

UCH - FC
Q. Ambiental
G929
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“COMPOSICIÓN DE LAS EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES (COV) EN SANTIAGO: COMPARACIÓN 1996 Y 2002”**

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

Químico Ambiental

Marjorie Helen Guerrero Arce



Director de Seminario de Título: Dr. Héctor Jorquera
Profesor Patrocinante: Dr. Raúl Morales Segura

Agosto de 2010
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

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

MARJORIE HELEN GUERRERO ARCE

“COMPOSICIÓN DE LAS EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV) EN SANTIAGO: COMPARACIÓN 1996 Y 2002”

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. Héctor Jorquera
Director Seminario de Título

Dr. Raúl Morales Segura
Profesor Patrocinante

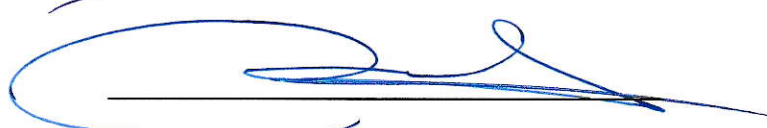
Dr. Manuel Leiva
Corrector

Dr. Rodrigo Seguel
Corrector











Santiago de Chile, Agosto de 2010

RESEÑA



Nací en la ciudad de Santiago un 29 de diciembre de 1980. Mis estudios básicos y medios los cursé en el Colegio San Sebastián ubicado en la comuna de La Florida. Lugar en donde participé en varias actividades tanto deportivas como también relacionadas con el cuidado del medioambiente, entre otras.

A la edad de 13 años ingresé al grupo de scout Paucallani, al cual pertenecí durante dos años, en donde descubrí el gusto por el medioambiente, lo que me llevó a ingresar posteriormente a la carrera de Química ambiental en la Universidad de Chile en el año 2002.

En ella aprendí el cuidado y el uso responsable de los recursos tanto renovables como los no renovables, además de crear conciencia en el resto de las personas que el medioambiente es un recurso que hay que cuidar.



A mis padres, Elena y Miguel, por el esfuerzo y su inmenso e incondicional amor. Gracias por siempre creer en mí. Los adoro.



AGRADECIMIENTOS

Primero que todo dar gracias Dios por estar conmigo en cada momento, darme la fortaleza para continuar día a día, y por haber puesto en mi camino a todas las personas que me han acompañado en esta etapa.

A toda mi familia, mis hermanas Michelle y Natalia, mi sobrino Sebi, por aportarme los momentos de alegría.

A Mauricio, mi pololo, por brindarme su amor y acompañarme en esta última etapa que si bien no ha sido fácil, ha estado ahí apoyándome incondicionalmente en los momentos difíciles y alegres y por entenderme y darme la fuerza que necesité para seguir adelante.

A todos mis amigos y amigas, son muchos, especialmente a Claudia A, Claudia R, Glenda, María José, Paulette, Rosita, etc; por compartir y acompañarme en toda esta etapa y que de una u otra forma han aportado a mi vida su granito de arena, las quiero mucho.

A mi director de tesis profesor Héctor Jorquera, gerente general del área de soluciones ambientales del DICTUC S.A y profesor titular de la Pontificia Universidad Católica de Chile, por darme la oportunidad de trabajar bajo su supervisión y que sin su gran ayuda, disposición y paciencia, este trabajo no hubiera sido posible.

A todo el equipo del área de soluciones ambientales del DICTUC S.A especialmente a don Héctor Escobar, Annie, Víctor, Julio, Clarita, por recibirme como una más del equipo y por los momentos de alegría que pasamos a pesar de la gran cantidad de trabajo que había que realizar, durante toda la etapa en que estuve realizando la tesis.

Al profesor Dr Raúl Morales por su disposición para ser mi profesor patrocinante.

A todos en general los que colaboraron de una u otra forma en la realización de este paso importante en mi vida.



INDICE DE CONTENIDOS



Página

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia de los COV.....	3
2. MARCO TEÓRICO	7
3. OBJETIVOS	11
3.1 Objetivo General.....	11
3.2 Objetivos Específicos.....	11
4. METODOLOGÍA	12
4.1 Antecedentes de las Mediciones.....	12
4.1.1 Protocolo de medición de los datos.....	13
- campaña de 1996.....	13
- campaña de 2002.....	15
4.2 Estimación de las concentraciones de COV en las emisiones atmosféricas	22
4.3 Estimación de las reactividades fotoquímicas de los COV.....	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
5.1 Concentraciones “frescas” de cada compuesto orgánico volátil medido en cada estación de monitoreo.....	29
5.2 Concentraciones de Ozono y reactividad con MIR.....	37
6. CONCLUSIONES	44



7. REFERENCIAS	48
ANEXOS	51
Anexo I: valores utilizados en todas las campañas de medición.....	52
Anexo II: ejemplo de cálculo de concentraciones frescas mediante Gráficos que entrega el programa S-PLUS.....	59

INDICE DE FIGURAS



Página

Figura 1: Esquema de agrupamiento de fuentes que producen COV.....	2
Figura 2: Esquema de reacciones de los compuestos orgánicos volátiles en la Tropósfera.....	10
Figura 3: Ubicación de las estaciones de monitoreo de COV.....	13
Figura 4: Gráfico que entrega el programa S-PLUS para estimar las Concentraciones frescas de cada COV mediante la metodología De Relojes fotoquímicos.....	25
Figura 5: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación LAC año 1996...	29
Figura 6: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación POH año 1996...	31
Figura 7: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación LAC año 2002....	32
Figura 8: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación POH año 2002...	33
Figura 9: Concentraciones frescas de COV obtenidas de la estación EIMo año 2002...	34
Figura 10: Concentración medida de COV totales por cada estación de monitoreo....	35
Figura 11: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos captados por la estación LAC, año 96.....	37
Figura 12: Concentraciones teóricas máxima de Ozono calculadas con MIR para los compuestos captados por la estación POH, año 96.....	38
Figura 13: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos captados por la estación LAC, año 2002.....	39
Figura 14: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos captados por la estación POH, año 2002.....	40



Figura 15: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos captados por la estación EIMo, año 2002..... 41

Figura 16: Concentraciones teóricas máximas totales calculadas con el parámetro MIR para cada una de las estaciones de monitoreo..... 42

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1: Valores utilizados para el análisis de datos estación Las Condes, año 1996.....	16
Tabla 2: Valores de concentraciones utilizadas para el análisis de datos Estación Parque O'Higgins, año 1996.....	17
Tabla 3: Valores de concentración de COV estación de Medición Las Condes, año 2002.....	18
Tabla 4: Valores de concentración estación Parque O'Higgins, año 2002.....	19
Tabla 5: Valores de concentraciones de COV estación El Monte, año 2002....	20
Tabla 6: Parámetros MIR para distintos COV.....	26



RESUMEN

En el aire de Santiago existen numerosas sustancias que son perjudiciales para la salud de las personas y ecosistemas. Uno de estos grupos de sustancias son los Compuestos Orgánicos Volátiles o también llamados COV, los cuales son precursores del ozono, un contaminante que está asociado a incrementos de la mortalidad prematura de las personas, y daños en cosechas y especies vegetales, especialmente árboles.

En el presente trabajo se analizaron y estudiaron datos de alrededor de 50 COV medidos en dos campañas de monitoreo realizadas por CONAMA R.M.: una entre el 25 de Noviembre y el 11 de Diciembre del año 1996 en dos estaciones de muestreo: Parque O'Higgins (POH) y Las Condes (LAC); la segunda campaña fue realizada entre el 30 de octubre y el 1 de Noviembre del año 2002, en las estaciones de muestreo POH, LAC y la estación rural EL Monte (EIMo).

Los datos se analizaron mediante la técnica de "relojes fotoquímicos", la que permite estimar las concentraciones de las emisiones en la ciudad. A esas concentraciones de COV se les estimó la reactividad, usando la escala MIR para estos propósitos.

En la estación de Parque O'Higgins el año 1996 se registró la mayor reactividad MIR de los COV emitidos, la que es bastante mayor a la estimada en la estación Las Condes el mismo año 1996 (1185 ppbv y 309 ppbv respectivamente). En ambas estaciones las reactividades MIR se redujeron considerablemente el año 2002, llegando a los valores de POH: 224 ppbv y LAC: 114 ppbv. Esta gran reducción se debe a que las concentraciones totales de COV se redujeron por un factor de 6 a 7 entre 1996 y 2002. Sin embargo, estas conclusiones dependen mucho de la representatividad de la campaña

2002, la que tendió a subestimar las concentraciones ambientales de COV (incluyó feriado de día viernes), por lo que los resultados anteriores son cotas máximas de lo que se esperaría en Santiago entre 1996 y 2002.

Esta disminución significativa de reactividad en los COV se atribuye principalmente a la introducción de tecnologías de abatimiento en el sector transporte, y a la renovación del parque de vehículos a gasolina, que comenzó en 1994. Todo esto permitió la disminución de los COV, lo que conlleva a una disminución teórica del ozono, mejorando la calidad del aire para la ciudad de Santiago y sus habitantes.

Los objetivos planteados en la memoria fueron cumplidos en su totalidad. No obstante, el modelo utilizado para estimar las concentraciones frescas para todos los COV (metodología de relojes fotoquímicos) no pudo ser determinado en forma precisa para todos los compuestos, ya que al basarse el método en un gráfico, no siempre se encontraba un punto superior derecho claro y convergente para toda la nube de datos, por lo que existe una incertidumbre en la estimación de la concentración fresca de los COV, en forma individual. Sin embargo, asumiendo que dichos errores individuales son aleatorios, en la suma de concentraciones (y en la suma de las contribuciones al ozono a través del parámetro MIR) la incertidumbre debería tender a ser menor por efectos de compensación de errores.

Una manera de extender este trabajo es disponer de campañas de mediciones de concentraciones de COV más frecuentes en el tiempo, para así poder hacer un seguimiento más frecuente a la influencia (reactividad) que tienen los COV en la formación del ozono troposférico y así también entender de qué manera controlar mejor sus concentraciones en el medioambiente. La otra recomendación es vincular los COV

con mayor potencial de formación con los resultados de modelos de receptor para los COV (Jorquera y Rappenglueck, 2004), de manera de priorizar qué fuentes se deberían regular primero, de manera de generar una política costo-efectiva de abatimiento del ozono en la ciudad.

ABSTRACT

In the urban area of Santiago there are many substances in the air that are detrimental for the health of the people and ecosystems. One of these groups of substances is the Volatile Organic Compounds or VOC that are precursors of ozone, a pollutant associated to increases of premature mortality, and damages in harvests and vegetal species, specially trees.

In the present thesis work data of near 50 VOC measured in two campaigns were analyzed: one between November 25th and December 11th, 1996 in two sampling stations: Parque O' Higgins (POH) and Las Condes (LAC); the second campaign was made between October 30th and November 1st, 2002, in the sampling stations POH, LAC and a rural station El Monte (EIMo).

The VOC ambient data were analyzed by means of a technique of 'photochemical clocks', that allows to estimate concentrations in the emissions released in the city. For those COV concentrations, an ozone reactivity was computed, using a MIR (maximum incremental reactivity).

At Parque O'Higgins monitor site in 1996, the highest MIR reactivity was estimated, a value quite greater than the one estimated at Las Condes site for the same year (1185 and 309 ppbv, respectively). In both stations MIR reactivity was reduced by year 2002, reaching the values of Parque O'Higgins: 224 ppbv and Las Condes: 114 ppbv. This great reduction is explained by total COV concentrations being reduced by a factor from 6 to 7 between 1996 and 2002. Nevertheless, these conclusions depend much on the representativeness of the 2002 campaign, one that tended to underestimate COV ambient concentrations (it included a Friday holiday), so the previous results are upper bounds of what would be expected for Santiago between 1996 and 2002.

This significant reduction of VOC reactivity is attributed mainly to the introduction of technologies of emission abatement and to the renewal of gasoline vehicles that began in 1994. These initiatives induced the reduction of ambient VOC concentrations, leading to a theoretical reduction of ozone formation potential, improving air quality for Santiago's inhabitants.

This thesis's goals were fulfilled entirely. However, the method to estimate fresh VOC concentrations (photochemical clocks) is based in a graphical analysis, so often a clear and unique upper right point for the cloud of data was not clearly found, so an uncertainty in estimation of the fresh VOC concentration appears, for all species analyzed. Nevertheless, assuming that those individual errors are random, by taking the sum of VOC concentrations (and the sum of MIR contributions to ozone) the uncertainty ought to be reduced by error compensation effects for those aggregated figures.

A way to extend this work is to have frequent VOC measurements campaigns, with a follow up of VOC influence (reactivity) in tropospheric ozone formation and so getting a better understanding of that evolution. Another option is to link VOC with higher potential of ozone formation with the results of receptor models for VOC (Jorquera and Rappenglueck, 2004), in order to prioritize what sources should be due to regulate first, to generate a cost-effective policy of ozone abatement in the city.

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA RM	Comisión Nacional del Medioambiente; Región Metropolitana.
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles.
COVB	Compuestos Orgánicos Volátiles de origen biogénico.
D.S	Decreto supremo.
EIMo	Estación de Monitoreo de El Monte.
HC	Hidrocarburos.
HCNM	Hidrocarburos No-Metánicos.
LAC	Estación de monitoreo Las Condes.
LPG	Gas licuado de petróleo.
MIR	Máxima Reactividad Incremental.
MP-10	Material Particulado 10 um.
MACAM	Red de monitoreo de calidad del aire de la región metropolitana.
POH	Estación de Monitoreo Parque O'Higgins.
ppbv	Partes por billón en volumen.
PPDA	Plan de prevención y descontaminación atmosférica de la R.M.
SESMA	Servicio de salud del medio ambiente.

1 INTRODUCCIÓN

El aire de la cuenca de Santiago está contaminado por varias sustancias, como Ozono, NO₂, SO₂, CO₂ y partículas respirables en suspensión (MP-10) (www.sinia.cl); eso es bien sabido y se ha constatado esa situación (ya por más de dos décadas) en base a las comparaciones de las mediciones del monitoreo ambiental con las normas que establecen los niveles de daño en la salud de las personas como en el medioambiente que un contaminante dado genera. Es así como Santiago ha sido declarado saturado por MP-10 y también por Ozono desde 1997 (www.conama.cl).

Sin embargo, existen otras sustancias que carecen de normativa ambiental en el país, pero no por ello son inocuas para la vida de los seres humanos y otros seres vivos. Entre aquellas se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COV), sustancias orgánicas que se evaporan fácilmente a temperatura y presión ambiental, generando vapores que son precursores de la formación del ozono (un fuerte oxidante) en la atmósfera. Además del carbono, los COV poseen en su composición hidrógeno, flúor, oxígeno, cloro, bromo, nitrógeno o azufre. En su estado líquido los COV son volátiles, liposolubles, tóxicos e inflamables (en sus acepciones de riesgos). Por otra parte los COV son muy buenos disolventes y muy eficaces para la disolución de pinturas, y para el desengrase de materiales, por ello son usados extensamente en la industria (www.cienciaybiologia.com). Además de ser precursores del ozono troposférico, algunos de los COV son conocidos agentes carcinógenos (como el benceno), por lo que es conveniente regular y disminuir sus emisiones a la atmósfera (www.conama.cl).

