Santa María (desde Av. Lo Contador a Av. Pedro de Valdivia Norte).

3.4 Comparación de las concentraciones obtenidas.

3.4.1 Comparación con línea base.

La estación el Tololo se encuentra en la IV Región de Chile ($30,17^{\circ}$ S y 70.80° O), es una zona de ambiente árido virgen y con escasa vegetación. De ésta estación se utilizaron las concentraciones de CO_2 y CH_4 , datos medidos con técnicas espectroscópicas (CRDS).

La estación Carpe Grim se ubica al noroeste de Tasmania, Australia (40,68° S y 144,68° E), esta localidad se encuentra aislada geográficamente y sus vientos provienen de la Antártida y del océano Índico, convirtiendo a este sitio en una buena línea base para la calidad del aire global. Se utilizó el registro de concentraciones de N₂O que fue medido mediante el uso de cromatografía de gases (GC-MD). Ambas estaciones pertenecen al Programa de Vigilancia Atmosférica Global (VAG) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM).

Los valores tomados de las estaciones de monitoreo el Tololo y Cape Grim corresponden a los meses de diciembre del 2013 a marzo del 2014, y fueron proyectadas a un año, de acuerdo a su crecimiento anual, para relacionar los valores con las fecha en que se realizaron las mediciones en Providencia.

Tanto el CO₂ como el CH₄ presentan una mayor concentración en lo valores medidos en Providencia en comparación con los de la estación El Tololo (Figura 21a y Figura 21b), diferencia que se puede atribuir al aporte antropogénico propio de la ciudad, ya que la estación el Tololo se encuentra libre de fuentes cercanas de GEI.

El N₂O (Figura 21c) presenta una concentración estable en la estación Cape Grim la cual es cercana al promedio de concentraciones obtenidas en Providencia, es importante mencionar que las mediciones realizadas en Cape Grim a pesar de ser continuas, el tiempo de medición es diferente entre un valor y otro, ya que estos se llevan a cabo por eventos.

La semejanza entre la concentración promedio de N₂O en Providencia con las concentraciones de Cape Grim nos indican que en esta ciudad no existen fuentes importantes de este GEI.

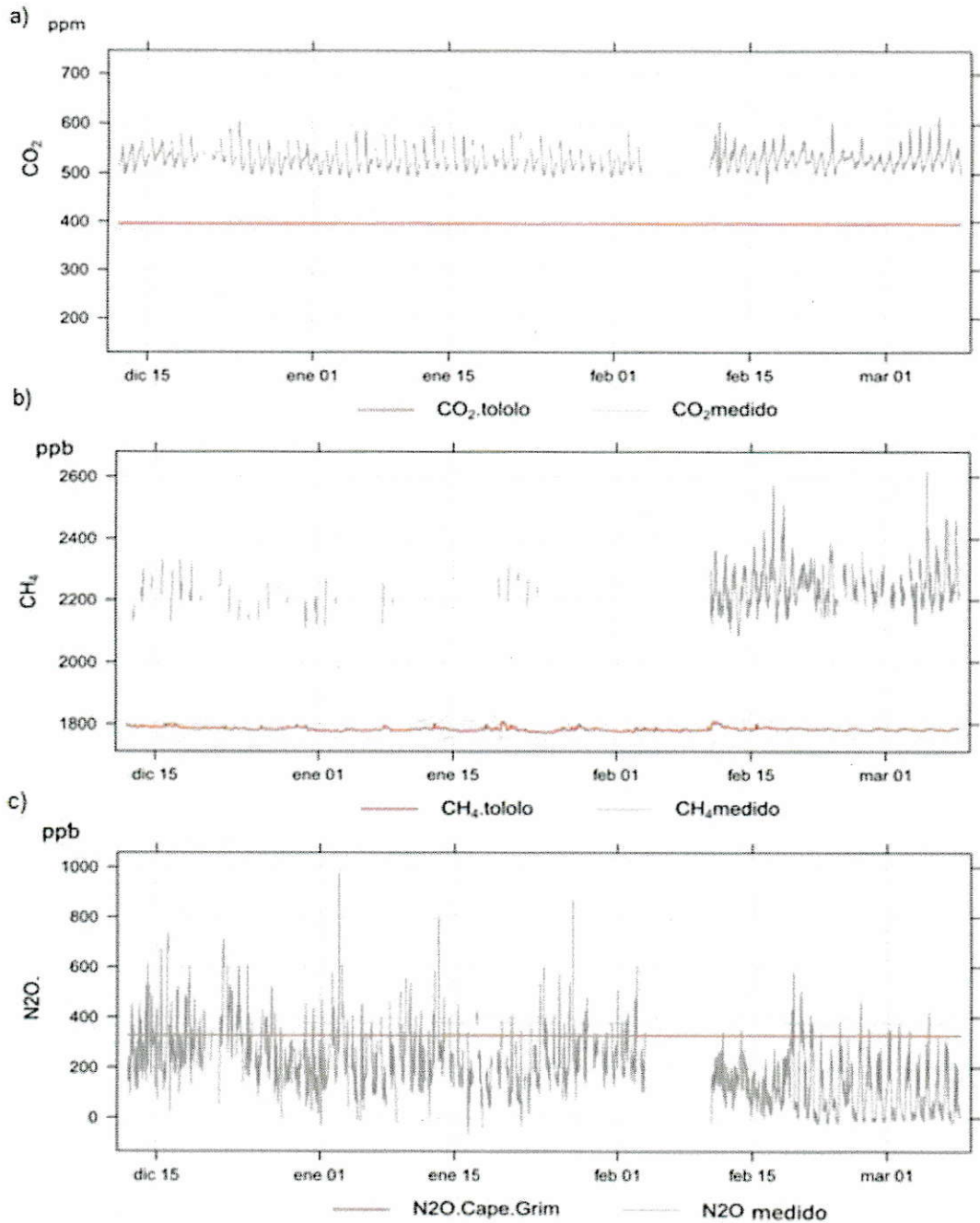


Figura 21: Comparación de series de tiempo de GEI medidos en la estación el Tololo y Cape Grim con los medidos en Providencia. **a)** Concentración de CO₂ medido en Tololo y en Providencia; **b)** concentración de CH₄ medido en el Tololo y en Providencia; **c)** concentración de N₂O medido en Cape Grim y en Providencia.

En los gráficos de la Figura 21, se puede observar concentraciones más elevadas de los GEI para Providencia en comparación con el Tololo, con una diferencia aproximada de 150 ppm y 400 ppb para el CO₂ y CH₄, respectivamente. Este delta lo atribuimos a las emisiones generadas por el comportamiento de la población, es decir, por las actividades propias de la ciudad.

3.4.2 Comparación de los resultados obtenidos con diversos estudios internacionales.

Se relacionan las concentraciones de GEI registradas en Providencia mediante las campañas de monitoreo con concentraciones de estos mismos gases presentes en la literatura, donde encontramos mediciones de GEI en diferentes ciudades del mundo. En la Tabla 10, Tabla 11 y Tabla 12 se resumen dichos estudios mostrando sus tiempos de medición, técnica utilizada y principales resultados de concentraciones de GEI.

Para el CO₂ se obtuvo una concentración promedio de 528 ± 21 ppm en la comuna de Providencia, concentración que se asemeja a lo medido en Delhi (India) en un área residencial y en un área comercial durante julio del 2008 y marzo del 2009 (Sahary et al., 2013). Allí se obtuvo concentraciones entre 495 ppm y 554 ppm para la zona residencial y entre 489 ppm y 582 ppm para la zona comercial. Como se mencionó anteriormente, Providencia es una zona residencial y comercial por lo que ambos sitios poseen un comportamiento urbano similar, respaldando que las concentraciones ambientales de GEI se relacionan directamente con el comportamiento humano.

Otra ciudad donde existen concentraciones semejantes de CO₂ con Providencia es Tokio, Japón, donde se midió durante octubre del 2005 dando valores entre 380 ppm y 580 ppm (Moriwaki et al. 2006). Esta también es una ciudad urbanizada al igual que Phoenix, EEUU, donde se midió concentraciones entre 390ppm y 619ppm (Idso et al., 2002), similares a lo registrado en Providencia, entre 490ppm y 617 ppm.

Las concentraciones registradas en Ciudad de México (México) y Brasilia (Brasil) (Grutter, 2003; Sikar & La Scala, 2004) son un 29% y 27% inferiores a lo medido en Providencia, respectivamente. En Melbourne (Australia) (Coutts, et al, 2007) se tiene que sus máximos y mínimos de concentración son un 24% y 42% inferiores, respectivamente. Las concentraciones inferiores se pueden atribuir a su técnica de medición, monitoreo o porque son estudios realizados hace aproximadamente 10 años atrás; esta última hipótesis puede tomar mayor importancia al analizar la diferencia de concentraciones registradas en Roma (Italia) (Gratani et al., 2005) donde se tienen concentraciones inferiores en un 30% en el año 1995 y de un 10% en el año 2004 en comparación a Providencia, es decir, hay un aumento del 23% en las concentraciones de CO₂ en 8 años en Roma.

Los valores promedio medidos en Providencia se encuentran en la Tabla 9; el CH₄ registró valores entre 2081 ppb y 2621 ppb los cuales se asemejan a los valores de Kochi (India) medidos durante el verano del 2011 con valores entre 1710 ppb y 3210 ppb (Thomas, et al., 2013) y los medidos en una carretera urbana en Seúl, Corea durante el 2006, donde se obtuvo un valor promedio de 2240 ppb (Nguyen et al. 2010).

Las concentraciones de CH₄ presentes en la literatura varían de acuerdo a las fuentes locales, debido a que hay estudios realizados cerca de humedales o vertederos

los que tendrán concentraciones mayores como es el caso de una zona de residencia no autorizada en Delhi, India, se registran valores de hasta 15220ppb (Sahary et al., 2013) que son unas 7 veces lo registrado en Providencia, en este lugar de India hay vertederos ilegales cerca de las viviendas.

Tabla 9: Concentraciones máximas, mínimas y promedio de los GEI medidos en Providencia mediante el equipo DOAS-IR

| | CO ₂ (ppm) | CH ₄ (ppb) | N ₂ O (ppb) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Máximo | 617 | 2621 | 984 |
| Mínimo | 490 | 2086 | 2 |
| Promedio | 528 | 2242 | 197 |
| Desv. Estándar | 21 | 72 | 138 |

Nuevamente los estudios con concentraciones menores se relacionan a los realizados hace aproximadamente 10 años atrás como en Nagoya (Japón) y Pakistán (Ito et al., 2000 y Ghauri et al., 2007) donde se tienen concentraciones un 15% y 25% inferiores respectivamente. Lo mismo ocurre en los estudios de Veenhuysen et al. 1998; Wang et al., 2001 y Hsu et al., 2010.

Para el N₂O los estudios presentan concentraciones mayores a las obtenidas en Providencia, estos son ciudad de México (México) y Polonia (Grutter, 2002 y Rózanski, et al., 2014) donde se tienen concentraciones de un 41% y 67% superiores. Como se mencionó anteriormente en Providencia no existe una fuente de este gas.