Las emisiones de COV provienen en su mayoría del uso intensivo de solventes en distintos sectores productivos, así como del uso de combustibles líquidos en el transporte, como es el caso de las emisiones directas del tubo de escape, e indirectas como las emisiones evaporativas del vehículo y de toda la cadena de distribución de combustibles. Existen además fuentes biogénicas (fuentes naturales) de COV, las que son emitidas por la vegetación, principalmente terpenos y sesquiterpenos como el isopreno, limoneno, etc (www.cienciaybiologia.com). Debido a su localización difusa, normalmente las emisiones evaporativas de COV (así como las emisiones biogénicas) se tratan como emisiones de área, como se muestra en la siguiente figura.

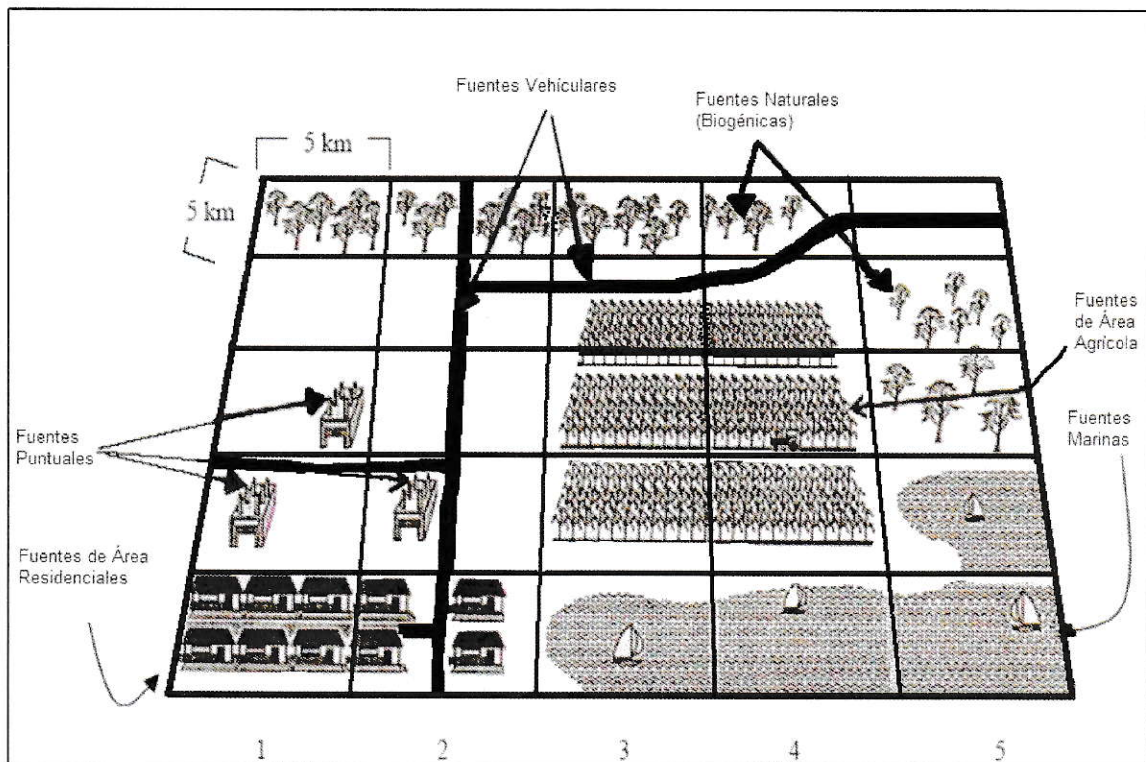


Figura 1: Esquema de agrupamiento de fuentes que producen COV.

1.1 Importancia de los COV's

Estos compuestos poseen atributos contradictorios, por un lado como destructores del ozono estratosférico y por otro lado como precursores del ozono troposférico.

Como destructores del ozono, los Compuestos Orgánicos Volátiles pueden influir en la degradación de la capa de ozono como son el 1,1,1-tricloroetano y el tetracloruro de carbono. El protocolo de Montreal contempla acciones para disminuir las emisiones de esos compuestos a la atmósfera, de manera que se evite su efecto sobre el ozono estratosférico.

Como precursores del ozono troposférico, los COV reaccionan con los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera y la luz solar. Se producen una serie de reacciones químicas que provocan formación de Ozono a nivel del suelo. Estas reacciones son catalizadas por la luz solar, que provee la energía necesaria para iniciar y mantener activo el ciclo de reacciones. A este fenómeno se le conoce como *smog fotoquímico* (www.cienciaybiologia.com). El Ozono es un contaminante que provoca mortalidad prematura y morbilidad en personas, daños a la productividad de cosechas y cultivos agrícolas, reducción del crecimiento en especies vegetales y el consecuente daño a ecosistemas, especialmente bosques, tundras, etc. (Emberson y col., 2003).

También son importantes los compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico (COVB) que se producen en grandes cantidades y cuyos procesos que ocurren en la atmósfera no están muy bien entendidos debido a las diferentes formas de reaccionar que estos pueden tener (algunos son extremadamente reactivos y por ende difíciles de detectar en el ambiente, salvo a través de productos de su

descomposición). Por un lado se piensa que se producen al aumentar la temperatura externa de manera que serían una respuesta al incremento de la temperatura ambiental para proteger las membranas vegetales. De este modo, el aumento de los COVB se vería influido por el cambio climático global, y también por el incremento de la concentración de $[\text{CO}_2]$ al incrementar éstas su biomasa (www.cienciaybiologia.com).

El concepto de “escala de reactividad” esta basado en ordenar los COV en términos de su potencial para producir ozono (O_3) (Finlayson – Pitts B y col., 2000) Estos COV al reaccionar pueden transformarse en otros compuestos intermedios, manteniéndose en la atmósfera desde horas hasta meses, dependiendo de sus constantes de reacción y de sus tiempos de vida media, pudiendo desaparecer por completo o quedar como componentes estables en la atmósfera.

Diferentes parámetros han sido usados para ordenar los compuestos orgánicos de acuerdo a su reactividad y desarrollar escalas, como por ejemplo, las tasas de formación de O_3 o NO_2 o la pérdida de hidrocarburos, como también tenemos los rendimientos o dosis de productos como el O_3 y los PAN en estudios de cámara de esmog. Efectos como el daño a las plantas, la irritación de los ojos, o la reducción de la visibilidad han sido usados también como parámetros útiles.

En general sin tener en cuenta la escala de reactividad elegida, la reactividad de los hidrocarburos tiende a ser en este orden [alquenos con enlaces dobles internos] > [aromáticos dialquílicos y trialquílicos, alquenos terminales] > etileno > [aromáticos monoalquílicos] > $[\text{C}_5$ y alcanos de cadenas largas] > [alcanos C_2 - C_5].

El potencial de formación de ozono, es tratado en términos de su *reactividad incremental* (IR), la cual es definida como el número de moléculas de ozono formado por átomo de carbono del COV adherido al “sustituto inicial” de la mezcla de reacción atmosférica de COV Y NO_x (Finlayson – Pitts B y col., 2000):

$$IR = \frac{\Delta [O_3]}{\Delta [\text{átomos de C del COV adheridos o adicionados}]} \quad /1/$$

La reactividad incremental de un COV es el producto de dos factores fundamentales, de su *reactividad cinética* y su *reactividad mecanística*. La primera refleja su tasa de reacción, particularmente con el radical OH, el cual, como se ha visto, con algunas excepciones importantes (ozonólisis y fotólisis de ciertos COV), Inicia muchas de las oxidaciones atmosféricas. El segundo factor está reflejando el mecanismo de oxidación, que puede ser determinado en algunos casos. Para una discusión detallada de los factores que afectan la reactividad cinética y mecanística, basada en medidas de cámara medioambientales combinados con modelaciones revisar literatura. (Carter y col., 1995).

El peak del valor IR de un COV es conocido como su *máxima reactividad incremental* (MIR) el cual se utiliza también como un parámetro para estimar la reactividad de los COV y el que utilizaremos en esta memoria para estimar la máxima cantidad teórica de O₃ producido por cada COV. El MIR de algunos COV esta dado en la tabla 6. Este parámetro se mide en gramos de O₃ producido por gramos de COV oxidados.

Es necesario destacar que, a pesar de que no existe norma para los compuestos orgánicos volátiles, éstos se incluyen en el inventario de emisiones urbanas debido a su participación en la formación de ozono (O_3). Además para poder simular la fotoquímica en una ciudad como Santiago, es necesario conocer las concentraciones de COV en esas emisiones. Esta es la motivación del estudio de los COV en este trabajo de seminario de título.

2 MARCO TEÓRICO

Es el radical OH el que inicia la oxidación de COVs (RH), atacando un átomo de hidrógeno y formando radicales peróxidos (RO₂) de acuerdo a (Morales G.E Raúl y col., 2006):

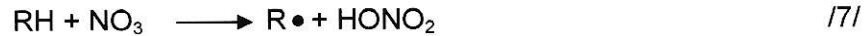


El radical peróxido producido (RO₂) normalmente reacciona con NO para generar un oxi-radical orgánico RO, o mediante un reordenamiento y eliminación (menos frecuente) liberar CO₂.



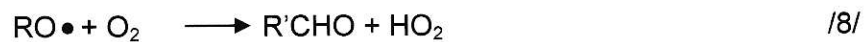
El NO₂ resultante se puede fotolizar para recomenzar la producción de ozono, mientras que el radical RO presenta diferentes vías de reacción, dentro de las que podemos indicar: reacción con oxígeno molecular, descomposición térmica, o isomerización. Lo anterior da cuenta de la complejidad de la química atmosférica de este tipo de compuestos.

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

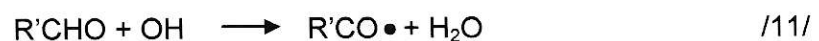


Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la concentración del radical NO_3 es extremadamente baja, se forma a partir de la oxidación del NO_2 por O_3 . Se descompone de manera fotolítica de modo eficiente durante el día y puede reaccionar rápidamente con NO para formar NO_2 .

Generalmente, el ciclo termina con la producción de un ácido carboxílico ($\text{R}'\text{CHO}$) o, en forma genérica, con un grupo carbonilo y un radical hidropéroxido HO_2 el que puede reaccionar con NO generando NO_2 :



El compuesto carbonílico resultante puede fotolizarse para producir radicales HO_x o reaccionar con el radical OH , y de este modo continuar con las reacciones de propagación. El ejemplo clásico es el formaldehído (HCHO) debido a su mayor abundancia.



Finalmente la oxidación atmosférica de COVs en presencia de NO_x da lugar a la producción de ozono, agua y de compuestos carbonílicos, proceso que queda expresado por la suma de las reacciones de la /2/ a la /4/, /8/ y /9/, junto a la fotólisis del NO₂ y la formación del O₃ lo que da como resultado neto:



Algunas reacciones de término para el ciclo de formación de ozono por parte de los COVs, implican el consumo de radicales HO_x, por reacciones con HO₂ para formar agua y oxígeno, o por la reacción con NO₂ para formar ácido nítrico. También conllevan el consumo de radicales RO₂ y R, y la formación de peroxiacetil y peroxinitrato; los productos de estas reacciones pueden ser removidos de la atmósfera por depositación seca y húmeda.

Los peroxiacilnitratos (PANs) adquieren especial relevancia ya que se constituyen un importante reservorio de NO₂, dada la reversibilidad térmica de reacción de formación, y sus largos tiempos de vida (desde horas a meses, dependiendo de la temperatura ambiental), su baja solubilidad en agua, baja reactividad frente al OH y que son fotoquímicamente inertes.

La importancia relativa que los diferentes COVs tienen frente a la reacción /2/ está determinada por su abundancia y reactividad frente al radical hidroxilo. En general, la reactividad se incrementa a mayor número de enlaces C-H en los hidrocarburos, debido a la mayor disponibilidad de H para la abstracción por parte del OH, y resulta ser mayor aún en los hidrocarburos no saturados debido a la posibilidad

de adicionarse que presenta, también, el radical OH a dobles enlaces. En la figura 2 se presenta un esquema de las reacciones de los COVs.

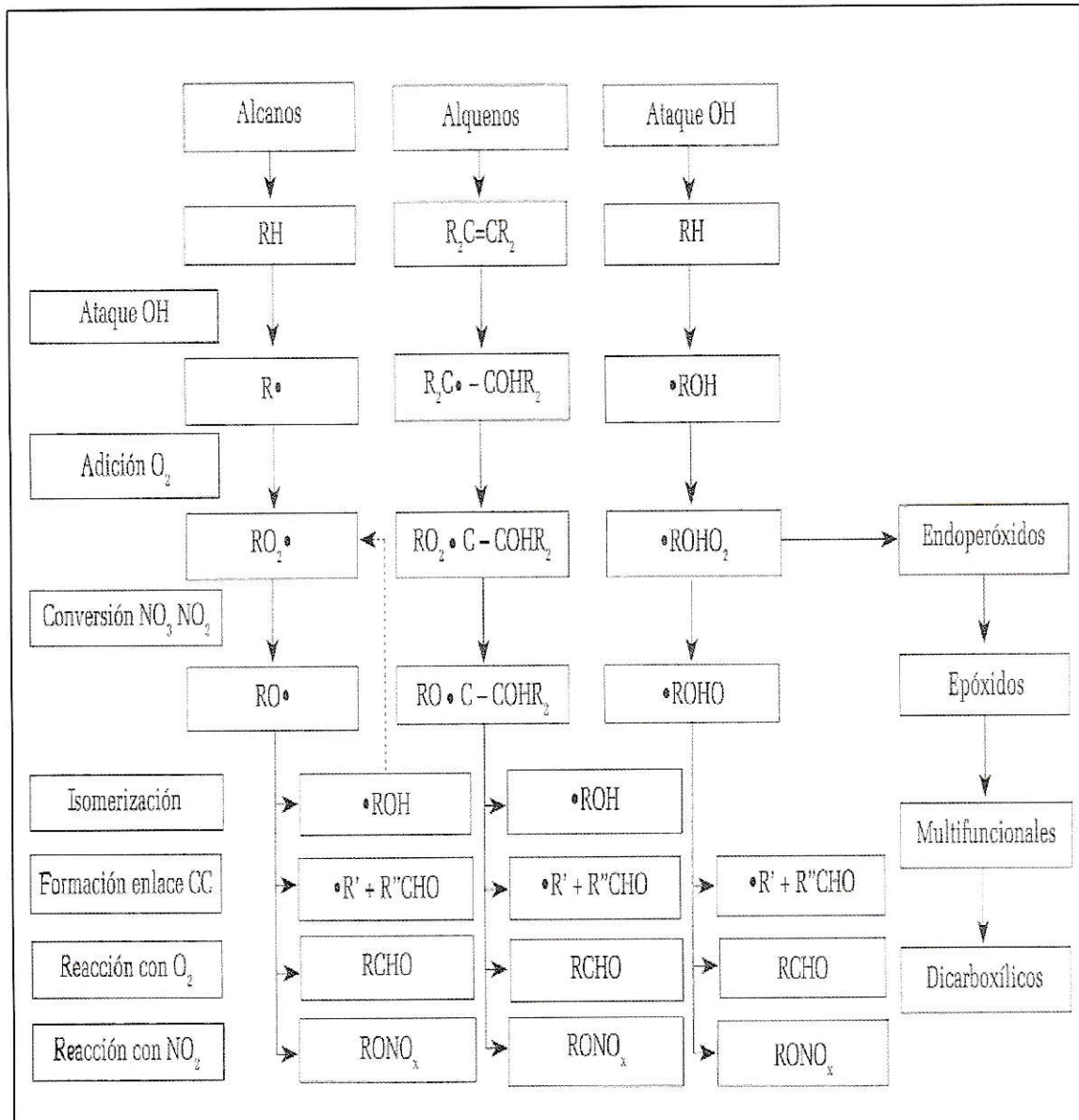


Figura 2: Esquema de reacciones de los compuestos orgánicos volátiles en la tropósfera.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

- Analizar las composiciones de los compuestos orgánicos volátiles en la región Metropolitana de Santiago, para los años 1996 y 2002, de manera de poder estimar las concentraciones iniciales (emisiones “frescas”) de COV cuando estos fueron emitidos a la atmósfera, así como la máxima capacidad de formación de ozono (escala MIR) en cada caso.