Tabla 10: Recopilación de estudios donde se han realizado mediciones de CO₂ en diferentes ciudades del mundo.

| Sitio de estudio | Fecha | Concentración de CO ₂ | Método | Fuente |
|------------------|---------------------------|---|--|------------------------|
| India | | | | |
| Delhi | Julio 2008 - Marzo 2009 | Área residencial: entre 495 - 554 ppm | Aeroqual Series 500, sensor IR | Sahary et al., 2013 |
| | | Área residencial no autorizada 503 - 621 ppm | | |
| | | Área comercial: entre 489 - 582 ppm | | |
| | | Área industrial: entre 512 - 568 ppm | | |
| Pakistan | | | | |
| Islamabad | 2003-2004 | Entre 270 - 325 ppm | Thermo Environmental Instruments Inc USA, (Model 48C and 48 H) | Ghauri et al., 2007 |
| Quetta | | Entre 289 - 389 ppm | | |
| Karachi | | Entre 317 - 360 ppm | | |
| Lahore | | Entre 324 - 380 ppm | | |
| Rawalpindi | | Entre 295 - 356 ppm | | |
| Peshawar | | Entre 312 - 382 ppm | | |
| Japón | | | | |
| Tokio | 2005 (Octubre- Noviembre) | Promedio diario entre 380 - 580 ppm Promedio diario | Analizador IR, LI7500, LI-COR Biosciences | Moriwaki et al. 2006 |
| Kuwait | | | | |
| Ciudad de Kuwait | 1996-2001 | Promedio diario entre 368 - 371 | NDIR (Monitor Lab—9820) | Nasrallah et al. 2003 |
| Polonia | | | | |
| Kasprowy Wierch | 2011 | Promedio diario 391,2 ppm | GC-FID; Hewlet Packard 5890 | Rózanski, et al., 2014 |
| | 2012 | Promedio diario 394 ppm | | |

| Italia | | | | |
|-----------------------|------------------------|--|---|-----------------------|
| Roma | 1995 | Promedio mensual 367 ppm | CO2 gas analyser EGM-1 (PP Systems, UK) | Gratani et al., 2005 |
| | 2004 | Promedio mensual 477 ppm | | |
| Australia | | | | |
| Melbourne | 2004 (Febrero-julio) | Promedio diario entre 355 - 380 ppm | Analizador IR, LI7500, LI-COR Biosciences | Coutts et al., 2007 |
| Estados Unidos | | | | |
| Phoenix | Marzo-Abril 2000 | Entre 377 - 396 ppm | Analizador IR, LI-800, Li-Cor | Day et al., 2002 |
| | 2000 | Entre 390 - 619 ppm | Analizador IR, LI-800, Li-Cor | Idso et al., 2002 |
| Baltimore | 2007 | Zona urbana: promedio 488 ppm | NDIR (S151, Qubit) | George et al., 2007 |
| | | Zona semi urbana: promedio 442 ppm | | |
| | | Zona rural: promedio 422 ppm | | |
| Chicago | julio 11-agosto14 1995 | Variación promedio nocturna: entre 405 - 441 ppm | Analizador IR, Li-Cor 6262 | Grimmond et al., 2002 |
| | | Variación promedio diurna: entre 338 - 370 ppm | | |
| Mexico | | | | |
| Ciudad de México | Septiembre... 2001 | Promedio 374 ppm | FTIR spectroscopy | Grutter, 2002 |
| Brasil | | | | |
| Brasilia | 1998-1999 | Entre 340 - 439 ppm. Promedio 385 ppm | Analizador IR, LI-COR, Ne | Sikar et al., 2004 |

Tabla 11: Recopilación de estudios donde se han realizado mediciones de CH₄ en diferentes ciudades del mundo.

| Sitio de estudio | Fecha | Concentración de CH ₄ | Método | Fuente |
|------------------|-------------------------|--|---|----------------------|
| India | | | | |
| Kochi | Invierno 2011 | Entre 2090 - 3890 ppb. Promedio 2670 ppb | GC-FID | Thomas, et al., 2013 |
| | Verano 2011 | Entre 1710 - 3210 ppb. Promedio 2330 ppb | | |
| | Invierno 2012 | Entre 1610 - 2450 ppb. Promedio 1870 ppb | | |
| | Verano 2012 | Entre 860 - 2570 ppb. Promedio 1300 ppb | | |
| | Invierno 2013 | Entre 1170 - 2670 ppb. Promedio 1540 | | |
| | Verano 2013 | Entre 410 - 3430 ppb. Promedio 1600 ppb | | |
| Delhi | Julio 2008 - Marzo 2009 | Área residencial: entre 652 - 5356 ppb | Aeroqual Series 500, sensor semiconductor | Sahay et al., 2012 |
| | | Área residencial no autorizada 500 - 15220 ppb | | |
| | | Área comercial: entre 921 - 11000 ppb | | |
| | | Área industrial: entre 250 - 2550 ppb | | |
| Pakistan | | | | |
| Pakistan | 2003-2004 | Área urbana: entre 500 - 1700 ppb | HCM | Ghauri et al., 2007 |
| Japón | | | | |
| Amagasaki | 2004 | Promedio diario entre 1800 - 1840 | HCM-4A, Shimadzu Corp., Kyoto, Japón | Aikawa et al., 2006 |
| Nagoya | 1985 | Promedio 1850 ppb | GC-FID | Ito et al., 2000 |
| | 1995 | Promedio 1910 ppb | | |
| | 1997 | Promedio 1900 ppb | | |

| Corea | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---|---|-------------------------|
| Seúl | 1996-2006 | Promedio línea base urbana 2060 ppb | GC-FID (Maxsam-series, Kimoto, Japan) | Nguyen et al., 2010 |
| | | Promedio carretera urbana 2240 ppb | | |
| Taiwán | | | | |
| Taiwán | Abril. 2000 | Área sub urbana entre 1900 - 3700 ppb | GC-FID | Wang et al., 2001 |
| Polonia | | | | |
| Kasprowy Wierch | 2011 | Promedio 1880 ppb | GC-FID; Agilent 6890N | Rózanski, et al., 2014 |
| | 2012 | Promedio 1889 ppb | | |
| Netherlands | | | | |
| Ámsterdam | 1994 | Entre 1750 - 3000 ppb | GC-FID | Veenhuysen et al., 1998 |
| Estados Unidos | | | | |
| California | Abril. 2007 - Febrero. 2008 | Entre 1750 - 2160 ppb | GC-FID; TLD (Los Gatos Research Model 908-0001) | Hsu et al., 2010 |
| México | | | | |
| Ciudad de México | Marzo. 1993 | Promedio nocturno 1800 ppb | GC-FID | Smith et al., 2002 |
| | | Promedio en la mañana 7971 ppb | | |
| | Septiembre. 2001 | Al medio día entre 2001 - 2999 ppb | FTIR spectroscopy | Grutter, 2002 |
| Brasil | | | | |
| Brasilia | 1998-1999 | Entre 1600 - 2020 ppb y promedio 1800 ppb | GC-FID | Sikar et al., 2004 |

Tabla 12: Recopilación de estudios donde se han realizado mediciones de N₂O en diferentes ciudades del mundo.

| Sitio de estudio | Fecha | Concentración de N ₂ O | Método | Fuente |
|------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| Polonia | | | | |
| Kasprowy Wierch | 2012 | Promedio 327 ppb | GC-ECD | Rózanski, et al., 2014 |
| México | | | | |
| Ciudad de México | Septiembre. 2001 | Promedio 331 ppb | FTIR spectroscopy | Grutter, 2002 |

3.5 Otros compuestos químicos causantes del efecto invernadero

3.5.1 Ozono

Se registraron datos de concentración de ozono (O₃) desde el 12 de diciembre del 2014 hasta el 31 de mayo de 2015 mediante el equipo DOAS-UV dando un valor promedio de 20 ppb ± 8ppb para todo el periodo de monitoreo. Las concentraciones de cada mes son: 20 ± 13 ppb, 24 ± 16 ppb, 24 ± 14 ppb, 22 ± 15 ppb, 18 ± 13 ppb y 12 ± 10 ppb para diciembre del 2014, enero, febrero, marzo, abril y mayo del 2015 respectivamente. Estas concentraciones presentan una aparente similitud entre diciembre del 2014 a marzo del 2015 teniendo registros de concentraciones menores para abril y mayo del 2015 lo que se observa en la serie de tiempo presente en la Figura 22a. Es corroborado con el análisis estadístico ANOVA (Tabla 13) el cual nos indica que existe una diferencia estadísticamente significativa ($P < 2,2 \cdot 10^{-16}$ que es menor a 0,001). Para determinar los meses que presentan diferencia en sus concentraciones promedios se realizó el análisis Tukey (Tabla 14) el cual nos muestra

que los meses de abril y mayo son los que poseen la variabilidad en sus concentraciones promedio en comparación al resto de los meses de monitoreo.

El aumento de las concentraciones de O₃ observado en la Figura 22a desde enero se relaciona al aumento de la temperatura ambiental, debido a que el ozono es un contaminante secundario formado por reacciones fotoquímicas a partir de los contaminantes primarios: CO, NO_x y COV's, por lo tanto, de esta misma manera se justifica la disminución de concentración en abril y mayo, donde las temperaturas son menores (Monks et al., 2015).

En la **Figura 22b** no se observa una diferencia significativa entre las concentraciones de ozono durante los días de la semana, esto se repite en todos los meses de monitoreo. Esta observación es respaldada por resultado del ANOVA (**Tabla 13**) el cual nos indica que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre sus varianzas ($P= 0,284 > 0,001$).

Según el ANOVA (**Tabla 13**) para el O₃ existe variabilidad horaria por lo que se genero un perfil horario (**Figura 22c**) el cual presenta un aumento de las concentraciones desde las 8:00 horas, llegando a un máximo de concentración a las 14:00 horas. Durante las horas de noche (21:00 horas a 7:00 horas) la concentración de ozono es relativamente estable con concentraciones cercanas a los 15 ppb.

El aumento en las concentraciones de ozono troposférico es dañino para la salud, además aumenta el forzamiento radiativo neto de la Tierra, por lo cual, es preciso controlarlo. Para esto se debe monitorear y restringir las emisiones de sus precursores, es decir, de CO, NO_x y COV's, los cuales se relacionan a procesos de combustión, siendo el transporte en las ciudades una fuente de emisión considerable.

La formación de O₃ se lleva a cabo gracias a la acción del Sol (reacción fotoquímica) por lo cual se buscó la relación existente entre la temperatura ambiental y las concentraciones de ozono (Figura 23), obteniendo que son dependientes entre sí (p-valor = $2 \cdot 10^{-11}$) además presenta un coeficiente de Pearson de 0,936, siendo una dependencia lineal.