3.2 Objetivos Específicos

- Estimar la composición de las emisiones “frescas” de los diferentes tipos de compuestos orgánicos volátiles en Santiago, aplicando métodos gráficos (metodología de ‘relojes fotoquímicos’) a las bases de datos de las campañas de 1996 y 2002.
- Verificar si ha habido cambios en las composiciones de las fuentes emisoras de COV entre los años 1996 y 2002.
- Estimar la reactividad de los COV promedio medidos en cada estación de monitoreo mediante una escala MIR, y compararla con la reactividad de las emisiones frescas, para los años 1996 y 2002.
- Verificar si ha habido cambios en la reactividad (promedio del valor MIR) de las emisiones de COV en la ciudad de Santiago.

4 METODOLOGÍA

4.1 Antecedentes de las mediciones

En este análisis de los COV se utilizaron datos de las campañas de monitoreo de COV realizadas y validadas por CONAMA R.M., Se trata de datos tomados mediante instrumentos instalados en sitios de la red de monitoreo de calidad del aire (MACAM) operados por la autoridad sanitaria-CONAMA. Para todas las campañas de monitoreo se eligieron los sitios de Parque O'Higgins (POH) y Las Condes (LAC) (1996 y 2002), y se agregó en el año 2002 el sitio de El Monte (ElMo).

- El sitio de LAC esta localizado en un área recreacional ubicada al nororiente de la ciudad de Santiago.
- El sitio de POH está localizado en el centro de la ciudad, en medio de un parque recreacional y cercano a una carretera de alto tráfico.
- El sitio de El Monte se ubicó en un parque privado donde existe un área residencial. El único camino con algo de tráfico está aproximadamente a 200 m. Se trata de un sector remoto, representativo de las masas de aire que ingresan a la cuenca de Santiago desde el suroeste en época estival.

Las condiciones ambientales para estas campañas fueron las típicas de primavera en Santiago, con días calurosos y secos y una elevada radiación solar con temperaturas que variaban entre los 25°C y 33°C

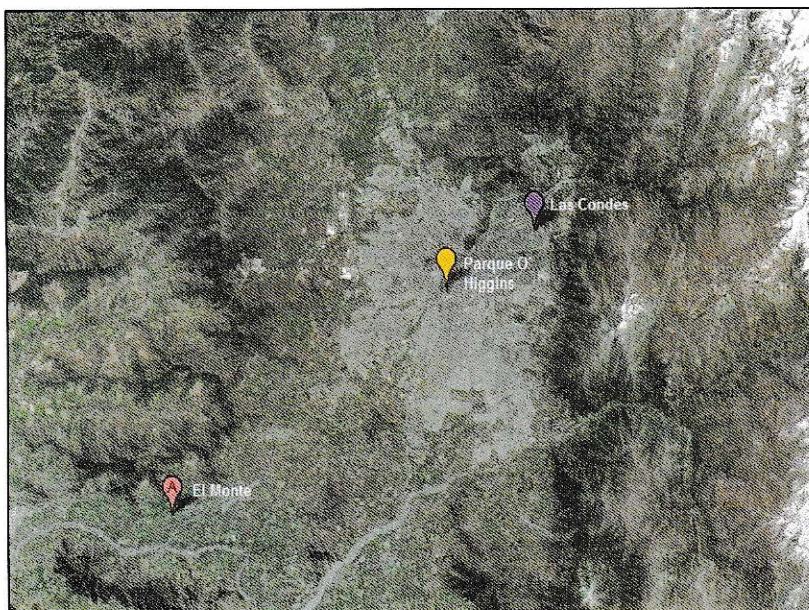


Figura 3: Ubicación de las estaciones de monitoreo de COV.

4.1.1 Protocolo de medición de los datos

-Campaña de 1996

Los sitios de medición fueron equipados con cromatógrafos de gases en línea casi continua, en el rango de C_4 - C_{12} con una resolución temporal de 30 minutos. Este sistema ha sido documentado en publicaciones previas y ha sido ampliamente usado en estudios de calidad del aire como por ejemplo: Atenas, Grecia (Rappenglück y col., 1998,1999; Kourtidis y col., 1999); en Munich, Alemania (Rappenglück & Fabian, 1999 a,b); y en Santiago de Chile (Rappenglück y col.,2000).

Este sistema de GC fue calibrado con cilindros de calibración con una mezcla de componentes de 27 hidrocarburos adquiridos desde el laboratorio de física nacional

del Reino Unido (Jorquera & Rappenglück., 2003). Esta mezcla contiene compuestos aromáticos, alquenos y alcanos en el rango de los ppbv. El límite de detección para estas mediciones fue de 0.01-0.02 ppbv y para HC de 4C el límite de detección fue mucho más alto (0.03-0.05ppbv). En ambos sitios de medición varios centenares de valores de HCNM fueron obtenidos cada 30 minutos.

En la estación de monitoreo Parque O'Higgins las mediciones corresponden a 17 días, entre el 25 de noviembre y el 11 de diciembre del año 1996; de aquí se obtuvieron 679 datos, los cuales contienen 47 tipos de COV. Algunas de las muestras de COV no pudieron ser determinadas por registrar muy bajas concentraciones y encontrarse bajo el límite de detección como el **cumeno**, **i-butilbenceno** y **p-cimeno**, los que debieron ser descartados obteniendo para su análisis finalmente 44 especies de COV.

Para la estación de monitoreo Las Condes (LAC) las mediciones fueron realizadas entre el 13 de noviembre y el 11 de diciembre (29 días), y se obtuvieron 1198 datos que contienen 44 especies de COV. Algunas de las muestras de COV no pudieron ser determinadas por encontrarse bajo el límite de detección, como el **cumeno**, **i-butilbenceno**, **p-cimeno** y **c-2-hexeno**, quedando para su análisis un total de 40 COV.

-Campaña de 2002

La segunda campaña de medición de COV (Rappenglück, Jorquera y col., 2005), correspondiente a 3 días (30-31 de Octubre y 1 de Noviembre) del año 2002, pertenecientes a las estaciones de POH, LAC y EIMo, para las cuales se midieron 55 especies de COV. Tres días consecutivos fueron seleccionados, reflejando diferentes condiciones fotoquímicas y meteorológicas. Estos días incluyen dos días de trabajo y un día feriado, así los diferentes efectos de las emisiones primarias pudieron ser investigados. Durante los experimentos de campo de esta campaña se utilizó las muestras de canister para HC en el rango de C₂ –C₉. Estas muestras fueron tomadas con una resolución temporal de 2 horas. Las muestras fueron tomadas alrededor de 2 a 3 m sobre el nivel del suelo.

Para la toma de muestras se aplicaron procedimientos operativos estándar desarrollados y recomendados por el Centro de Calibración Mundial y Vigilancia Atmosférica Global para los Compuestos Orgánicos Volátiles. Estos fueron analizados por un cromatógrafo de gases, método utilizado por Habram y col. (1998)

A continuación se muestran los valores promedio, mínimo y máximo de concentraciones utilizados en las campañas para el análisis de datos de cada estación en los años 1996 y 2002. También se muestran los compuestos identificados y utilizados en este análisis.

Tabla 1: Valores utilizados para el análisis de datos estación Las Condes, año 1996. (DICTUC-CONAMA).

Nombre compuesto	Código	Valor promedio ppbv	Valor mínimo ppbv	Valor máximo ppbv
Benceno	LAC 1	1,44	0,03	9,66
Tolueno	LAC 2	3,48	0,20	14,19
Etilbenceno	LAC 3	0,45	0,05	2,13
<i>p</i> -xileno	LAC 4	0,48	0,06	2,34
<i>m</i> -xileno	LAC 5	1,17	0,12	6,55
Cumeno	LAC 6	0,05	0,01	0,20
<i>o</i> -xileno	LAC 7	0,74	0,09	3,49
Limoneno	LAC 8	0,09	0,01	0,25
n-propilbenceno +dodecano	LAC 9	0,10	0,01	0,53
<i>p,m</i> -etiltolueno	LAC 10	0,42	0,04	1,52
<i>i</i> -butilbenceno	LAC 11	0,04	0,02	0,14
Mesitileno	LAC12	0,19	0,02	0,95
Estireno	LAC13	0,12	0,02	0,58
<i>o</i> -etiltolueno	LAC 14	0,13	0,01	0,49
<i>p</i> -cimeno	LAC 15	0,04	0,01	0,22
1,2,4-trimetilbenceno	LAC 16	0,48	0,10	2,02
n-butano+1-buteno+t-2-buteno	LAC 17	5,15	0,27	145,99
<i>c</i> -2-buteno	LAC 18	1,27	0,08	39,55
<i>i</i> -pentano	LAC 19	3,36	0,11	121,56
n-pentano+2-metil-1-buteno	LAC 20	1,70	0,05	56,07
t-2-penteno+isopreno+c-2-penteno	LAC 21	0,79	0,04	19,98
3-metilpentano	LAC 22	0,52	0,02	8,38
1-hexeno	LAC 23	0,19	0,03	2,70
n-hexano	LAC 24	0,58	0,06	8,40
t-2-hexeno+2-metil-2-penteno	LAC 25	0,22	0,03	3,77
<i>c</i> -2-hexeno	LAC 26	0,32	0,02	3,16
Metilciclopentano+t-3-metil-2-penteno	LAC 27	0,94	0,05	9,92
Ciclohexano	LAC 28	0,08	0,02	1,29
2-metilhexano	LAC 29	0,31	0,01	2,37
2,3-dimetilpentano	LAC 30	0,30	0,02	2,99
1-hepteno	LAC 31	0,14	0,02	2,12
n-heptano	LAC 32	0,36	0,04	2,26
Metilciclohexano	LAC 33	0,47	0,04	2,22
2,4+2,5-dimetilhexano	LAC 34	0,12	0,02	0,51
2,3,4-trimetilheptano	LAC 35	0,06	0,01	0,23
2-metilheptano	LAC 36	0,19	0,02	0,70
3-metilheptano	LAC 37	0,16	0,02	0,66
1-octeno	LAC 38	0,10	0,02	0,59
n-octano	LAC 39	0,29	0,05	1,09
Etilciclohexano	LAC 40	0,15	0,01	0,64
Noneno	LAC 41	0,16	0,02	1,18
Nonano	LAC 42	0,52	0,10	3,17
n-decano	LAC 43	0,33	0,03	5,00
Undecano	LAC 44	0,25	0,02	2,88

Tabla 2: Valores de concentraciones utilizadas para el análisis de datos estación Parque O'Higgins, año 1996. (DICTUC-CONAMA).

Nombre compuesto	Código	Valor promedio ppbv	Valor mínimo ppbv	Valor máximo ppbv
Benceno	POH 1	1,72	0,09	24,88
Tolueno	POH 2	4,46	0,35	56,29
Etilbenceno	POH 3	0,49	0,03	5,62
<i>p</i> -xileno	POH 4	0,52	0,03	7,08
<i>m</i> -xileno	POH 5	1,29	0,03	16,22
Cumeno	POH 6	0,10	0,02	0,45
<i>o</i> -xileno	POH 7	0,85	0,03	9,41
Limoneno	POH 8	0,21	0,03	2,57
n-propilbenceno+dodecano	POH 9	0,22	0,02	1,34
<i>p,m</i> -etiltolueno	POH 10	0,48	0,03	5,74
<i>i</i> -butilbenceno	POH 11	0,11	0,02	0,48
Mesitileno	POH 12	0,23	0,02	2,25
Estireno	POH 13	0,25	0,02	2,55
<i>o</i> -etiltolueno	POH 14	0,27	0,02	3,57
<i>p</i> -cimeno	POH 15	0,32	0,04	1,03
1,2,4-trimetilbenceno	POH 16	0,57	0,03	6,61
n-butano+1-buteno	POH 17	2,33	0,44	55,09
<i>t</i> -2-buteno	POH 18	0,47	0,07	4,32
<i>c</i> -2-buteno	POH 19	0,55	0,09	3,64
<i>i</i> -pentano	POH 20	2,60	0,09	63,08
1-penteno	POH 21	0,77	0,07	13,6
n-pentano+2-metil-1-buteno	POH 22	1,94	0,09	35,41
<i>t</i> -2-penteno+isopreno+ <i>c</i> -2-penteno	POH 23	5,26	0,33	61,15
Ciclopentano+2,3-dimetilbutano+2-metilpentano	POH 24	1,94	0,04	39,87
3-metilpentano	POH 25	0,74	0,06	13,1
1-hexeno	POH 26	0,39	0,07	2,98
n-hexano	POH 27	1,21	0,07	23,34
<i>t</i> -2-hexeno+2-metil-2-penteno	POH 28	1,18	0,09	35,03
<i>c</i> -2-hexeno	POH 29	0,37	0,06	4,71
Metilciclopentano+ <i>t</i> -3-metil-2-penteno	POH 30	3,04	0,06	123,86
Ciclohexano	POH 31	0,68	0,05	18,64
2-metilhexano	POH 32	0,56	0,03	9,96
2,3-dimetilpentano	POH 33	0,33	0,04	8,23
1-hepteno	POH 34	0,48	0,05	7,18
n-heptano	POH 35	0,62	0,06	13,12
Metilciclohexano	POH 36	0,77	0,06	12,79
2,4+2,5-dimetilhexano	POH 37	0,29	0,05	2,12
2,3,4-trimetilheptano	POH 38	0,17	0,06	1,04
2-metilheptano	POH 39	0,40	0,04	4,38
3-metilheptano	POH 40	0,33	0,05	3,63
1-octeno	POH 41	0,18	0,05	1,73
n-octano	POH 42	0,39	0,05	5,66
Etilciclohexano	POH 43	0,25	0,05	2,01
Noneno	POH 44	0,25	0,05	2,21
Nonano	POH 45	0,67	0,08	7,3
n-decano	POH 46	0,56	0,03	6,83
Undecano	POH 47	0,38	0,03	3,16