Tabla 13: Tablas de estudio ANOVA para las concentraciones de O₃ en diferentes periodos de tiempo.

| Análisis de varianza de O ₃ mes | | | | | |
|--|--------------------|-------------------|-----------------------|---------|----------|
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Mes | 5 | 17708 | 3541,6 | 22,516 | <2,2E-16 |
| Residuals | 1002 | 157606 | 157,3 | | |
| Análisis de varianza de O ₃ diario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Día | 6 | 1291 | 215,12 | 0,1872 | 0,2844 |
| Residuals | 1001 | 174023 | 173,85 | | |
| Análisis de varianza de O ₃ horario | | | | | |
| | Grados de Libertad | Suma de Cuadrados | Promedio de Cuadrados | F value | Pr(>F) |
| Hora | 23 | 131291 | 5708,3 | 127,59 | <2,2E-16 |
| Residuals | 984 | 44023 | 44,7 | | |

Tabla 14: Tukey para el O₃ en sus concentraciones mensuales.

| Prueba Tukey mensual | | | | | |
|----------------------|---------|-----------|------------|------------|----------|
| | Abril | Diciembre | Enero | Febrero | Marzo |
| Diciembre | 1 | - | - | - | - |
| Enero | 0,00012 | 0,06399 | - | - | - |
| Febrero | 0,00045 | 0,1525 | 1 | - | - |
| Marzo | 0,07087 | 1 | 1 | 1 | - |
| Mayo | 0,00011 | 1,90E-08 | < 2,00E-16 | < 2,00E-16 | 6,50E-12 |

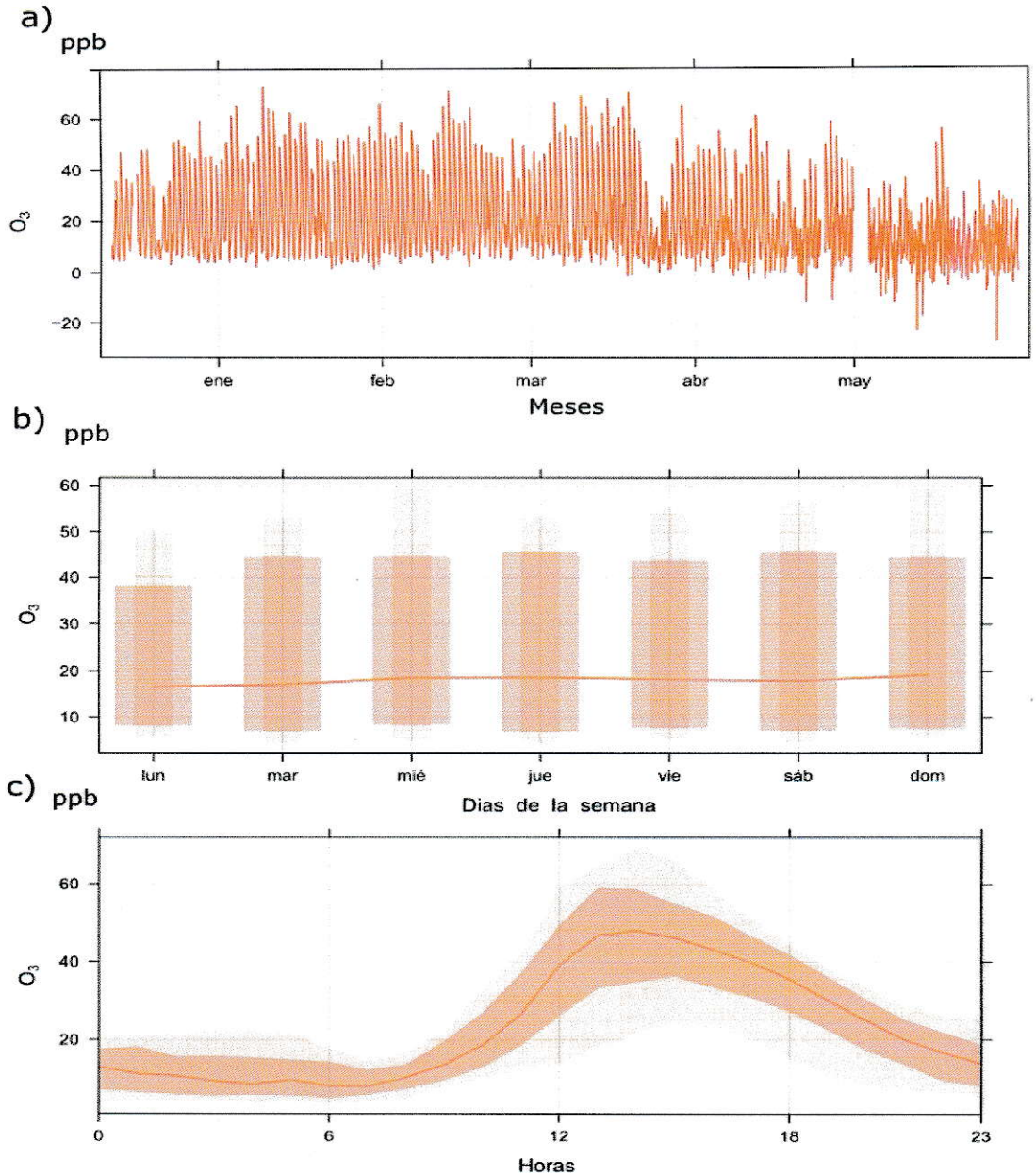


Figura 22: Variabilidad temporal de las concentraciones de O_3 en ppb; **a)** serie de tiempo para el tiempo de monitoreo; **b)** gráfico de las concentraciones promedio diarias para los meses de monitoreo, las barras indican la dispersión de las concentraciones, la línea continua representa el promedio diario; **c)** perfil horario promedio con su respectiva desviación estándar en las concentraciones.

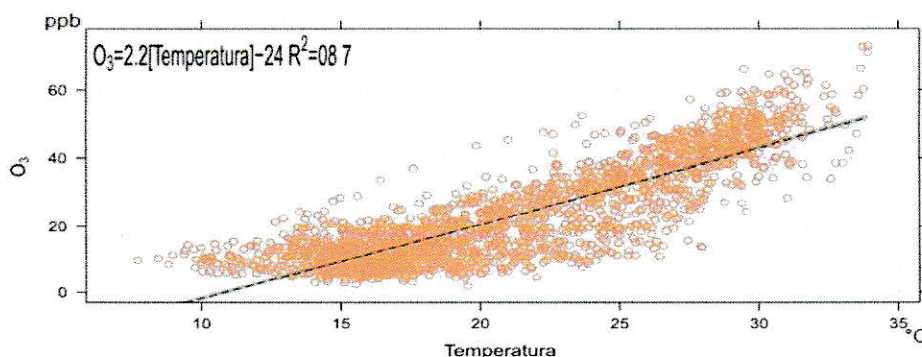


Figura 23: Relación entre las concentraciones de O₃ medidas con el DOAS-UV y la temperatura ambiental.

3.5.2 Carbono negro.

Se midieron concentraciones de carbono negro en dos periodos, el primero del 28 al 30 de abril del 2015 y el segundo del 05 al 07 de mayo del 2015, entregando valores promedio de $3,86 \pm 2,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de $4,31 \pm 1,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el primer y segundo periodo, respectivamente, los que no presentan una gran variabilidad en sus concentraciones como se observa en la serie de tiempo de la Figura 24a.

El perfil horario la Figura 24b muestra dos máximos de concentración, el primero entre las 8:00 y 15:00 horas mientras que el segundo se presenta entre 17:30 y 19:00 horas. Siendo similar al perfil diario del dióxido de carbono (Figura 13). Los máximos presentados en el perfil horario se relacionan a los horarios de mayor flujo vehicular (Figura 20), donde el segundo máximo del día es de menor magnitud debido al aumento de la capa de mezcla producto del aumento de la temperatura ambiental.

Como se mencionó anteriormente el carbono negro es un conjunto de partículas pertenecientes al PM_{2,5}, teniendo como fuente de emisión la quema de combustibles fósiles, por lo que el transporte es una fuente directa de carbono negro. De acuerdo al

análisis de las concentraciones de carbono negro; estas al tener fuentes en común con algunos GEI, como CO_2 y CH_4 , sería interesante encontrar su relación. En este estudio eso no se pudo llevar a cabo debido a que no se realizaron mediciones de carbono negro y de GEI en el mismo periodo.

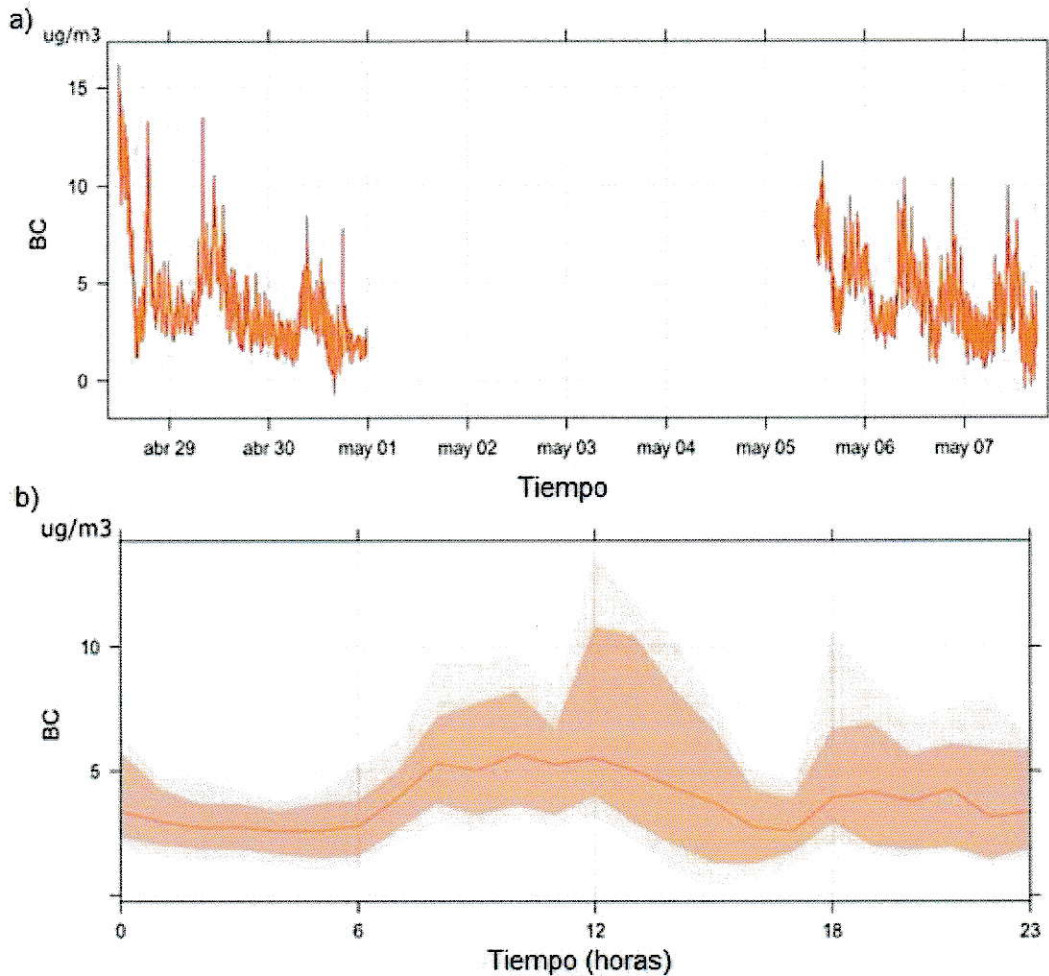


Figura 24: Variabilidad temporal de las concentraciones de carbono negro en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **a)** serie de tiempo para el tiempo de monitoreo; **b)** perfil horario promedio con su respectiva desviación estandar en las concentraciones.

análisis de las concentraciones de carbono negro; estas al tener fuentes en común con algunos GEI, como CO_2 y CH_4 , sería interesante encontrar su relación. En este estudio eso no se pudo llevar a cabo debido a que no se realizaron mediciones de carbono negro y de GEI en el mismo periodo.