Tabla 3: Concentraciones de COV estación de medición Las Condes, año 2002. (DICTUC-CONAMA)

Nombre compuesto	Código	Valor promedio ppbv	Valor mínimo ppbv	Valor máximo ppbv
Etano	VOC 1	1,31	0,62	2,65
Eteno	VOC 2	3,29	1,12	8,05
acetileno	VOC 3	3,20	1,02	7,78
Propano	VOC 4	9,59	2,35	23,16
Propeno	VOC 5	0,78	0,29	2,04
Propino+1-buteno	VOC 6	0,15	0,05	0,31
1,3-butadieno	VOC 7	0,10	0,01	0,37
i-butano	VOC 8	1,23	0,31	3,03
Butano	VOC 9	1,81	0,57	4,34
Transbuteno	VOC 10	0,06	0,01	0,22
i-buteno	VOC 11	0,21	0,11	0,45
Cis-buteno	VOC 12	0,08	0,02	0,25
3-metil-1-buteno	VOC 13	0,05	0,02	0,14
i-pentano	VOC 14	2,20	0,00	5,20
1-penteno	VOC 15	0,08	0,02	0,21
2-metil-1-buteno	VOC 16	0,15	0,04	0,46
Pentano	VOC 17	0,78	0,18	2,12
Isopreno	VOC 18	0,21	0,08	0,34
Transpenteno	VOC 19	0,15	0,03	0,65
Cis-penteno	VOC 20	0,09	0,02	0,26
2-metil-2-buteno	VOC 21	0,12	0,02	0,53
2,2-dimetilbutano	VOC 22	0,11	0,04	0,24
Ciclopenteno	VOC 23	0,02	0,01	0,09
4-metil+3-metilpenteno	VOC 24	0,03	0,01	0,07
2,3-dimetilbutano	VOC 25	0,06	0,02	0,13
Ciclopentano	VOC 26	0,18	0,06	0,41
2-metilpentano	VOC 27	0,63	0,20	1,50
3-metilpentano	VOC 28	0,37	0,14	0,75
2-metil-2-penteno	VOC 29	0,07	0,02	0,20
Hexano	VOC 30	0,34	0,13	0,76
c-3-hexeno	VOC 31	0,04	0,01	0,12
t-2-hexeno	VOC 32	0,03	0,01	0,11
c-2-hexeno	VOC 33	0,02	0,01	0,06
Metilciclopentano	VOC 34	0,30	0,09	0,73
2,4-dimetilpentano	VOC 35	0,05	0,01	0,12
Benceno	VOC 36	0,93	0,35	2,06
Ciclohexano	VOC 37	0,53	0,16	1,54
2-metilhexano	VOC 38	0,23	0,08	0,54
2,3-dimetilpentano	VOC 39	0,07	0,03	0,18
3-metilhexano	VOC 40	0,26	0,09	0,61
2,2,4-trimetilpentano	VOC 41	0,09	0,03	0,18
Heptano	VOC 42	0,18	0,07	0,42
2,3-dimetil-2-pentano	VOC 43	0,07	0,01	0,18
Metilciclohexano	VOC 44	0,19	0,06	0,48
2,3,4-trimetilpentano	VOC 45	0,04	0,01	0,08
Tolueno	VOC 46	2,63	0,91	5,99
2-metilheptano	VOC 47	0,09	0,03	0,22
4-metilheptano	VOC 48	0,04	0,01	0,10
3-metilheptano	VOC 49	0,11	0,04	0,25
Octano	VOC 50	0,10	0,03	0,23
Etilbenceno	VOC 51	0,59	0,20	1,25

m,p-xileno	VOC 52	1,54	0,62	3,24
Estireno+desconocido	VOC 53	0,63	0,14	1,51
o-xileno	VOC 54	0,78	0,32	1,71
Nonano	VOC 55	0,42	0,18	0,95

Tabla 4: Valores de concentración estación Parque O'Higgins, año 2002. (DICTUC-CONAMA)

Nombre compuesto	Código	Valor promedio ppbv	Valor mínimo ppbv	Valor máximo ppbv
Etano	VOC 1	1,47	0,60	5,66
Eteno	VOC 2	3,20	0,71	17,83
Acetileno	VOC 3	3,07	0,71	17,64
Propano	VOC 4	11,88	1,34	84,52
Propeno	VOC 5	0,95	0,18	4,60
Propino+ 1-buteno	VOC 6	0,18	0,05	1,12
1,3-butadieno	VOC 7	0,17	0,01	1,09
i-butano	VOC 8	1,85	0,20	10,68
butano	VOC 9	2,46	0,31	12,51
transbuteno	VOC 10	0,10	0,01	0,95
i-buteno	VOC 11	0,29	0,07	1,35
cis-buteno	VOC 12	0,10	0,01	0,84
3-metil-1-buteno	VOC 13	0,05	0,01	0,34
i-pentano	VOC 14	1,85	0,52	11,60
1-penteno	VOC 15	0,09	0,01	0,73
2-metil-1-buteno	VOC 16	0,16	0,01	1,40
Pentano	VOC 17	0,64	0,16	4,33
Isopreno	VOC 18	0,35	0,06	0,88
Trans-penteno	VOC 19	0,23	0,03	1,81
cis-penteno	VOC 20	0,11	0,03	0,77
2-metil-2-buteno	VOC 21	0,18	0,02	1,88
2,2-dimetil-butano	VOC 22	0,10	0,04	0,64
Ciclopenteno	VOC 23	0,03	0,01	0,25
4-metil+3-metil-penteno	VOC 24	0,03	0,01	0,18
2,3-dimetil-butano	VOC 25	0,06	0,01	0,32
Ciclopentano	VOC 26	0,14	0,04	0,86
2-metil-pentano	VOC 27	0,50	0,12	3,28
3-metil-pentano	VOC 28	0,18	0,01	0,42
2-metil-1-penteno	VOC 29	0,07	0,01	0,53
Hexano	VOC 30	0,32	0,08	1,87
c-3-hexeno	VOC 31	0,03	0,00	0,31
t-2-hexeno	VOC 32	0,04	0,01	0,32
c-2-hexeno	VOC 33	0,02	0,01	0,16
metil-cyclo-pentano	VOC 34	0,27	0,06	1,78
2,4-dimetil-pentano	VOC 35	0,06	0,01	0,30
Benceno	VOC 36	0,70	0,23	4,00
Ciclohexano	VOC 37	0,41	0,06	2,78

2-metil-hexano	VOC 38	0,22	0,04	1,47
2,3-dimetil-pentano	VOC 39	0,07	0,02	0,45
3-metil-hexano	VOC 40	0,24	0,05	1,57
2,2,4-trimetil-pentano	VOC 41	0,11	0,03	0,49
Heptano	VOC 42	0,19	0,03	1,22
2,3-dimetil-2-pentano	VOC 43	0,05	0,01	0,10
Metilciclohexano	VOC 44	0,19	0,04	1,26
2,3,4-trimetil-pentano	VOC 45	0,07	0,02	0,11
Tolueno	VOC 46	2,77	0,56	13,52
2-metil-heptano	VOC 47	0,09	0,03	0,50
4-metil-heptano	VOC 48	0,05	0,01	0,17
3-metil-heptano	VOC 49	0,11	0,03	0,59
octano	VOC 50	0,09	0,03	0,60
Etilbenceno	VOC 51	0,54	0,11	3,19
m,p-xileno	VOC 52	1,59	0,27	10,50
estireno+desconocido	VOC 53	0,43	0,08	0,85
o-xileno	VOC 54	0,75	0,15	4,78
nonano	VOC 55	0,48	0,12	2,95

Tabla 5: Valores de concentraciones de COV estación El Monte, año 2002. (DICTUC-CONAMA)

Nombre compuesto	código	Valor promedio ppbv	Valor mínimo ppbv	Valor máximo ppbv
Etano	VOC 1	0,624	0,393	1,250
Eteno	VOC 2	0,813	0,185	2,388
Acetileno	VOC 3	0,605	0,111	1,905
Propano	VOC 4	1,229	0,131	8,002
Propeno	VOC 5	0,251	0,092	0,805
propino+ 1-buteno	VOC 6	0,060	0,019	0,331
1,3-butadieno	VOC 7	0,075	0,023	0,308
i-butano	VOC 8	0,232	0,028	2,150
Butano	VOC 9	0,380	0,037	3,734
Transbuteno	VOC 10	0,031	0,014	0,048
i-buteno	VOC 11	0,113	0,027	0,892
Cis-buteno	VOC 12	0,085	0,013	0,570
3-metil-1-buteno	VOC 13	0,088	0,011	0,297
i-pentano	VOC 14	0,565	0,094	6,950
1-penteno	VOC 15	0,122	0,015	0,441
2-metil-1-buteno	VOC 16	0,090	0,010	0,961
Pentano	VOC 17	0,131	0,018	1,470
Isopreno	VOC 18	0,122	0,018	0,373
trans-penteno	VOC 19	0,090	0,011	0,834
cis-penteno	VOC 20	0,091	0,012	0,475
2-metil-2-buteno	VOC 21	0,148	0,013	1,162
2,2-dimetil-butano	VOC 22	0,041	0,022	0,139

Ciclopenteno	VOC 23	0,049	0,015	0,115
4-metil+3-metil-penteno	VOC 24	0,029	0,012	0,074
2,3-dimetil-butano	VOC 25	0,023	0,011	0,088
Ciclopentano	VOC 26	0,050	0,014	0,274
2-metil-pentano	VOC 27	0,091	0,013	0,865
3-metil-pentano	VOC 28	0,069	0,016	0,436
2-metil-1-penteno	VOC 29	0,026	0,010	0,104
Hexano	VOC 30	0,062	0,011	0,348
c-3-hexeno	VOC 31	0,046	0,015	0,077
t-2-hexeno	VOC 32	0,031	0,011	0,082
c-2-hexeno	VOC 33	0,039	0,010	0,068
Metilciclopentano	VOC 34	0,053	0,014	0,321
2,4-dimetil-pentano	VOC 35	0,030	0,013	0,047
Benceno	VOC 36	0,225	0,131	0,501
Ciclohexano	VOC 37	0,055	0,018	0,334
2-metil-hexano	VOC 38	0,038	0,014	0,181
2,3-dimetil-pentano	VOC 39	0,024	0,011	0,067
3-metil-hexano	VOC 40	0,040	0,011	0,186
2,2,4-trimetil-pentano	VOC 41	0,022	0,010	0,055
Heptano	VOC 42	0,036	0,012	0,110
2,3-dimetil-2-pentano	VOC 43	0,027	0,011	0,097
Metilciclohexano	VOC 44	0,030	0,011	0,112
2,3,4-trimetil-pentano	VOC 45	0,019	0,011	0,040
Tolueno	VOC 46	0,244	0,059	1,147
2-metil-heptano	VOC 47	0,022	0,011	0,041
4-metil-heptano	VOC 48	0,022	0,013	0,032
3-metil-heptano	VOC 49	0,032	0,010	0,082
Octano	VOC 50	0,024	0,011	0,053
Etilbenceno	VOC 51	0,069	0,011	0,403
m,p-xileno	VOC 52	0,176	0,036	1,121
estireno+desconocido	VOC 53	0,216	0,014	0,763
o-xileno	VOC 54	0,086	0,018	0,401
nonano	VOC 55	0,052	0,010	0,168

4.2 Estimación de las concentraciones de COV en las emisiones atmosféricas

Para el análisis de los COV se utilizó un programa de análisis estadístico de datos llamado S-PLUS. De este programa se obtendrán las estimaciones de las concentraciones de COV recién emitidos a la atmósfera urbana, resultados pertinentes para la interpretación y posterior obtención de conclusiones del tema de memoria.

Antes de presentar esta metodología, primero vamos a dar la justificación teórica de las expresiones que serán utilizadas en el análisis.

En su punto de emisión, los COV tienen una composición característica, dependiendo de la fuente de emisión. A medida que los COV se alejan de la fuente, esa composición cambia, a medida que los compuestos más reactivos son degradados por oxidación a través del radical hidroxilo, el cual ataca preferente a un hidrógeno (Seinfeld y Pandis, 2006, Cap. 6), con una representación genérica dada por la expresión cinética:



Donde normalmente se puede suponer que la concentración del OH se mantiene constante en la escala de tiempos de transporte dentro de una ciudad como Santiago (algunas horas a lo máximo), así que la reacción anterior se puede considerar como de (pseudo) primer orden con respecto al COV. La cantidad de COV degradada depende del tiempo de exposición al OH que experimenta cada COV, entre el punto de emisión y el punto donde se muestrea. Además, las concentraciones disminuyen porque las masas emitidas se van diluyendo en la atmósfera a medida que se alejan de

la fuente emisora. Luego, es posible escribir para dos hidrocarburos diferentes 'i' y 'j' que se cumple la relación (Rudolph y Johnen, 1990):

$$\begin{aligned} C_i(t) &= D(t)C_i(0)\exp\{-k_i[OH]t\} \\ C_j(t) &= D(t)C_j(0)\exp\{-k_j[OH]t\} \end{aligned} \quad /14/ /15/$$

Donde D(t) es un factor de dilución, C_i(0) es la concentración inicial del COV 'i' y k_i es su pseudo constante de primer orden, de acuerdo a la cinética de oxidación atmosférica, y t es el tiempo de viaje desde la fuente emisora hasta el receptor.

Para concretar el análisis que vamos a realizar, consideremos que pasa si ahora tomamos como referencia 'i' el n-butano y como compuesto 'j' el n-pentano, dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones se obtiene que

$$\frac{[C_5(t)]}{[C_4(t)]} = \frac{[C_5(0)]\exp\{-k_5[OH]t\}}{[C_4(0)]\exp\{-k_4[OH]t\}} = \frac{[C_5(0)]}{[C_4(0)]}\exp\{-(k_5 - k_4)[OH]t\} \quad /16/$$

Donde C₄(0) y C₄(t) corresponden a las concentraciones de n-butano en el instante de emisión y en el instante de muestreo, respectivamente; C₅(0) y C₅(t) corresponden a las concentraciones de n-pentano en el instante de emisión y en el instante de muestreo, respectivamente; k₄ y k₅ son las constantes cinéticas de pseudo primer orden para n-butano y n-pentano, respectivamente. Tomando ahora el logaritmo natural en la ecuación anterior y despejando, se obtiene el resultado

$$\ln \left\{ \frac{[C_5(t)]}{[C_4(t)]} \right\} = \ln \left\{ \frac{[C_5(0)]}{[C_4(0)]} \right\} - (k_5 - k_4)[OH]t \quad /17/$$

Lo que indica esta ecuación es que, como el n-pentano posee mayor reactividad con el OH que el n-butano ($k_5 > k_4$), el cociente $C_5(t)/C_4(t)$ empieza a disminuir con respecto al valor inicialmente emitido al ambiente, $C_5(0)/C_4(0)$, a medida que aumenta el tiempo de residencia (t) de la masa de contaminantes. Recíprocamente, el logaritmo del cociente $C_5(t)/C_4(t)$ permite establecer una medición empírica del tiempo, llamada "reloj fotoquímico": a mayor valor del logaritmo, menor es el tiempo de residencia (o edad fotoquímica) de la masa de aire muestreada, y viceversa (Goldstein y col, 2004; Kleinman y col, 2003; Warneke y col, 2007).

Luego, el análisis de los datos consiste en una representación gráfica en la cual se grafica como variable independiente la escala de tiempo, $\ln ([n\text{-pentano}] / [n\text{-butano}])$, y en la ordenada el valor de $\ln ([COV_i] / [n\text{-butano}])$, donde COV_i es cualquier otro COV medido en la campaña (figura 4).

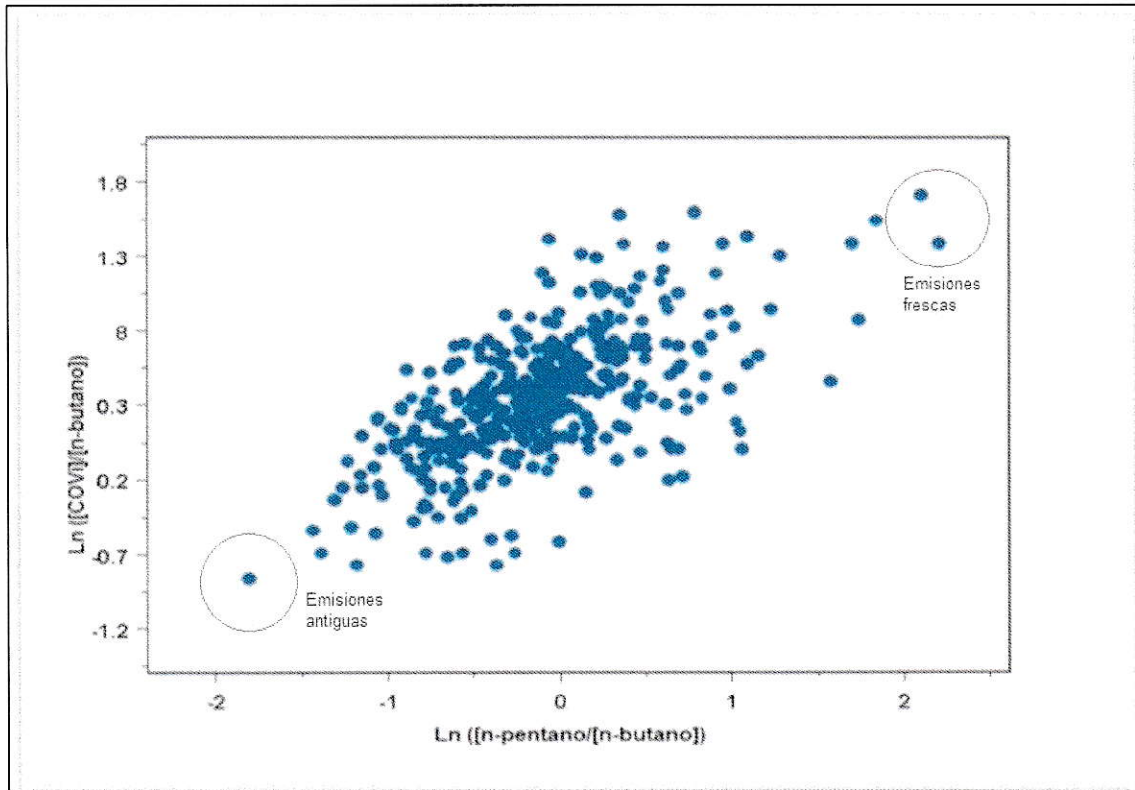


Figura 4: Gráfico obtenido por el programa S-PLUS para estimar las concentraciones frescas de cada COV mediante la metodología de relojes fotoquímicos.

Así, la nube de puntos incluye una zona superior derecha que permite estimar la composición aproximada de las emisiones frescas, quedando definido así el valor límite del cociente $[COV_i]/[n\text{-butano}]$ en las emisiones frescas liberadas a la atmósfera. Haciendo este análisis para cada compuesto, se calcula entonces una composición de las emisiones frescas de COV que impactan cada estación de monitoreo, para ambos años. En algunos casos es posible que se forme una nube de puntos en forma de cuña, con un vértice bien definido que representa el límite de la concentración de las emisiones, pero no siempre es el caso, como se aprecia en la figura anterior, donde se escoge el punto que tenga mayor valor en la ordenada.

Con este procedimiento se llega entonces a un conjunto de concentraciones de COV relativas al n-butano, las que posteriormente se normalizan a 1.0 para expresarlas como fracciones molares, obteniéndose así la concentración estimada de las emisiones; esto se realiza en ambas campañas de monitoreo y para todos los sitios donde se midió.

4.3 Estimación de las reactividades fotoquímicas de los COV

Para estimar la reactividad de los COV se utilizó un parámetro llamado MIR (máxima reactividad incremental); éste se mide en gramos de O₃ formado por gramo de COV añadido. Los valores de MIR se encuentran tabulados en la literatura (Chih-Chung Chang y col., 2001) para la mayoría de los COV más abundantes en ciudades.

En la tabla 6 se muestran los valores MIR para los distintos COV utilizados, con los cuales se puede estimar posteriormente su reactividad.

Tabla 6: Parámetros MIR para distintos COV. (Chih-Chung Chang y col., 2001)

Nombre de las Especies	g Ozono/g C	mol Ozono/mol C
Acetileno	0,5	0,14
Eteno	7,4	2,16
Etano	0,25	0,08
Propeno	9,4	2,75
Propano	0,48	0,15
i-Butano	1,21	0,37
1-Buteno	8,9	2,6
n-Butano	1,02	0,31
t-2-Buteno	10	2,92
c-2-Buteno	10	2,92
3-metil-1-buteno	6,2	1,81
i-Pentano	1,38	0,41
1-Penteno	6,2	1,81

n-Pentano	1,04	0,31
Isopreno	9,1	2,58
t-2-penteno	8,8	2,57
c-2-penteno	8,8	2,57
2-metil-2-buteno	6,4	1,87
2,2-dimetilbutano	0,82	0,25
Ciclopenteno	7,7	2,19
4-metil-1-penteno	3,0	0,87
Ciclopentano	2,4	0,7
2,3-dimetilbutano	1,07	0,32
2-metilpentano	1,5	0,45
3-metilpentano	1,5	0,45
2-metil-1-penteno	3,0	0,87
n-hexano	0,98	0,29
t-2-hexeno	6,7	1,96
c-2-hexeno	6,7	1,96
Metilciclopentano	2,8	0,82
2,4-dimetilpentano	1,5	0,45
Benceno	0,42	0,11
Ciclohexano	1,28	0,37
2-metilhexano	1,08	0,32
2,3-dimetilpentano	1,31	0,39
3-metilhexano	1,4	0,42
2,2,4-trimetilpentano	0,93	0,28
n-Heptano	0,81	0,24
Metilciclohexano	1,8	0,53
2,3,4-trimetilpentano	1,6	0,48
Tolueno	2,7	0,74
2-metilheptano	0,96	0,29
3-metilheptano	0,99	0,29
n-Octano	0,6	0,18
Etilbenceno	2,7	0,75
m&p-Xilenos	7,4	2,05
estireno	2,2	0,60
n-nonano	0,54	0,16
Isopropilbenceno	2,2	0,6
n-Propilbenceno	2,1	0,58
1,3,5-trimetilbenceno	10,1	2,81
1,2,4-trimetilbenceno	8,8	2,45
1,2,3-trimetilbenceno	8,9	2,6
o-Xileno	6,5	1,8
o-etiltolueno	5,3	1,48
m-etiltolueno	5,3	1,48
p-etiltolueno	5,3	1,48
m-dietilbenceno	4,8	1,33
p-dietilbenceno	4,8	1,33

n-Decano	0,46	0,17
n-Undecano	0,42	0,12
Formaldehído	7,2	4,5

Para la estimación de la cantidad de ozono producida por cada COV emitido se tiene la siguiente formula de estimación:

$$ppb O_3 = ppb_i * N_{ci} * MIR \text{ (moles de } O_3 \text{ / moles de COV)} \quad /18/$$

Donde:

ppb_i = concentración de COV 'i' seleccionado.

N_{ci} = número de átomos de carbono en la molécula de COV considerado.

MIR_i = parámetro MIR de cada COV utilizado.

De donde obtendremos la concentración de ozono producida por esa cantidad de COV.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizados los gráficos pertinentes, se obtuvieron las concentraciones frescas para la mayoría de los compuestos utilizados en esta campaña; de esta forma podremos comparar las diferentes emisiones y composición emitida de cada una de las estaciones utilizadas en este estudio.

5.1 Concentraciones “frescas” de cada compuesto orgánico volátil medido en cada estación de monitoreo.

A continuación se muestran las composiciones estimadas en cada una de las estaciones de monitoreo para los años 1996 y 2002.

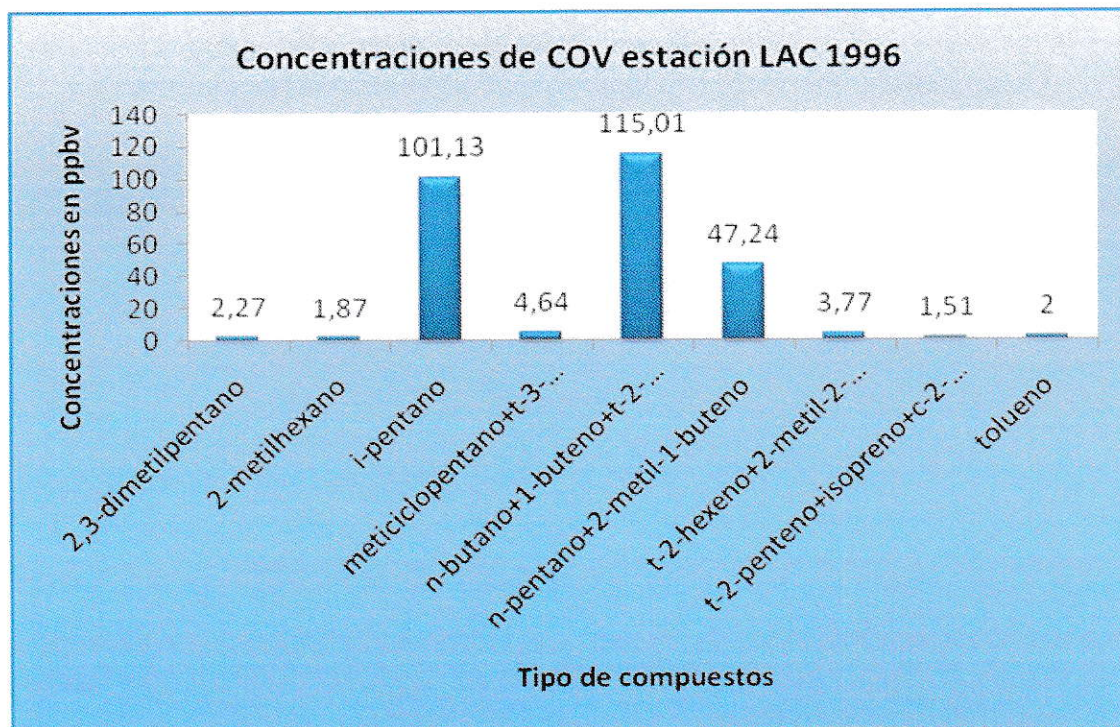


Figura 5: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación LAC año 1996.

En la figura 5 se aprecia que existen tres compuestos que poseen la mayor concentración en la estación LAC, estos son el l-pentano con 101 ppbv, las mezclas n-Butano/1-Buteno/t-2-Buteno con 115 ppbv y n-Pentano/2-Metil1-Buteno con 47,2 ppbv.

Una explicación para este resultado es la evaporación de combustibles provenientes de pérdidas de LPG, mezclada con vapores de gasolina y emisiones de tubos de escapes de vehículos livianos a gasolina; esto es consistente ya que en esa zona hay gran cantidad de vehículos en circulación.

Por otra parte los procesos de transporte atmosférico que se dan y las condiciones meteorológicas propias de la época estival al aumentar los vientos, promueven que se trasladen los compuestos emitidos en otras partes de la ciudad hasta ésta zona, donde son detectados en la estación de medición.

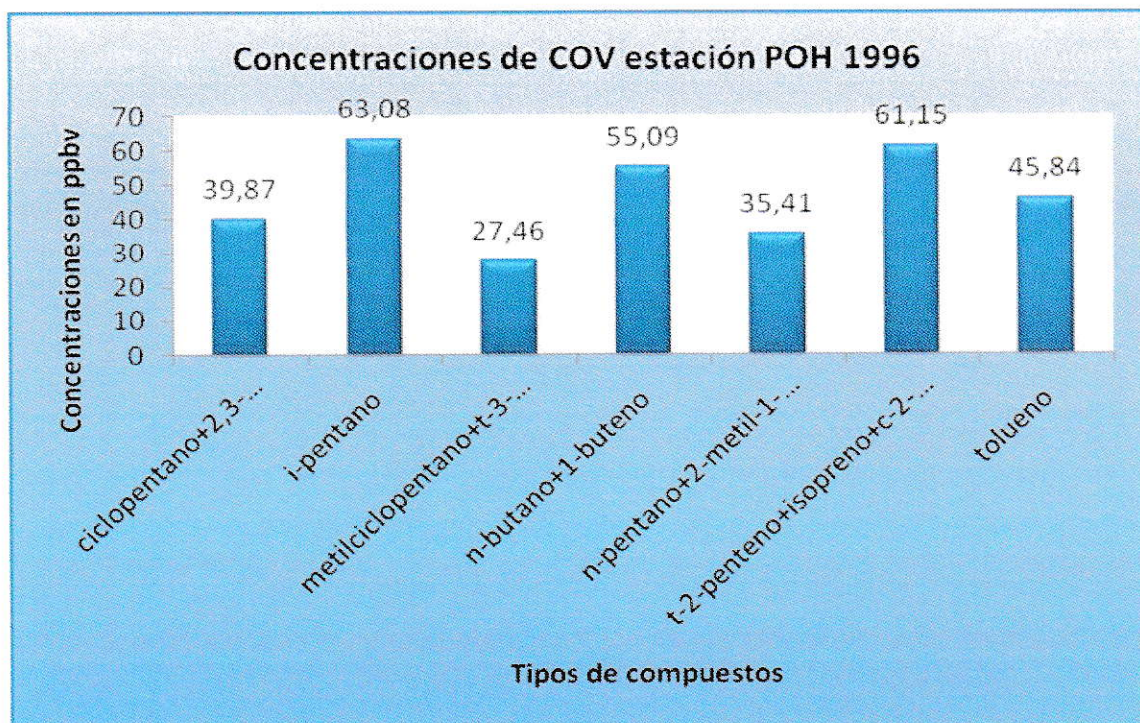


Figura 6: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación POH año 1996.