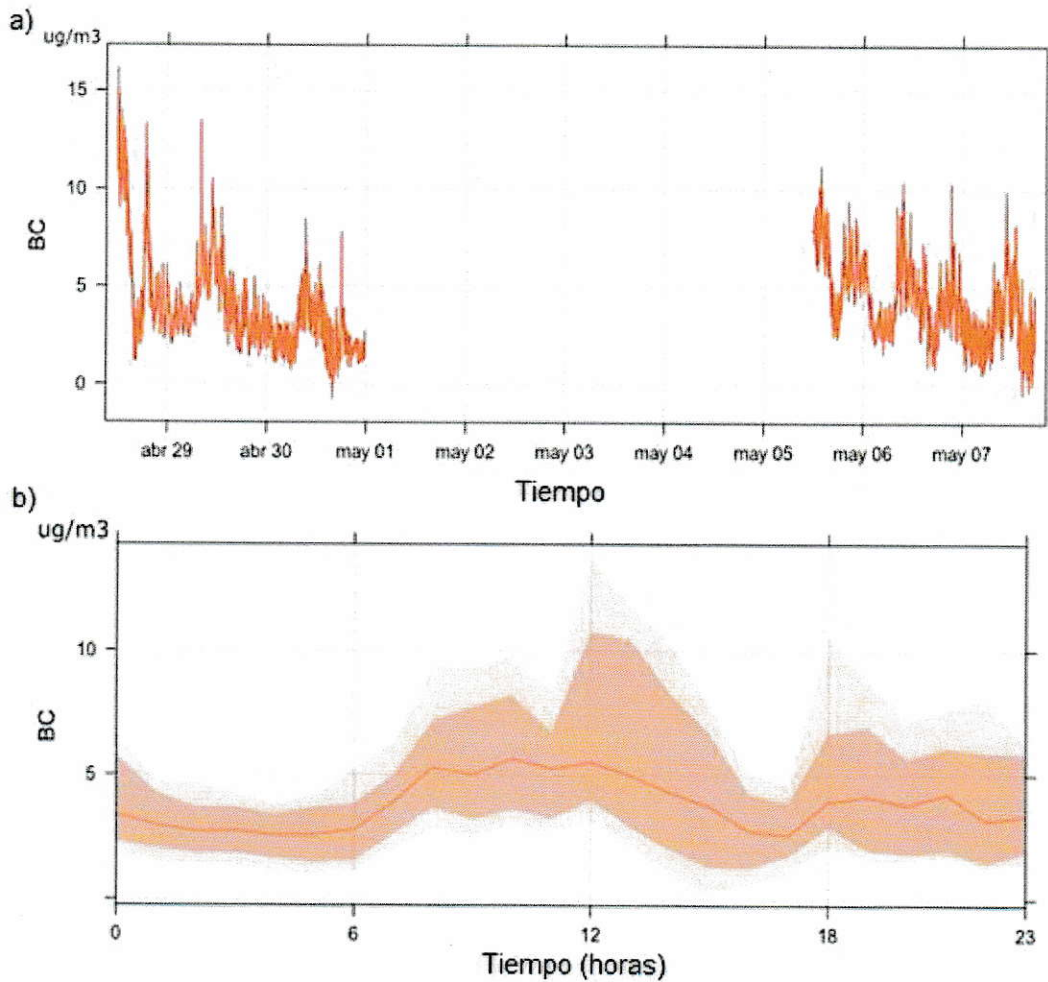


Figura 24: Variabilidad temporal de las concentraciones de carbono negro en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **a)** serie de tiempo para el tiempo de monitoreo; **b)** perfil horario promedio con su respectiva desviación estandar en las concentraciones.

3.6 Representatividad de los datos.

Para evaluar la representatividad de los datos se compararon las concentraciones de O_3 registradas por el equipo DOAS-UV con el promedio de las concentraciones de O_3 de las estaciones de monitoreo pertenecientes a la Red MACAM-2, ubicadas en diferentes puntos del Gran Santiago desde diciembre del 2014 a mayo del 2015.

Al observar la serie de tiempo para el O_3 promedio medido en las estaciones de la Red – Macam 2 y el registrado por el equipo DOAS – UV (Figura 25a) se observa una tendencia similar en la variación de sus concentraciones en el transcurso del tiempo, lo que se comprueba mediante el análisis estadístico de correlación de Pearson. Este análisis indicó que ambas variables presentan una dependencia directa entre sus concentraciones, con un p-valor $< 2,3 \cdot 10^{-16}$ y un coeficiente de correlación de 0,902 (Figura 25b), presentando así una relación lineal.

De acuerdo a lo anterior podemos decir que los valores entregados por los DOAS nos indican valores aproximados para el Gran Santiago, principalmente en el comportamiento diario (perfil), no así en el valor de las concentraciones, ya que estos dependerán de las fuentes locales, por ejemplo: micro basurales ubicados en zonas periféricas, termoeléctrica ubicada en Renca, entre otros casos, fabricas, etc.

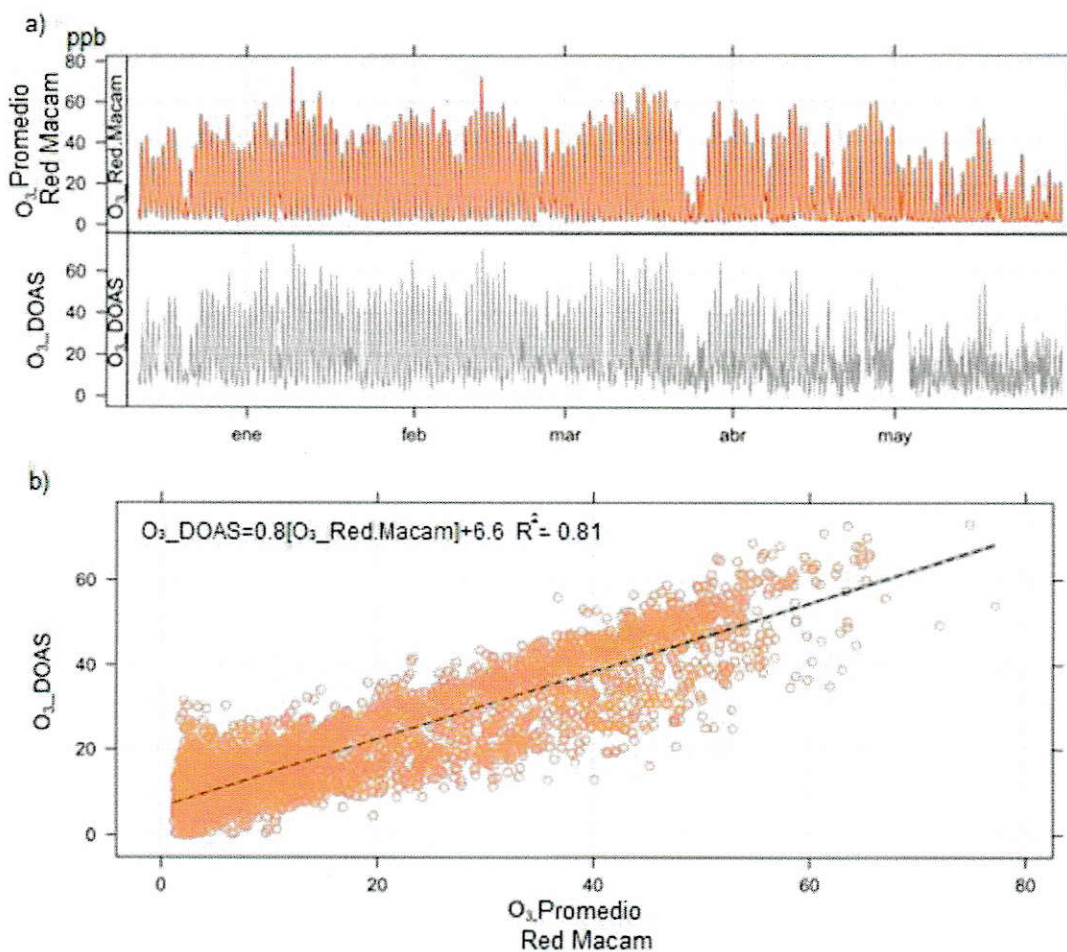


Figura 25: a) Series de tiempo de ozono promedio medido por las estaciones de monitoreo de la Red-Macam 2 y las concentraciones de ozono registradas por el equipo DOAS-UV de diciembre del 2014 a mayo del 2015. b) Relación entre las concentraciones de ozono registradas por el equipo DOAS-UV y las concentraciones promedios de ozono medido por las estaciones de monitoreo de la Red MACAM-2 con su respectiva ecuación de la recta, teniendo un $R^2=0,81$.

3.7 Proyección de las concentraciones de CO₂.

Para poder tener una aproximación de las concentraciones de CO₂ durante los meses no monitoreados, es decir de marzo a mayo, y así estudiar su variabilidad estacional entre verano y otoño se buscó la relación existente entre el CO₂ y el NO₂ ya que ambos gases comparten fuente de emisión. El NO₂ es medido por el equipo DOAS – UV. En la Figura 26a se graficó el perfil horario del NO₂ correspondiente a los meses de diciembre a febrero, donde se observa un comportamiento similar al CO₂ antes estudiado.

El NO₂ proviene principalmente de la oxidación de NO, el cual es emitido por los automóviles, una de las principales fuentes de CO₂ en zonas urbanas; es por esto que se espera un comportamiento similar en la atmósfera en cuanto a su variabilidad diaria. Debido a esto se busco la relación existente entre ellos mediante la correlación de Pearson, obteniendo un p-valor $<2,2 \cdot 10^{-16}$ lo que nos indica una dependencia estadísticamente significativa entre ambas variables y un coeficiente de Pearson de 0,81 mostrando una linealidad en su relación (Figura 26b).

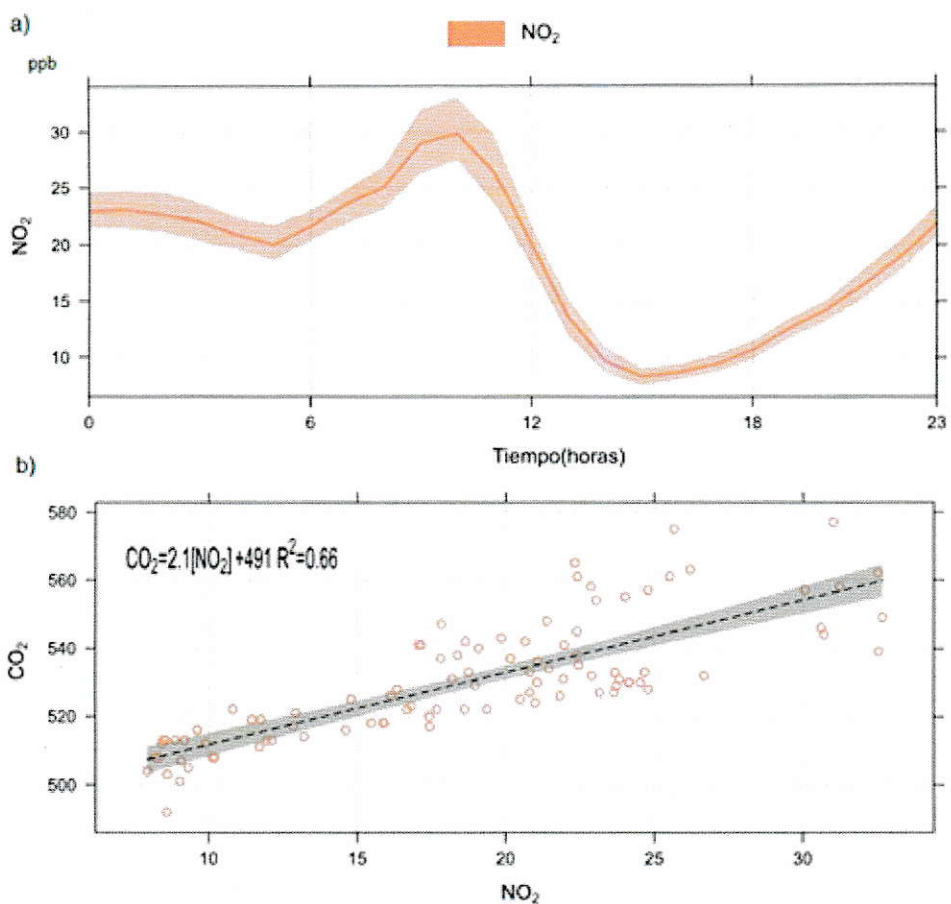


Figura 26: a) Perfil promedio horario de NO_2 en ppb desde diciembre del 2014 a mayo del 2015. b) Relación entre la concentración promedio horaria de cada mes para CO_2 y NO_2 durante el periodo de diciembre 2014 a mayo del 2015, cuya ecuación de la recta es: $\text{CO}_2 = 2,1 * [\text{NO}_2] + 491$, con un $R^2=0,66$.