En la estación POH se aprecia que, de todos los compuestos medidos, hay siete que son captados en mayores concentraciones en ese lugar. Estos son el i-pentano con 63,1 ppbv, la mezcla t-2-penteno/isopreno/c-2-penteno con una concentración de 61,2 ppbv, luego le sigue el n-butano+ 1-buteno con 55,1 ppbv y el Tolueno con una concentración de 45,8 ppbv. Estas emisiones se deben a las emisiones de tubos de escape de vehículos motorizados, a las pérdidas por evaporación de LPG y fugas de vapor de gasolina, las cuales aumentan con el aumento de la temperatura ambiental. También existe una alta contribución de emisiones biogénicas las cuales aportan con algunos COV como el isopreno, ya que ésta es un área con alta densidad de vegetación, ubicada el borde de un parque.

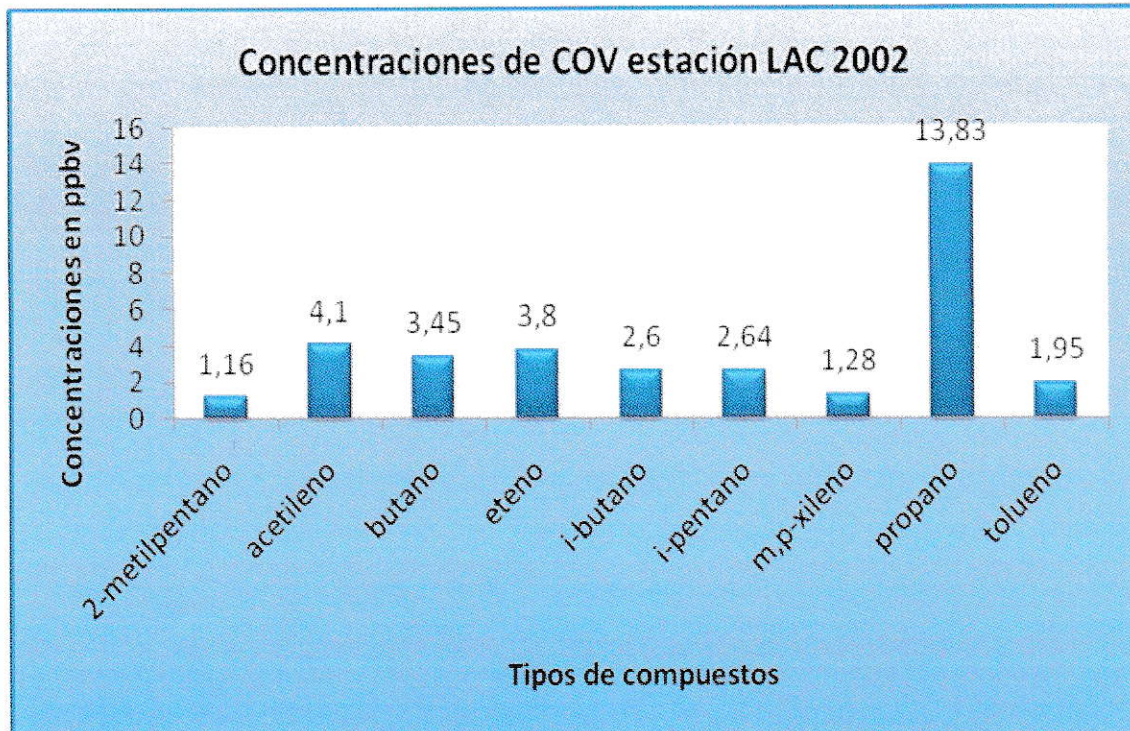


Figura 7: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación LAC año 2002.

En la figura 7 podemos apreciar que hay nueve compuestos relevantes en ésta estación en el año 2002; el compuesto que presenta la mayor concentración emitida en este lugar es el Propano con una concentración estimada de 13,8 ppbv. Otros compuestos relevantes en esta estación, pero en menor proporción, son el acetileno, el eteno, butanos, pentanos, xilenos y tolueno. Estas emisiones corresponden a fugas de gas natural y gas licuado de petróleo (propano, butano), emisiones de tubo de escape de vehículos motorizados (eteno, acetileno, tolueno y xilenos) y al uso intensivo de solventes (caso del tolueno). Hay que tener en cuenta que las condiciones de transporte y la fotoquímica que se da durante el transcurso del día pueden hacer que si bien estos compuestos no sean emitidos directamente en este lugar, son medidos en ésta área por estar ubicada viento abajo de los lugares de emisiones, por lo que puede ser medida si ser necesariamente emitidas desde su fuente directa.

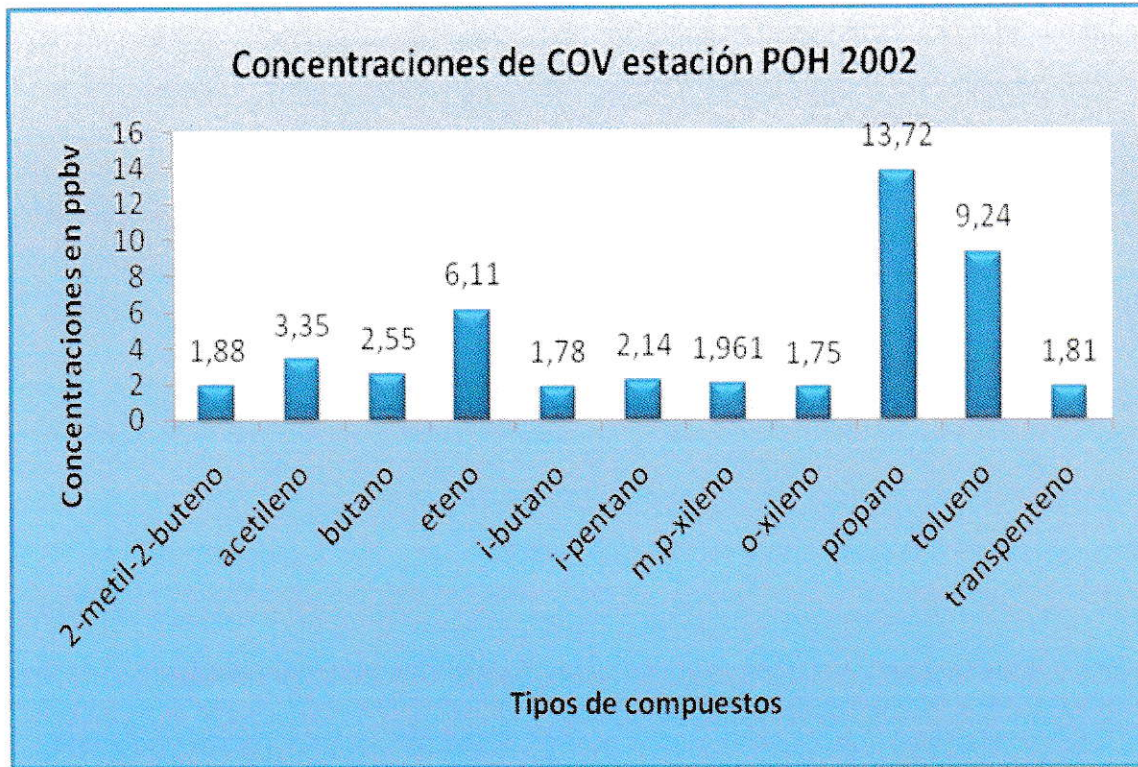


Figura 8: Concentraciones frescas de COV obtenidas para estación POH año 2002.

En la figura anterior se muestran los compuestos medidos por la estación de monitoreo POH como lo son el Propano, con una concentración de 13,7 ppbv; el Tolueno con 9,2 ppbv y el Eteno con 6,1 ppbv. El Propano como lo hemos mencionado anteriormente debe a la utilización de gas natural y gas licuado de petróleo. El Tolueno es principalmente emitido por el tráfico en tubos de escape y evaporaciones de gasolina. También es un componente que es utilizado ampliamente en la industria de las pinturas como disolvente. La presencia de eteno, acetileno, xilenos concuerda con el hecho de que ésta es un área de bastante tráfico tanto de vehículos livianos como autos, camionetas, etc. como vehículos que utilizan combustibles diesel (buses y camiones), además de ser un área con talleres de reparación de vehículos donde se utilizan disolventes.

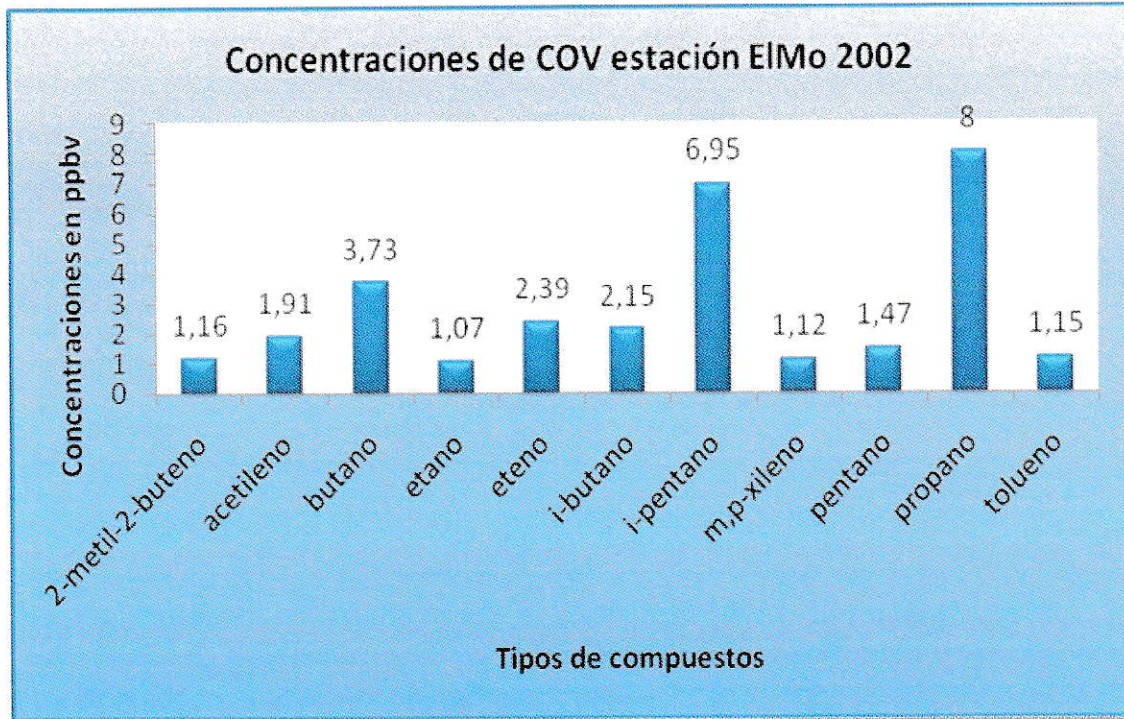


Figura 9: Concentraciones frescas de COV obtenidas de la estación EIMo año 2002.

En la figura 9 se aprecia claramente que los compuestos que predominan en esta estación son el Propano, I-pentano y Butano. Otros compuestos relevantes son el i-butano, Eteno y Acetileno, compuestos asociados a emisiones de vehículos motorizados. Los valores de todos esos compuestos son claramente menores a los medidos en las otras dos estaciones en Santiago en la misma campaña. Esos valores representan una estimación de las concentraciones de COV en las masas de aire que ingresan a la cuenca del Gran Santiago.

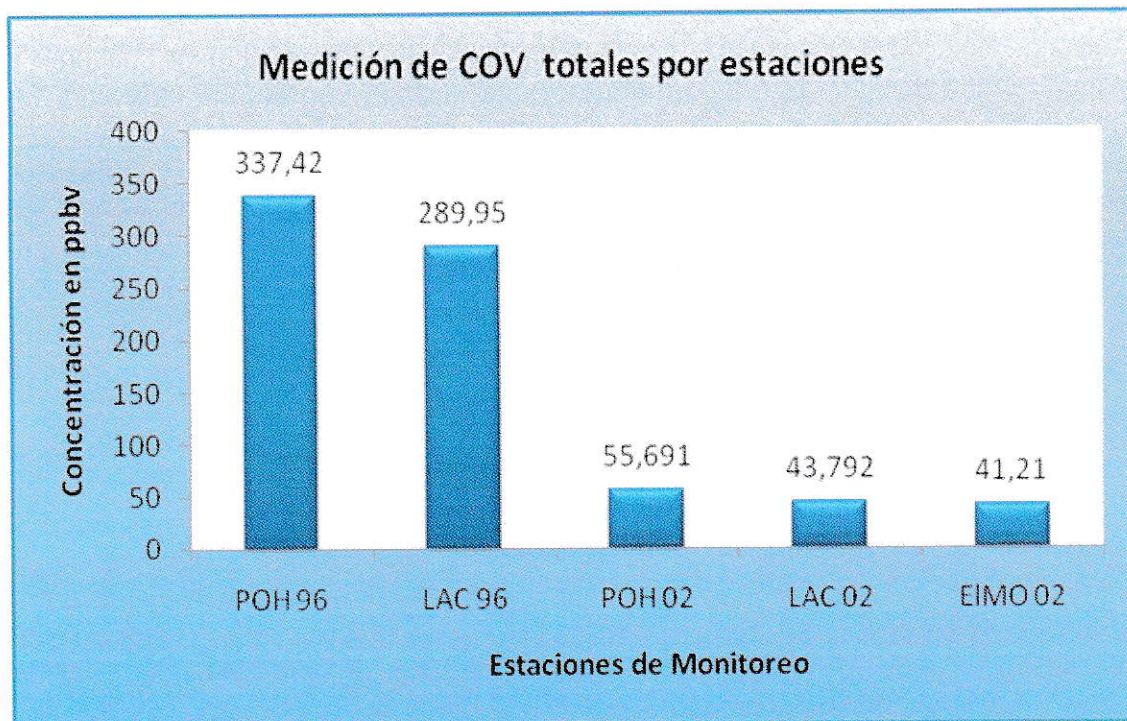


Figura 10: Concentración medida de COV totales por cada estación de monitoreo.