Como se obtuvo una relación directa entre el NO₂ y el CO₂ se calculó la ecuación de la recta que los relaciona (Figura 26b), la cual es:

$$\text{CO}_2 = 2,1 * [\text{NO}_2] + 491, \text{ con un } R^2=0,66$$

Ecuación 4

A partir de la ecuación 4 se proyectaron las concentraciones de CO₂ hasta junio del 2015 (Figura 27a), donde se aprecia un aumento en las concentraciones llegando a valores promedios horarios superiores a 600 ppm. Esta es una tendencia esperada debido a la disminución de las temperaturas, teniendo una menor capa de mezcla, cabe destacar que durante las estaciones frías el uso de calefacción domiciliaria aumenta, con ellos las emisiones de CO₂, por lo cual se esperaría que las concentraciones reales varíen de las proyectadas, siendo mayores.

Al estudiar los perfiles horarios para los meses proyectados (Figura 27b) se observa un aumento en las concentraciones máximas en abril; en mayo la disminución de concentraciones luego de las 12:00 horas ya no está presente y para junio ya es más evidente el aumento de concentración en los horarios nocturnos, correspondiente a las horas de menor temperatura ambiental donde la población se encuentra en sus hogares, además es donde se registra el mayor uso de calefacción domiciliaria.

Es importante volver a destacar que esta es sólo una aproximación de cómo sería el comportamiento del CO₂ durante este periodo, concentraciones que se obtuvieron a partir del NO₂ por compartir las principales fuentes de emisión en ciudad y además poseen una variabilidad diaria semejante.

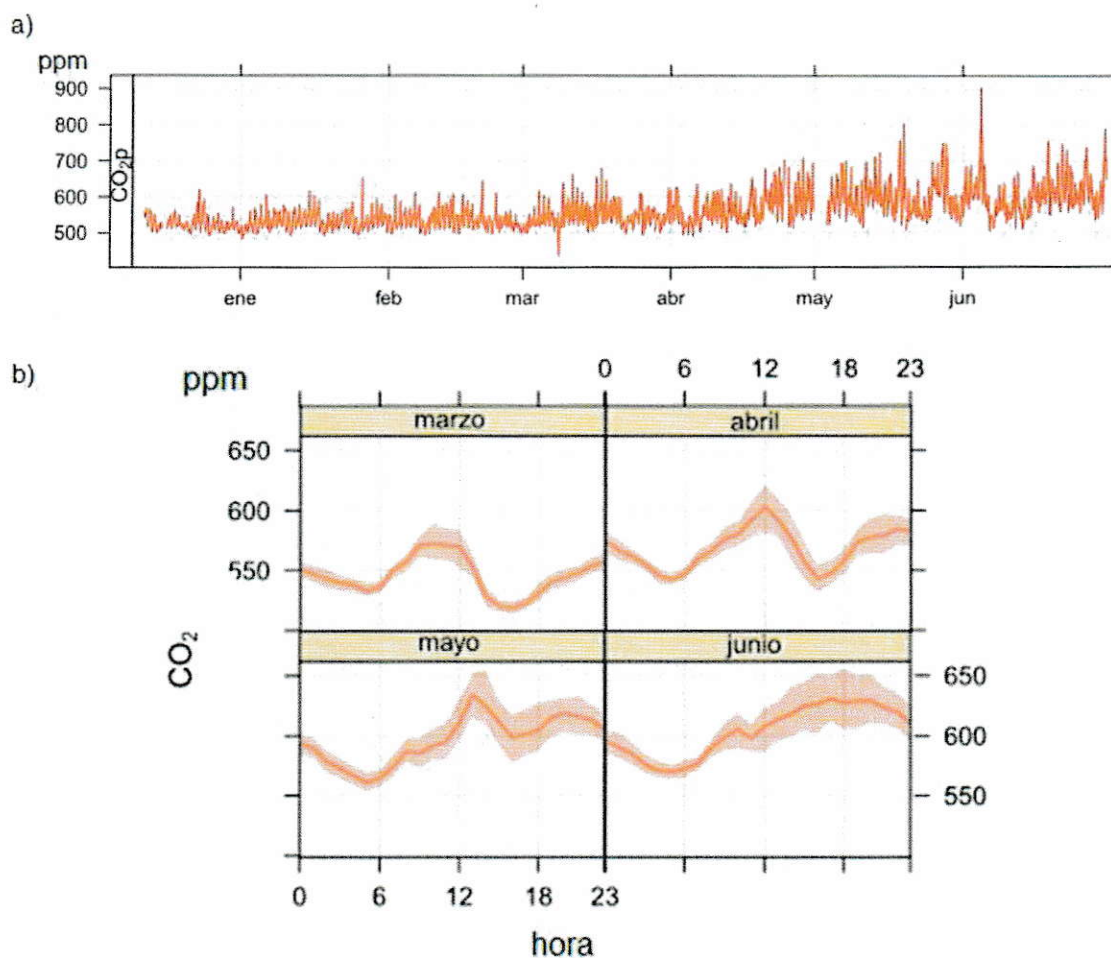


Figura 27: a) Serie de tiempo de CO₂ proyectada a partir de la relación CO₂-NO₂. b) Perfiles horarios promedio proyectados de CO₂ para los meses entre marzo y junio de 2015 a partir de las concentraciones de NO₂.



IV CONCLUSIONES

Mediante la campaña de monitoreo de GEI en la comuna de Providencia utilizando el equipo de monitoreo DOAS-IR se registraron concentraciones continuas de CO₂, N₂O y CH₄ pudiendo así establecer su variabilidad diaria y mensual en el periodo comprendido entre diciembre 2014 y marzo del 2015. Cabe destacar que el presente estudio según nuestro conocimiento sería el primero de este tipo en Chile.

Las principales conclusiones del estudio son:

El CO₂ y CH₄ presentan una variabilidad diaria en sus concentraciones, teniendo máximos y mínimos definidos los cuales en el caso de esta ciudad se relaciona principalmente al tránsito vehicular.

Para el N₂O no se encontró un comportamiento definido durante el día, sino que presentó una dispersión notoria en sus concentraciones durante todo el tiempo de monitoreo. Providencia no cuenta con una fuente de emisión relevante de este gas.

Las concentraciones de GEI se ven afectadas por el factor temperatura debido a su implicancia en la altura de la capa de mezcla aunque no presentan una linealidad estadísticamente representativa. En cuanto a la velocidad y dirección del viento se estableció que los mayores aportes no locales provienen del noreste durante el día y durante la noche no se observan fuentes predominantes.

El tránsito vehicular es la principal fuente de emisión en el lugar de estudio para las concentraciones de CO_2 y de CH_4 debido a que el camino de medición del equipo (haz de luz) cruza las vías del tránsito, es decir, se midió en la fuente.

La variabilidad estacional de los GEI sólo se pudo realizar mediante la proyección de las concentraciones de CO_2 a partir de las de NO_2 medidas por el DOAS - UV. Se observó que en otoño las concentraciones proyectadas de este gas son mayores que en verano, donde también modifica su perfil horario, lo que se relacionaría a la disminución de la temperatura ambiental, incluso se concluyó que los valores reales deberían ser mayores a los proyectados por el uso de calefacción domiciliaria.

Existe similitud en el comportamiento diario del CO_2 en los valores medidos en comparación a los diversos estudios recopilados como en Delhi (India) y en Tokio (Japón). Las concentraciones de GEI en la ciudad son mayores a las que se pueden obtener en zonas libres de emisiones relacionadas a la actividad humana, por lo cual el aumento de las concentraciones de estos gases no se debe sólo a las emisiones naturales. En el caso del CH_4 las ciudades con concentraciones similares a las de Providencia se deben a que existe una similitud en sus fuentes como en Kochi (India); no ocurre lo mismo en la zona residencial de Delhi (India) donde existen vertederos ilegales generando focos de emisión de este gas.

Los datos registrados mediante el equipo DOAS-UV y DOAS-IR nos indican un modelo aproximado de los perfiles de estos gases para la provincia de Santiago, esto se deduce a partir de la relación existente entre el O_3 promedio de la Red MACAM-2 y el medido por nuestro equipo. Cabe destacar que los valores de las concentraciones

sólo serían una aproximación, debido a que existen sitios con importantes fuentes locales, como por ejemplo: Renca, donde hay una serie de industrias además de una termoeléctrica, que son fuentes de CO₂. No obstante es posible establecer que las zonas urbanas son un foco de calentamiento ambiental por sus diversas emisiones a las atmósferas propias de las actividades cotidianas de la población.

Se pudo establecer que las ciudades tienen un impacto positivo en el calentamiento global debido a las actividades antropogénicas. Esto quedó demostrado al comparar las concentraciones de GEI en la ciudad con zonas de monitoreo libre de fuentes de emisión directas (El Tololo y Cape Grim) y por la relación existente entre los máximos de concentración y las fuentes de emisión. Por lo tanto la hipótesis planteada si es válida, es decir, los centros urbanos presentan mayores concentraciones de GEI, los que contribuirán al calentamiento Regional y el comportamiento diario de estos gases dependerán en gran medida de las actividades antropogénicas.

V BIBLIOGRAFÍA

Aikawa M., Hiraki T., Eiho J. 2006. Vertical atmospheric structure estimated by heat island intensity and temporal variations of methane concentrations in ambient air in an urbana rea in Japan. *Atmospheric Environment Rev.* 40, 4308-4315.

Battelle con el acuerdo de U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Technology Verification Report. Opsis INC. AR-500 Ultraviolet Open-Path Monitor, septiembre 2000.

Colin Baird, Química Ambiental, Reverte, 2001.

Coutts A., Beringer J., Tapper N. 2007. Characteristics influencing the variability of urban CO₂ fluxes in Melbourne, Australia. *Atmospheric Environment Rev.* 41, 51-62.

David Dodman. 2009. Blaming cities for climate change? An analysis of urban greenhouse gas emissions inventories. *Environment & Urbanization*, Vol 21(1):185-201.

Day T., Gober P., Xiong F., Wentz E. 2002. Temporal patterns in near-surface CO₂ concentrations over contrasting vegetation types in the Phoenix metropolitan area. *Agricultural and Forest Meteorology Rev.* 110, 229-245.

Derwent R., Simmonds P., O'Doherty S., Stevenson D., Collins W., Sanderson M., Johnson C., Dentener F., Cofala J., Mechler R., Amann M., 2006. External influences on Europe's air quality: Baseline methane, carbon monoxide and ozone from 1990 to 2030 at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment Rev.* 40:844-855.

Douglas A. Skoog, F. James Holler, Tomothy A. Nieman, Principios de análisis instrumental, McGraw-Hill, 2001.

EPA. Environmental Protection Agency, Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources. [En línea], Washington, DC, USA, 2010. <<http://www.epa.gov/methane/sources.html>>.

EPA. Environmental Protection Agency, Overview of Greenhouse Gases. [En línea], <<http://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>>.

Figueruelo J., Dávila M., Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales, Reverte 2004. Capítulo 7 Cambio Climático.

George K., Ziska L., Bunce J., Quebedeaux B. 2007. Elevated atmospheric CO₂ concentration and temperatura across an urban-rural transect. *Atmospheric Environment Rev* 41: 7654-7665.

Ghuri B., Lodhi A., Mansha M. 2007. Development of baseline (air quality) data in Pakistan. *Environ Monit Assess Rev* 127:237-252.

Gratani L., Varone L. 2005. Daily and seasonal variation of CO₂ in the city of Rome in relationship with the traffic colume. *Atmospheric Environment Rev.* 39:2619-2624.

Grimmond C, King T., Cropley F., Nowak D., Souch C. 2002. Local-scale fluxes of carbon dioxide in urban environments: methodological challenges and results from Chicago. *Environmental Pollution Rev.* 116:S243-S254.

Grujil FR. 1999. Skin Cancer and Solar UV radiation. *European Journal of cáncer Rev.* 35 (14): 2003-2009.

Grutter M. 2003. Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City. *Atmósfera Rev.* 16:1-13.

Hsu Y., VanCuren T., Park S., Jakober C., Herner J., FitzGibbon M., Blake D., Parrish D. 2010. Methane emissions inventory verification in southern California. *Atmospheric Environmentt Rev.* 44:1-7.

Idso S., Idso C., Balling Jr. R. 2002. Seasonal and diurnal variations of near-surface atmospheric CO₂ concentration within a residential sector of the urban CO₂ dome of Phoenix, AZ, USA. *Atmospheric Environment Rev.* 36:1655-1660.

IPCC–Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2013: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II. 2013.

ISPRA (Varese), Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) Principles and Application for Air Quality Monitoring Palmgren and Sandroni, Italy 1993.

Ito A., Takahashi I., Nagata Y., Chiba K., Haraguichi H. 2000. The long-term evolutions and the regional characteristics of atmospheric methane concentrations in Nagoya, 1983-1997. *The Science of the Total Environment Rev.* 263:37-45.

Iwata H., Okada K. 2014. Greenhouse gas emissions and the role of Kyoto Protocol. *Environ Econ Policy Stud, Rev.* 16:325-342.

Monks P.S., Archibald A.T, Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler R., Granier C., Law K., Mills G., Stevenson. 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics. Rev.* 15:8889-8973.

Garreaud R. y Rutllant J., Factores meteorológicos de la contaminación atmosférica, En: Raúl Morales, Contaminación atmosférica urbana, Ed. Universitaria, 2006.

Moriwaki R., Kanda M., Nitta H. 2006. Carbon dioxide build-up within a suburban canopy layer in Winter night. *Atmospheric Environment Rev.* 40:1394-1407.

Naciones Unidas: Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1998.

Nasrallah H., Balling Jr. R., Mohammed S., Al-Ansari L. 2003. Temporal variations in atmospheric CO₂ concentrations in Kuwait City, Kuwait with comparisons to Phoenix, Arizona, USA. *Environmental Pollution Rev.* 121:301-305.

National Institute of Standards and Technology, [en línea] <<http://webbook.nist.gov>>.

Nguyen H., Kim K., Ma C., Cho S., Ryeul J. 2010. A dramatic shift in CO and CH₄ levels at urban locations in Korea after the implementation of the Natural Gas Vehicle Supply (NGVS) program. *Environmental Research Rev.* 110:369-409.

OPIS. Analyser Reference Manual, Release 2. Software versión 7,21, AR500/AR600, AR550/AR650.

Ronald J. Gillespie, Química, Reverte, 1988, pág., 779.

Rózanski K., Necki J., Chmura L., Sliwka I., Zimnoch M., Bielewski J., Galkowski M., Bartyzel M., Rosiek J. 2014. Anthropogenic changes of CO₂, CH₄, N₂O, CFCI₃, CH₂Cl₂, CCl₂FCClF₂, CHCl₃, CH₃CCl₃, CCl₄, SF₆ and SF₅CF₃ mixing ratios in the atmosphere over southern Poland. *Geological Quarterly Rev.* 58.

Sahary S., Ghosh C. 2013. Monitoring variation in greenhouse gases concentration in Urban Environment of Delhi. *Environ Monit Assess Rev.* 185:123-142.

Sikar E., Scala Jr. N. 2004. Methane and Carbon Dioxide Seasonal Cycles at Urban Brazilian Inland Sites. *Journal of Atmospheric Chemistry Rev.* 47:101-106.

Smith F., Elliott S., Blake D., Sherwood F. 2002. Spatiotemporal variation of methane and other trace hydrocarbon concentrations in the Valley of Mexico. *Environmental Science & Policy Rev.* 5:449-461.

Thomas G., Sherin A.P., E. Zachariah. 2014. Atmospheric methane mixing ratio in a south Indian coastal city interlaced by wetlands *Procedia. Environment a Sciences Rev.* 21:14-25.

Toro R., Flocchini R., Morales R., and Leiva M. 2014. Carbonaceous Aerosols in Fine Particulate Matter of Santiago Metropolitan Area, Chile. *The Scientific World Journal Volume 2014.*

Veenhuysen D., Vermeulen A., Hofschreuder P., Van Den Bulk W. 1998. Methane emission of the Amsterdam urban area. *Water, Air, and Soil Pollution Rev.* 107:321-333.

Wang J., Kuo S., Ma S., Chen T. 2001. Construction of a low-cost automated chromatographic system for the measurement of ambient methane. *Analytica Chimica Rev.* 448:187-193.

WMO, World Meteorological Organization: Greenhouse gas bulletin, The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observation through 2013, September 2014.

ANEXO I (Espectroscopia)

1 Antecedentes generales

Las ondas consisten en la propagación de una perturbación desde un punto a otro, la cual puede tener un origen variable pero su resultado será el mismo, el transporte de energía de una partícula a otra produciendo un movimiento (condición dinámica) sin transportar la materia (Figueruelo, 2004).

Las ondas electromagnéticas no necesitan de un medio físico para propagarse, lo pueden hacer en el vacío a la velocidad de la luz (c), sus propiedades al igual que todas las ondas dependerán de su longitud de onda (λ) y frecuencia (ν), variables inversamente proporcionales (ecuación 1) que se relacionan con la energía (ecuación 2); a mayor frecuencia la longitud de onda será menor teniendo una mayor energía, también conocidas como ondas cortas, en cambio, las ondas largas tendrán una longitud de onda mayor con una frecuencia y energía menor (Figueruelo, 2004).

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Ecuación 1

$$E = h \cdot \nu$$

Ecuación 2

Donde: $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; $h = \text{Constante de Planck} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

El conjunto de todas las ondas conforman el espectro electromagnético (Figura 28) el cual abarca desde las ondas de radio hasta los rayos gamma, de menor a mayor energía respectivamente. El espectro correspondiente a la luz visible, rango donde el ojo humano es capaz de distinguir los colores, se encuentra entre el ultravioleta (a mayor frecuencia) y el infrarrojo (menor frecuencia) (Skoog, 2011).

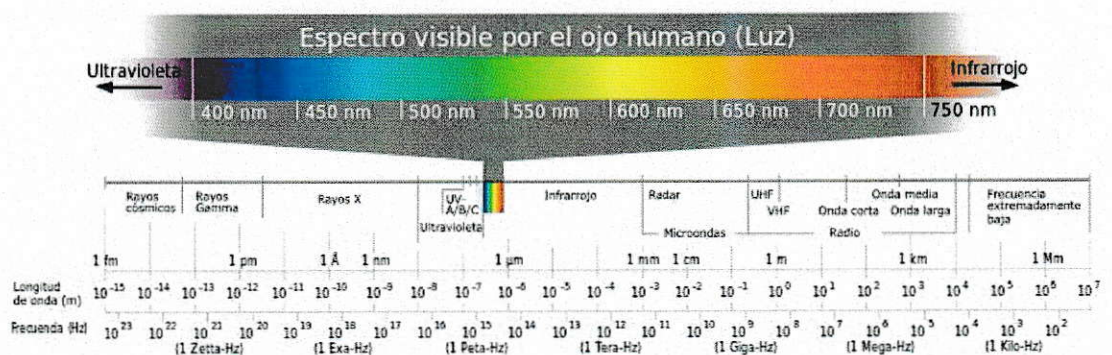


Figura 28: Espectro electromagnético.

El espectro infrarrojo abarca de los 300GHz (1mm) hasta los 400THz (750nm), produce vibraciones en los átomos los cuales irradian calor. Se dice que no existen dos espectros IR iguales para dos compuestos diferentes, se le relaciona con una huella dactilar. También se le da una utilidad cuantitativa en gases atmosféricos al comparar sus espectros de absorción.

2 Efecto Invernadero

El Sol emite energía electromagnética la cual viaja por el universo hasta llegar al planeta Tierra donde interactúa con diferentes componentes de la atmósfera y la superficie. Su espectro de emisión (Figura 29) abarca la radiación ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR).

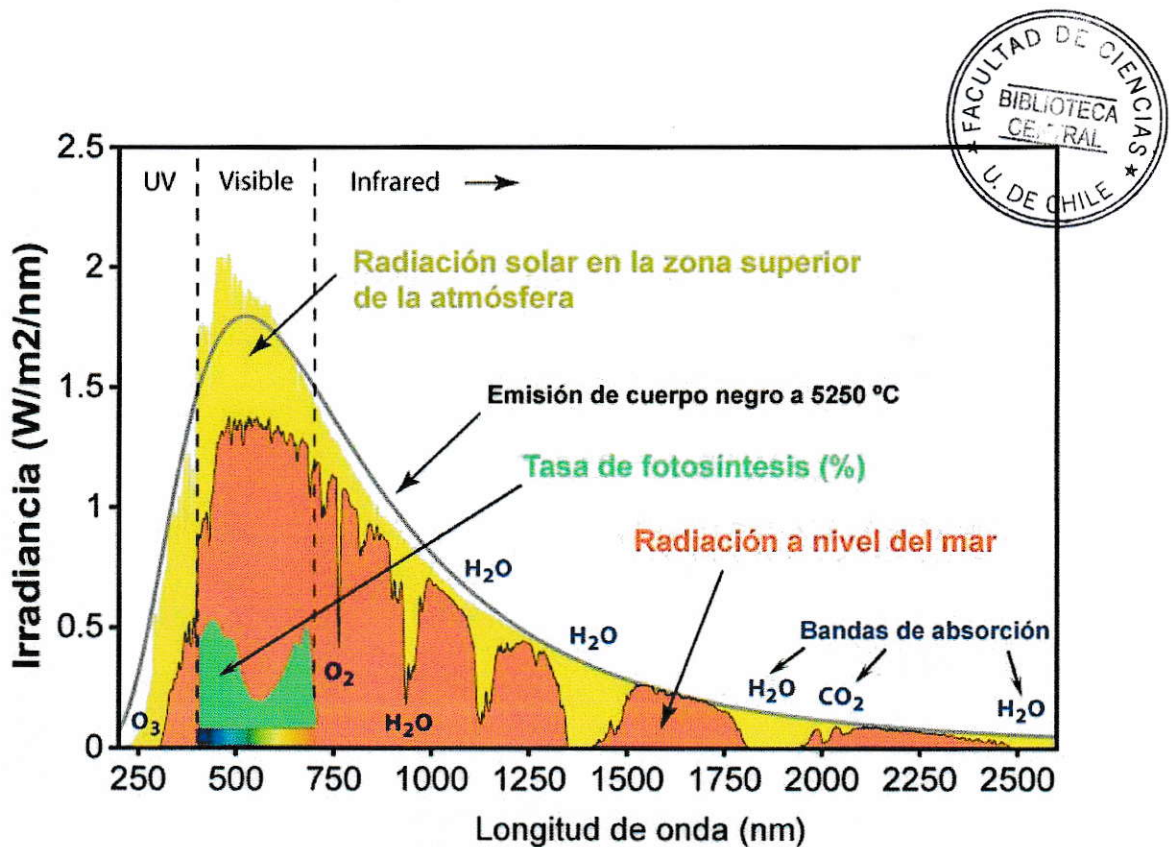


Figura 29: Espectro de radiación solar y su variación al interactuar en diferentes medios.