En la figura 10 se observan notables diferencias de concentraciones medidas de COV entre cada campaña de monitoreo, con concentraciones totales de COV 6-7 veces mayores en 1996 que en 2002 (mismos sitios). En cada campaña la estación POH presenta una mayor cantidad de COV que la estación LAC. Esto es razonable debido a la ubicación que posee la estación POH con gran circulación de vehículos (fuentes móviles) e industrias (fuentes estacionarias) en esa zona, por lo que se miden mayores concentraciones de COV que en otras estaciones de monitoreo como LAC.

Ambas estaciones presentan una clara disminución de concentraciones de COV entre 1996 y 2002; esto se debe a la introducción de nuevas tecnologías como el uso de vehículos motorizados con convertidor catalíticos, a la renovación del parque automotriz y a la introducción y uso masivo del gas natural desde el año 1997, todo lo cual ha llevado a menores concentraciones ambientales de COV.

Cabe destacar que las mediciones de COV en el año 2002 sólo fueron de tres días, por lo que esto conlleva una incertidumbre en la comparación de los datos con el año 1996, la cual fue una campaña más representativa, de alrededor de un mes de duración. De todas maneras la relación de magnitud de las concentraciones es similar entre ambas estaciones (razón 6:1) por lo que se puede concluir que la reducción es significativa entre ambos años.

A continuación veremos las concentraciones calculadas en cada estación de monitoreo para cada compuesto con su respectivo MIR; cabe destacar que no se pudo obtener el valor de MIR para todos los compuestos que estimamos en las concentraciones frescas, debido a que algunos valores de MIR no están tabulados para todos los COV, por lo que no fue posible estimar la cantidad de ozono que producen algunos de los COV analizados en este estudio.

La cantidad de ozono que cada compuesto produzca depende de la estructura del compuesto emitido, mientras más insaturaciones tenga, mayor reactividad y por lo tanto mayor cantidad de Ozono producirá. También y no menos importante es la concentración en la que el compuesto es emitido y la cantidad de carbonos que posea la estructura del COV. Estos tres factores se combinan para producir Ozono troposférico, además están presentes los factores meteorológicos como la radiación solar y los vientos, los que son bastante estables día a día en temporada estival, como la correspondiente a las campañas analizadas aquí.

5.2 Concentraciones de Ozono y reactividad con MIR

A continuación examinaremos la estimación de la cantidad de Ozono producida por cada compuesto en cada estación de monitoreo, calculada por el parámetro MIR. Esta es una cantidad teórica que corresponde al máximo que se podría obtener si cada COV reaccionara completamente en la atmósfera de la ciudad.

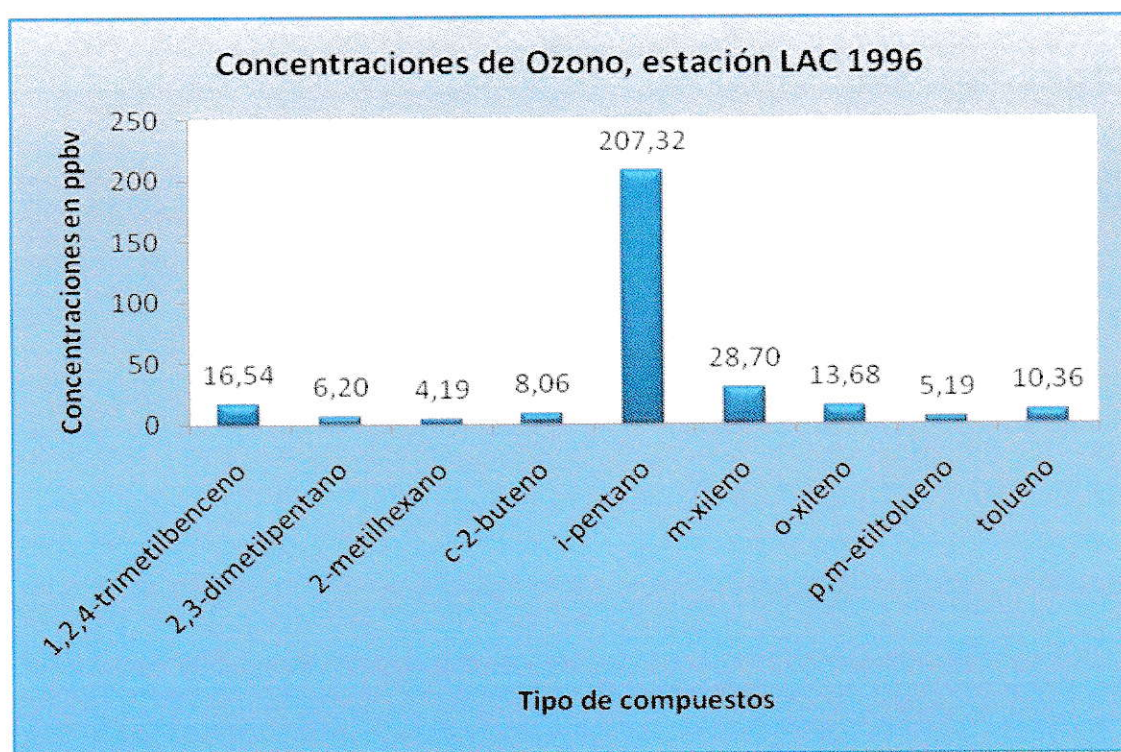


Figura 11: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos medidos por la estación LAC, año 1996.

Como podemos ver en la figura 11 el compuesto que produciría mayor cantidad de ozono en esta estación es el isopentano. La estructura del compuesto hace que éste sea más reactivo debido a su configuración y por lo tanto tienda a producir mayor cantidad de ozono troposférico. Como dijimos anteriormente algunos compuestos no pudieron ser determinados por falta de los valores MIR para algunos COV.

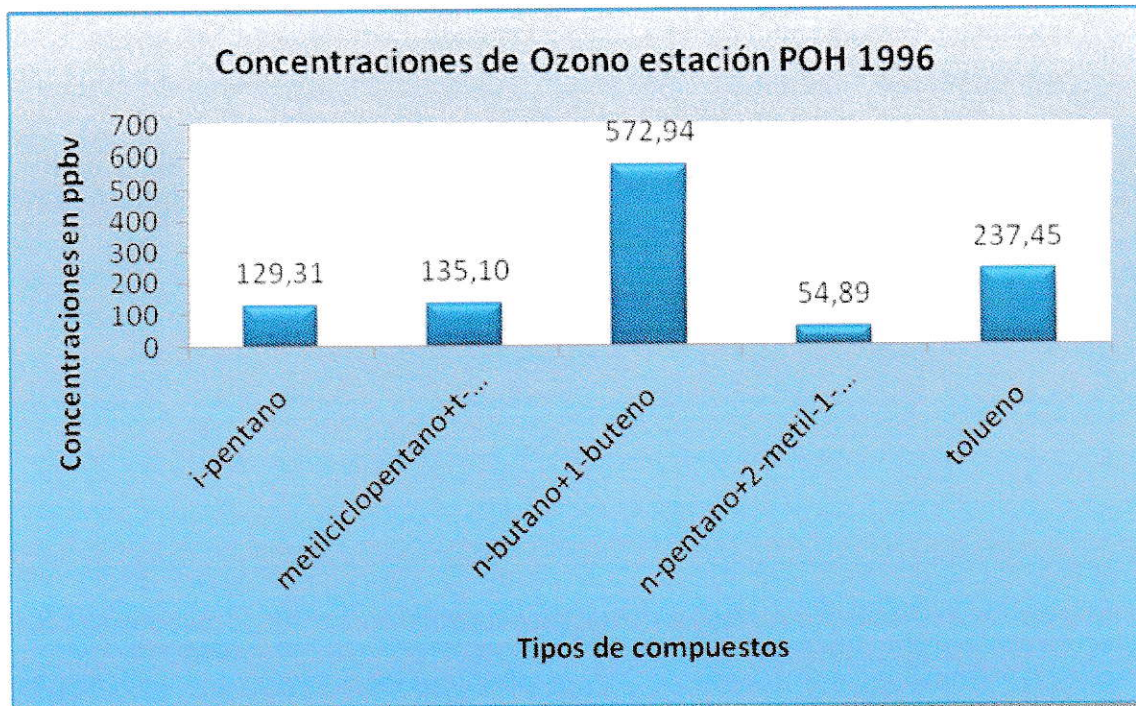


Figura 12: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos medidos por la estación POH, año 1996.

En la figura 12 vemos que los mayores aportes en POH corresponden a compuestos como el n-Butano/1-Buteno, tolueno, i-pentano entre otros. Estos compuestos se asocian a la pérdida por evaporación de combustibles y a las emisiones de tubo de escape de vehículos motorizados (Jorquera & Rappenglueck, 2004).

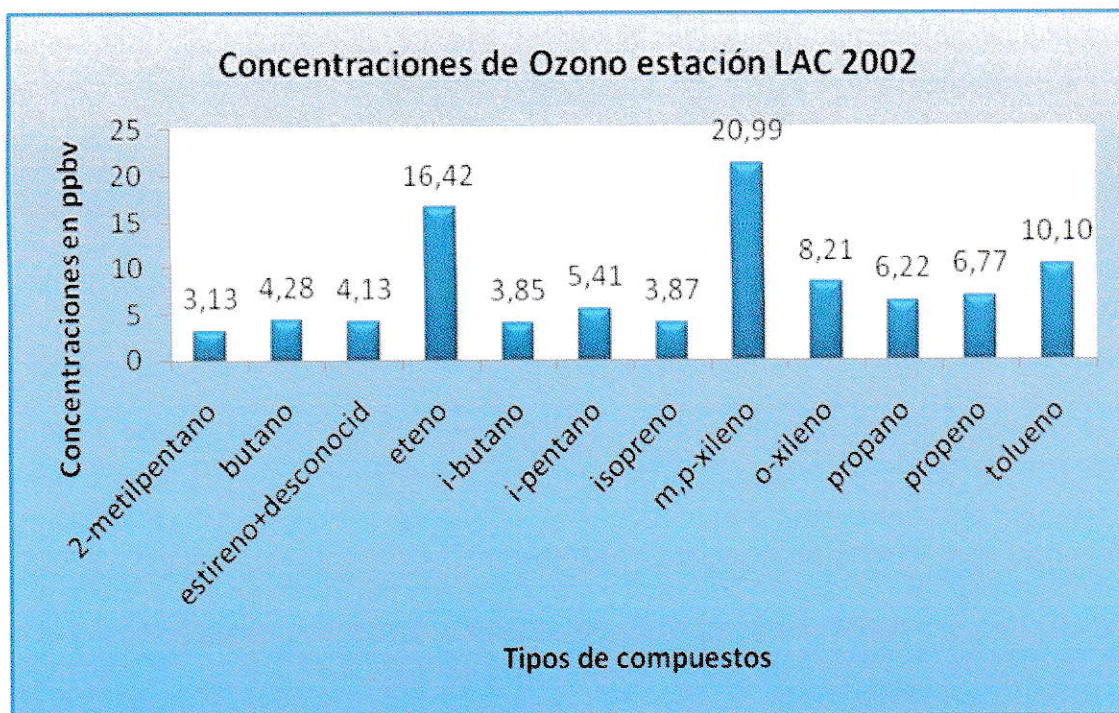


Figura 13: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos medidos por la estación LAC, año 2002.

La figura 13 muestra que existen compuestos bastante reactivos los cuales producen altos niveles de ozono en este lugar. Se pueden nombrar como dominantes el m,p-xileno y el Eteno que claramente corresponden a emisiones de vehículos motorizados (Jorquera & Rappenglueck, 2004). Estos compuestos poseen valores elevados de MIR lo que los hace mayormente reactivos y buenos productores de ozono.

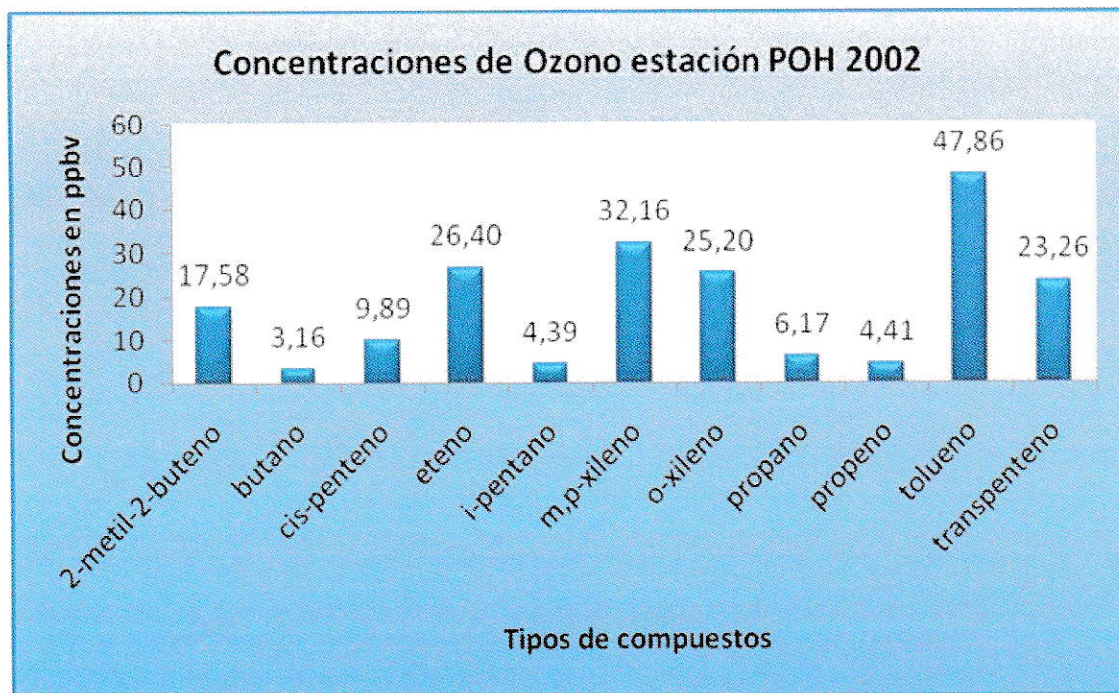


Figura 14: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos medidos por la estación POH, año 2002.

En la figura 14 se ve que los compuestos que mayor cantidad de ozono producen son Tolueno, m,p-xileno, y Eteno. En el caso del tolueno, esto se debe a la presencia de comercialización de pinturas y talleres mecánicos en la zona, ya que este compuesto se asocia a los disolventes utilizados en la industria automotriz. Los Xilenos presentan un elevado MIR, puesto que son bastantes reactivos y provienen de emisiones de tubo de escape, al igual que el eteno. Dada la alta reactividad de estos compuestos, aparecen con las mayores contribuciones a la formación del ozono.