La radiación UV al ser de mayor energía puede ser perjudicial para los seres vivos ya que los fotones tienen la energía necesaria para romper enlaces, ionizando

moléculas (Grujil, 1999) pero en su mayoría es absorbida en la atmósfera por el ozono estratosférico (capa de ozono).

Una fracción de la radiación solar es reflejada por el albedo terrestre (nubes, superficie, etc.), siendo un 37-39% el albedo promedio de la Tierra, y la fracción restante es absorbida por la superficie y componentes de la atmósfera (gases), los cuales re-emiten ondas de menor energía (radiación infrarroja) en todas direcciones.

La superficie terrestre luego de absorber la energía del Sol re-emite radiación de baja energía hacia la atmósfera donde los GEI absorben esta energía impidiendo su escape al universo por lo que aumentan sus vibraciones moleculares produciendo una emisión de calor (Thomas, et al. 2013).

Este fenómeno recibe el nombre de efecto invernadero por su similitud con los invernaderos de cultivos, en el caso de la Tierra la atmósfera que actúa como un filtro radiativo cumpliendo el rol del techo del invernadero, ya que deja pasar la radiación solar (onda corta) pero impide el paso de la radiación terrestre (onda larga) conservando el calor en el planeta, pero este "techo" no es limitado y fijo como en un invernadero ya que la atmósfera se va dispersando a medida que aumenta la altura, de este modo la energía escapa en algún momento (Garduño, Informe México).

Debido al forzamiento radiativo (Influencia de un factor capaz de ejercer un cambio en el clima) positivo generado por la acción de los GEI (CO_2 , CH_4 , N_2O , entre otros) que absorben parte de la energía emitida por el Sol y la superficie, la temperatura promedio de la Tierra es aproximadamente de 15°C ya que sin ellos sería de -18°C , entonces como consecuencia gracias al efecto invernadero el planeta Tierra posee la temperatura adecuada para el desarrollo de la vida como la conocemos.

Existen fuentes naturales de GEI, ya que como se mencionó, gracias a ellos la Tierra posee la temperatura en la cual se desarrolla la vida, pero por acción del hombre las concentraciones de GEI han aumentado con el paso de los años (Thomas et al., 2014) llevando a un alza de la temperatura promedio de la Tierra, generando problemas en los ciclos biogeoquímicos del planeta, lo que se conoce como calentamiento global.

2.1 Principales gases de efecto invernadero

2.1.1 Dióxido de carbono (CO₂)

Dióxido de carbono es una molécula compuesta por dos átomos de oxígeno y uno de carbono unidos covalentemente, lineal y no polar. Posee 4 estados de vibración (Figura 30). Se muestra activo en el espectro IR ya que presenta dipolos en sus flexiones y estiramiento asimétrico (Colin Baird, 2001).

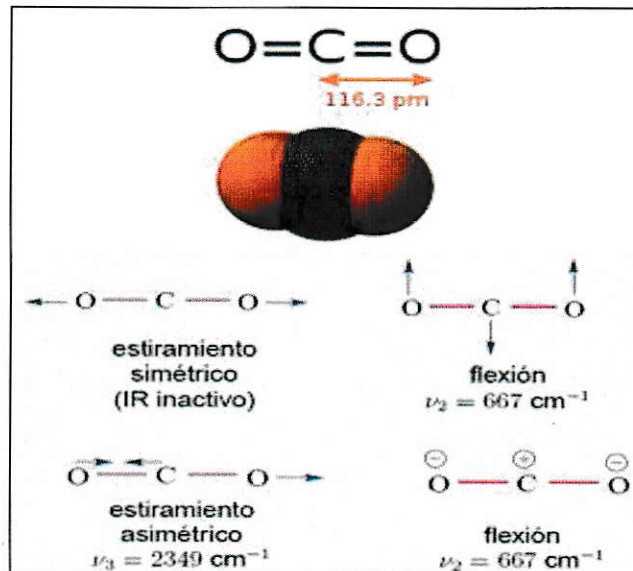


Figura 30: Dióxido de carbono, estructura molecular y sus vibraciones moleculares

2.1.2 Metano (CH₄)

Es el hidrocarburo alcano más simple (Figura 31) y abundante en la atmósfera, posee una estructura de tetraedro regular. Tiene nueve modos de vibración posibles, pero la mayoría no forman dipolos porque conservan la simetría. La única frecuencia de vibración es en el rango de 130 a 2.500 cm⁻¹ es una mezcla de estiramiento y flexión (Figura 5c) que vibra a $\nu = 1.306 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 7,7 \text{ }\mu\text{m}$) (Norman L. Allinger, 1978).

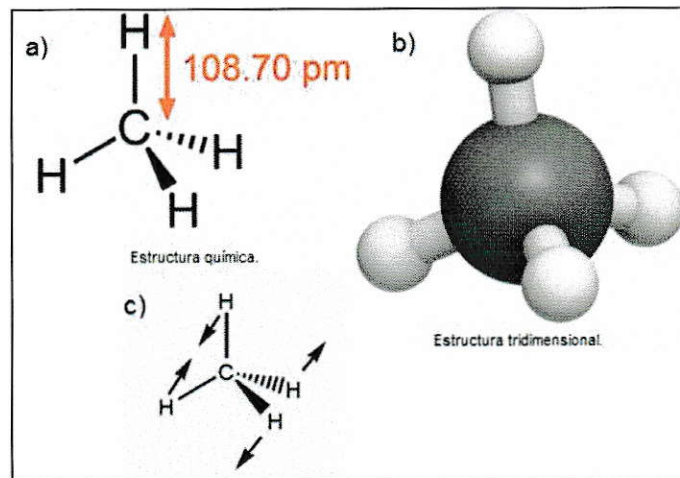


Figura 31: Esquema de la estructura química del metano.

3 Descripción del equipo de monitoreo

El equipo DOAS registra el cambio de luz relativo que llega al detector. Para calcular la concentración de un determinado gas se debe conocer su coeficiente de absorción el que se calcula teóricamente para la longitud de onda utilizada en el momento de la medición.

En la medición se registran intensidades de luz de diferentes longitudes de ondas en intervalos de ondas determinados, los que producen cerca de 100 espectros por segundo. La ley de Beer es válida para cada longitud de onda. Se calcula un espectro artificial de referencia en base a los espectros obtenidos durante la medición el cual es el espectro de la sustancia a estudiar pero sin la estructura fina característica debido al efecto de la absorción.

La absorbancia del gas en estudio se obtiene dividiendo el espectro obtenido por las mediciones en cada una de las longitudes de onda.

Según la ley de Lamber-Beer cada longitud de onda genera una ecuación para calcular la concentración, por factores de ruido las concentraciones varían entre las diferentes longitudes de ondas, por lo cual el sistema Ophis entrega un valor promedio de las concentraciones calculadas con sus desviaciones estándar.

Cuando se superponen las líneas espectrales de dos o más sustancias las concentraciones son calculadas de los mismos espectros ya que existen otras ecuaciones que pueden ser utilizadas. Al ir agregando nuevas sustancias los grados de libertad se reducen, ya que cada vez existe mayor probabilidad de superposición de intervalos de longitudes de ondas los que se pueden ver reflejados en el aumento de los valores de las desviaciones estándar.

El equipo cuenta con una fuente emisora de luz de xenón de alta presión que incluye tanto el espectro visible como las longitudes de onda ultravioleta e infrarroja; está luz recorre un camino entrando en contacto con los gases atmosféricos, los que absorben luz, hasta llegar al receptor. Esta distancia recorrida puede ser variable, desde metros a kilómetros. (EPA Handbook, 2011). DOAS mide concentraciones de

diferentes gases de manera simultánea, cuyos límites de detección pueden ser hasta 1 ppb (Ispra (Varese), Italy 1993), estas concentraciones son calculadas analizando el espectro de la luz de xenón recibido ya que cada molécula de la atmósfera absorbe la luz en un rango espectral diferente, por lo cual, al compararlo con espectros de referencia se pueden obtener las concentraciones.

De forma general DOAS cuenta con un emisor de luz de alta presión de xenón, receptor que captura y conduce la luz a través de fibra óptica y el analizador, el que recibe la luz de la fibra óptica además puede ser para medir gases que absorban energía correspondiente al espectro UV (DOAS-UV) e IR (DOAS-IR).

3.1 DOAS-IR

El analizador IR está compuesto por un interferómetro, ordenador y tarjetas de control de circuitos (Figura 32); el interferómetro es un divisor de rayos que reparte la luz en dos espejos móviles formando una interferencia patrón la que es transformada en un espectro de longitud de onda determinada que es medido en el espectrómetro de OPSIS. El ordenador identifica las líneas espectrales de los diferentes gases y calcula sus concentraciones. (OPIS INC, septiembre 2000).

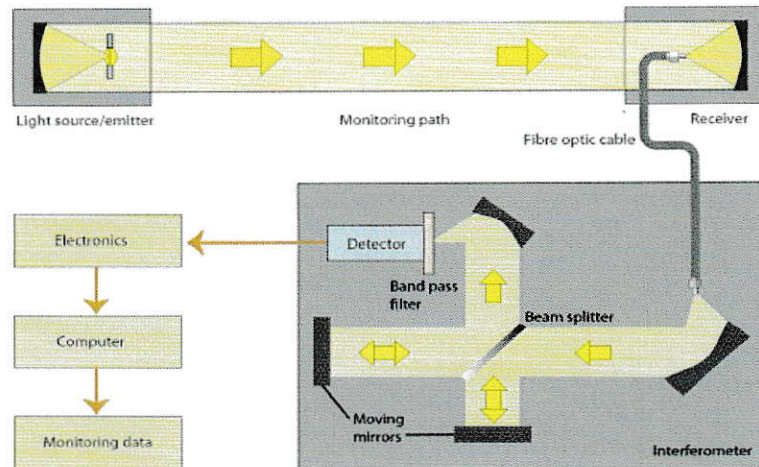


Figura 32: Esquema del analizador del DOAS-IR. Imagen extraída de la página del fabricante (Opsis).

3.2 DOAS-UV

Este analizador cuenta con un espectrómetro de alta precisión, ordenador y circuitos de control asociados. El espectrómetro divide la luz usando una rejilla óptica la que puede ser ajustada para detectar el rango óptimo de longitudes de onda. La luz recibida es transformada en señales eléctricas llegando a un detector que realiza un barrido de gran velocidad determinado un espectro en el rango de longitud de onda pertinente siendo comparado con un espectro de referencia. Puede medir gases como SO_2 , NO_2 , O_3 , entre otros gases que absorban en el ultravioleta cercano.

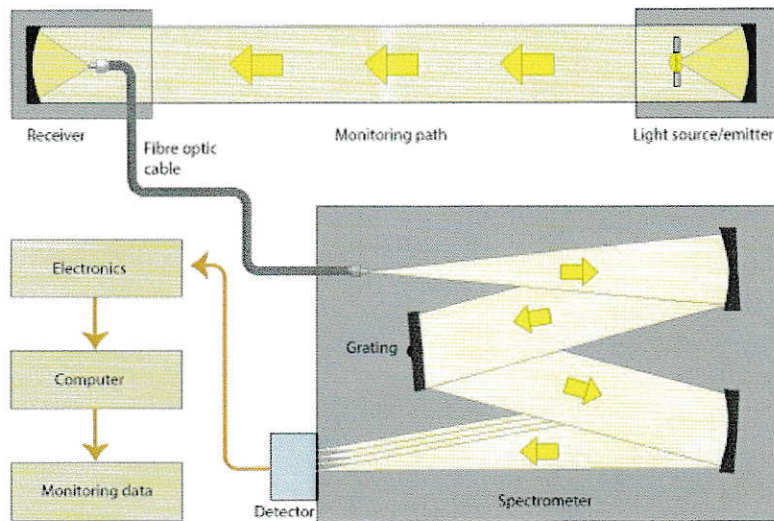


Figura 33: Esquema del analizador del DOAS-IR. Imagen extraída de la página del fabricante (Opsis).

Como todo equipo de medición, el DOAS-IR y DOAS-UV cuenta con ventajas y desventajas en su utilización, las principales son:

Ventajas:

1. Entrega valores promedios de los componentes que mide, los cuales son más representativos que los valores provenientes de monitores convencionales.
2. La distancia entre el emisor y el receptor puede prolongarse y de esta forma se pueden medir concentraciones muy bajas (sub-ppb).
3. Con un sólo equipo se puede medir más de un gas a la vez.

Desventajas:

1. La calibración e instalación pueden ser complejas.
2. La exactitud de las mediciones disminuye en presencia de niebla, lluvia, nieve y mezcla de gases complejos.

ANEXO II (Espectros de absorción)

Los espectros de absorción IR del CO₂, CH₄ y N₂O fueron extraídos de la pagina web <http://webbook.nist.gov>, la cual fue consultada en septiembre del 2015.

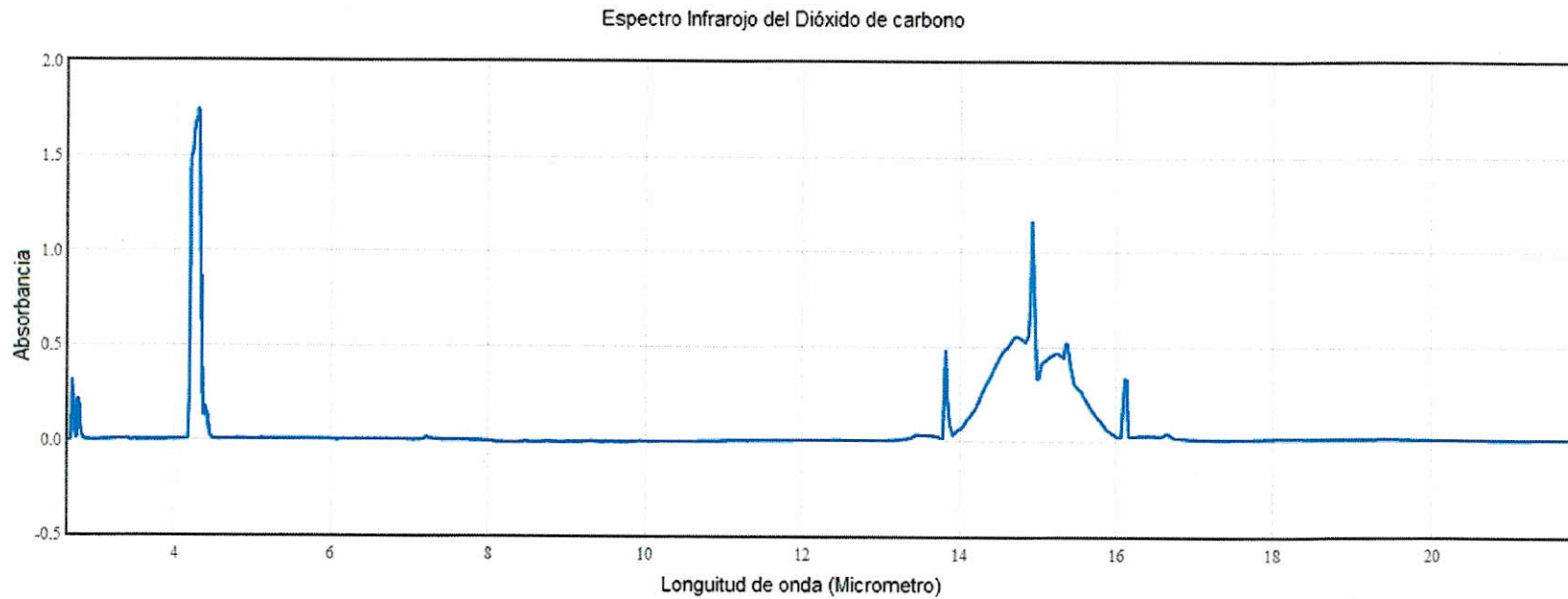


Figura 34: Espectro de absorción en el infrarrojo para el CO₂.

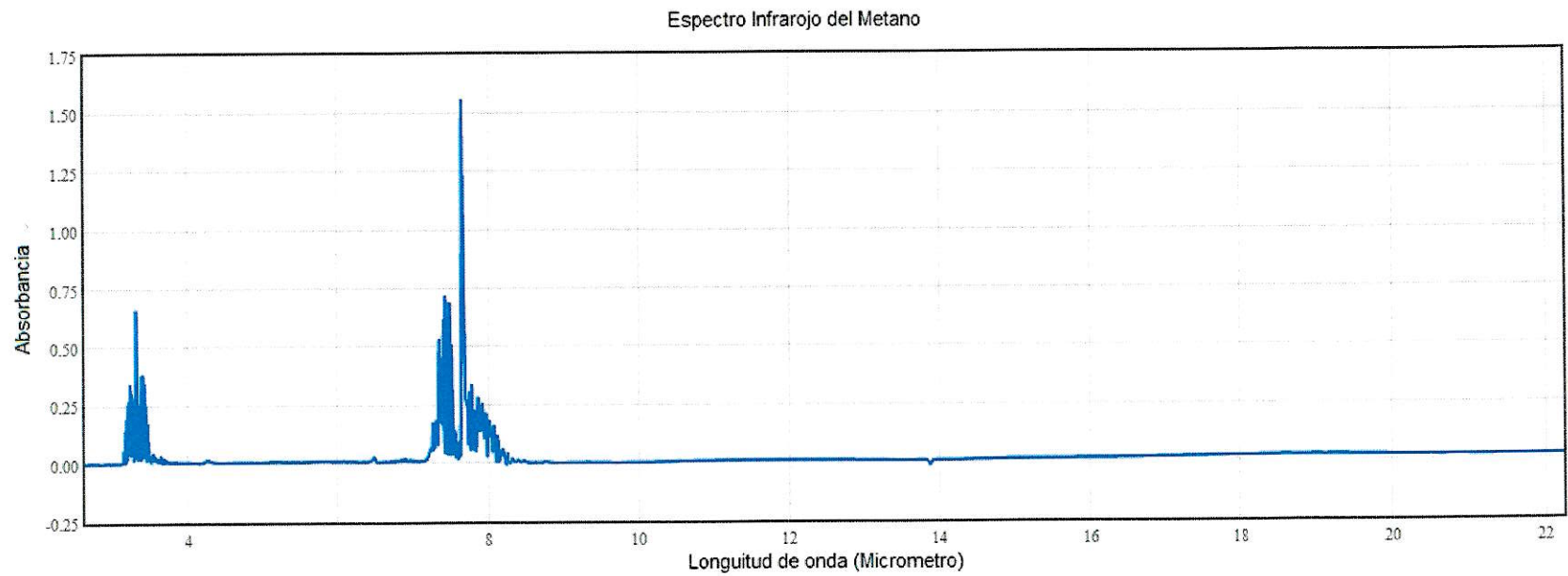
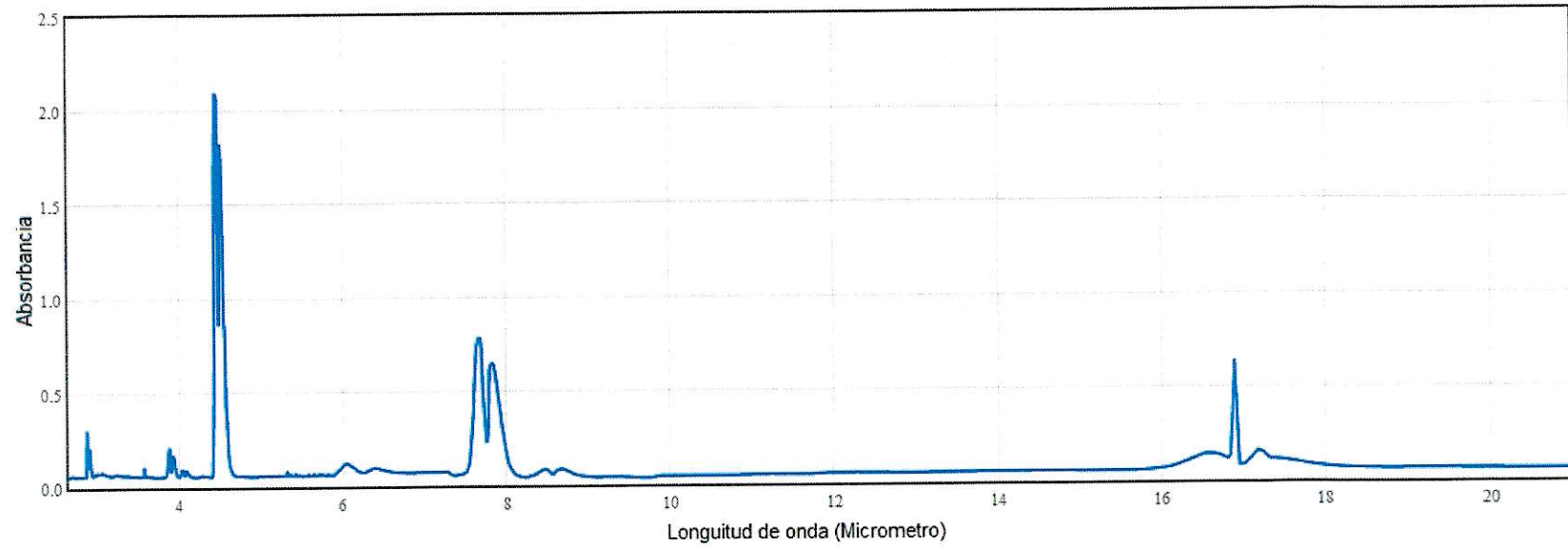


Figura 35: Espectro de absorción en el infrarrojo para el CH_4 .

Espectro Infrarrojo del Óxido nitroso

**Figura 36:** Espectro de absorción en el infrarrojo para el N₂O.