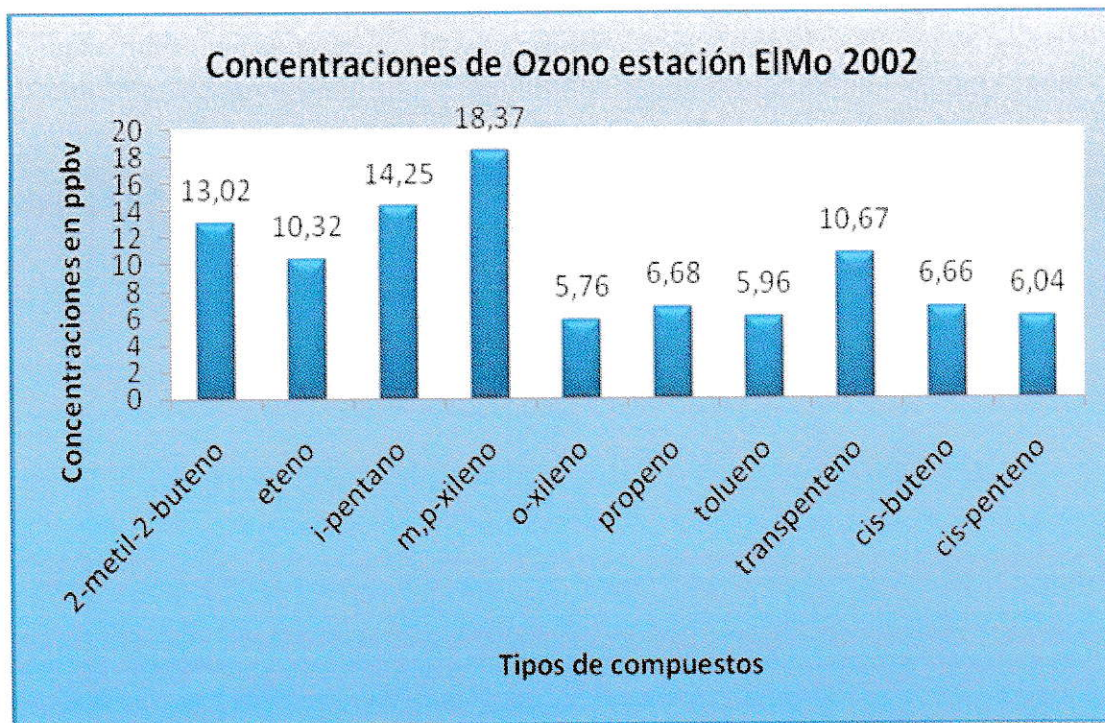


Figura 15: Concentraciones teóricas máximas de Ozono calculadas con MIR para los compuestos medidos por la estación EIMo, año 2002.

Los valores medidos en la estación El Monte se pueden usar para tener valores de línea base o de referencia para así poder compararlos con otros lugares de mayor contaminación. Por ser un lugar alejado de la ciudad de Santiago, ubicado viento abajo de la ciudad, las mediciones se pueden comparar con las estaciones de LAC y POH del mismo año (2002). Al ver las concentraciones de las otras dos estaciones (figura 13 y 14) se repiten como contribuciones altas al Ozono los m, p-xilenos.

En esta estación encontramos también una alta contribución al ozono producida por el i-pentano, también por los butenos y el eteno, todos ellos provenientes de los vehículos motorizados.

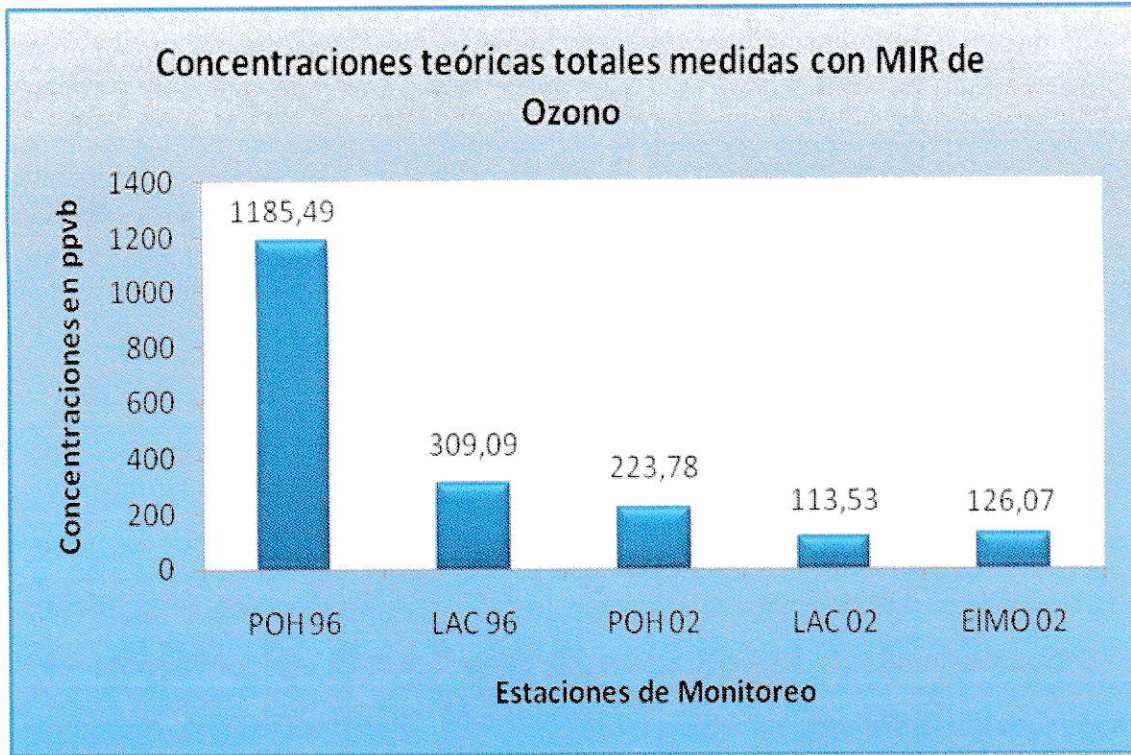


Figura 16: Concentraciones teóricas máximas totales calculadas con el parámetro MIR para cada una de las estaciones de monitoreo.

Primero que todo debemos recordar que las mediciones del año 1996 corresponden a alrededor de 1 mes de mediciones, en tanto que en el año 2002 sólo tenemos mediciones de tres días, por lo que al obtener la sumatoria del ozono total de ambos años, este es notoriamente mayor en el año 1996 por las razones antes descritas.

Estos valores los hemos calculado en base a los valores de MIR y suponiendo que toda la concentración emitida por cada COV es transformada en ozono.

En la figura 16 podemos ver que en el año 1996 se produce la mayor cantidad teórica de ozono en la estación POH, esto se comprueba debido a que esta estación registra altos valores de ozono debido a la gran cantidad de emisiones que se generan

en ese lugar, por lo que junto con la radiación solar crea el ambiente propicio para la formación del O₃.

En el año 2002 se produce una baja considerable en el valor de ozono teóricamente producido por las emisiones que se liberan en el entorno de esa estación.

La reducción de concentraciones que se aprecia en el año 2002 es una consecuencia de las medidas introducidas por el PPDA de Santiago, a partir del año 1997.

6 CONCLUSIONES

El trabajo de memoria consistió en el análisis de los COV medidos en Santiago en dos campañas de monitoreo realizadas en 1996 y 2002 por parte de CONAMA. De los resultados obtenidos en esta memoria se puede concluir lo siguiente:

En la estación de Parque O'Higgins el año 1996 se registró la mayor reactividad de los COV emitidos, la que es bastante mayor a la estimada en la estación Las Condes el mismo año 1996 (1185,49 ppbv y 309,09 ppbv respectivamente).

En ambas estaciones las contribuciones máximas al ozono se redujeron considerablemente el año 2002, llegando a los valores de (POH 223,78 ppbv y LAC 113,53 ppbv). Esta gran reducción se debe a que las concentraciones totales de COV se redujeron por un factor de 6 entre 1996 y 2002. Esto se atribuye principalmente a la introducción de tecnologías de abatimiento de COV en el sector transporte (introducción masiva de vehículos con convertidor catalítico, renovación del parque automotriz a través de la revisión técnica, normas más exigentes de emisión de vehículos, dispositivos de recuperación de vapores de gasolina en el sistema de distribución de combustibles líquidos), en forma secundaria a otras medidas consideradas en el PPDA de la Región Metropolitana, como la introducción del gas natural comprimido en la ciudad. Sin embargo, estas conclusiones dependen mucho de la representatividad de la campaña del 2002, la que tiende a subestimar las concentraciones ambientales de COV (incluye feriado de día Viernes), por lo que los resultados anteriores son cotas máximas de lo que se esperaría en Santiago entre 1996 y 2002.

Los COV más comunes encontrados y emitidos en las estaciones de LAC y POH en el año 1996 fueron pentanos, butanos, butenos y hexanos, todos estos atribuibles a emisiones evaporativas de la distribución de combustible como gasolinas, y a las emisiones de tubo de escape de vehículos motorizados (Jorquera & Rappenglueck, 2004).

Los COV más comunes encontrados en las estaciones LAC, POH y EIMo para el año 2002 fueron propano, pentano, acetileno y tolueno. Todos estos compuestos provienen principalmente de las emisiones de vehículos motorizados y también por el uso del gas licuado de petróleo.

En cuanto al potencial de producción de ozono por COV emitido, utilizando el parámetro MIR se concluye que los COV que mayor cantidad de ozono generan son los compuestos con estructuras aromáticas como los son los xilenos sustituidos (orto, meta y para), el tolueno y el trimetilbenceno, y los compuestos orgánicos que presentan insaturaciones en su estructura, es decir, dobles enlaces como el eteno, buteno y transpenteno. Es así como se demuestra que los compuestos con mayor potencial de producción de ozono y MIR más altos son aquellos con mayor capacidad para reaccionar con ayuda de la radiación solar en la atmósfera y producir mayor cantidad de ozono troposférico.

Esto nos indica que es necesario profundizar la regulación de la normativa de emisiones de vehículos, especialmente para los vehículos a gasolina; el requerimiento de revisión técnica semestral para los vehículos livianos con tecnología más antigua así como la normativa de emisión de NO (es decir, la verificación de buen desempeño del convertidor catalítico) son medidas actualmente operativas y que se orientan

precisamente a reducir el aporte del sector transporte a los impactos por ozono en la ciudad, sobre todo considerando el crecimiento de la cantidad de vehículos circulando por la Región Metropolitana.

Los objetivos planteados en la memoria fueron cumplidos en su totalidad. No obstante, el modelo utilizado para estimar las concentraciones frescas para todos los COV (metodología de relojes fotoquímicos) no pudo ser determinado en forma precisa para todos los compuestos, ya que al basarse el método en un gráfico, no siempre se encontraba un punto superior derecho claro y convergente para toda la nube de datos, por lo que existe una incertidumbre en la estimación de la concentración fresca de los COV, en forma individual. Sin embargo, asumiendo que dichos errores individuales son aleatorios, en la suma de concentraciones (y en la suma de las contribuciones al ozono a través del parámetro MIR) la incertidumbre debería tender a ser menor por efectos de compensación de errores.

Por otra parte, el parámetro MIR no está tabulado para todos los COV utilizados en este trabajo, por lo que tampoco se pudo obtener la cantidad de ozono producido para algunos COV, a pesar de haberse obtenido la concentración fresca emitida de ellos. Debido a esto, las comparaciones presentadas se hicieron empleando el mismo subconjunto de COV, de manera que esas comparaciones fuesen consistentes.

Una manera de extender este trabajo es disponer de campañas de mediciones de concentraciones de COV más frecuentes en el tiempo, para así poder hacer un seguimiento más frecuente a la influencia (reactividad) que tienen los COV en la formación del ozono troposférico y así también entender de qué manera controlar

mejor sus concentraciones en el medioambiente. La otra recomendación es vincular los COV con mayor potencial de formación con los resultados de modelos de receptor para los COV (Jorquera & Rappenglueck, 2004), de manera de priorizar qué fuentes se deberían regular primero, de manera de generar una política costo-efectiva de abatimiento del ozono en la ciudad.

7 REFERENCIAS

- Base de datos área de soluciones ambientales DICTUC S.A, Pontificia Universidad Católica de Chile.
- Carter, W P. L., "Computer Modeling of Environmental Chamber Measurements of Maximun Incremental Reactivities of volatile Organic Compounds". *Atmospheric Environment.*, 29, 2513-2527 (1995).
- Carter, W P.L.,J. A. Pierce, D. Luo, y I. L. Malkina, "Environmental Chamber Study of Maximun Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds" *Atmospheric Environment.*, 29, 2499-2511 (1995).
- Ciencia y Biología, Compuestos Orgánicos Volátiles [en línea] <<http://www.cienciaybiologia.com/medio-ambiente/atmosfera/compuestos-organicos-volatiles.htm>> [consulta: 27 agosto 2008]
- Comisión nacional del medioambiente, CONAMA. Compuestos orgánicos volátiles (COV's). precursores del ozono y amigos del cáncer. [en línea] <<http://www.conama.cl/rm/568/article-1194.html>> [consulta: 21 octubre 2008].
- Chih-Chung Chang, Jiunn-Guang Loa, Jia-Lin Wang. (2001) Assessment of reducing ozone forming potential for vehicles using liquefied petroleum gas as an alternative fuel. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 6201–6211.
- Emerson L, Ashmore M, y Murray F. (2003). Air Pollution Impacts on Crops and Forest. A Global Assesment. Imperial college press. Air pollution review- Vol 4. Pag. 54-58.
- Finlayson – Pitts B, Pitts J, (2000) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments and Applications. Academics press. Pag. 907-913.
- Goldstein, A.H. y otros (2004) Impact of Asian emissions on observations at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 109, D23S17, doi:10.1092/2003JD004406.
- Jorquera H., Y Rappenglück D. (2004) Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 38(25), 4243-4263.

- Kleinman, L.I. y Col (2003) Photochemical age determinations in the Phoenix metropolitana rea, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108, 4096, doi:10.1092/2002JD002621
- Marcos Rosas Brusin. Procesos para reducir las emisiones de compuestos organicos volátiles (COV's). [En línea] <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A2-037.pdf>> [Consulta: 25 septiembre 2008].
- Morales G.E Raúl (2006), Contaminación Atmosférica Urbana, Episodios Críticos de Contaminación Ambiental en la Ciudad de Santiago. Editorial universitaria.
- Norma Primaria De Calidad De Aire Para Ozono (O3). D.S. N°112 de 6 de agosto de 2002, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República (DO 6.03.2003). [En línea] <<http://www.sinia.cl/1292/article-27773.html>> [Consulta: 15 abril 2009].
- Plan de prevención y descontaminación para la región metropolitana (PPDA). [En línea]. <http://www.sinia.cl/1292/articles-39262_pdf_1era_act.pdf>[Consulta: Enero 2009]
- Propuestas para establecer normas para la regulación de COV's. Proyecto de Norma Ambiental para el Distrito Federal PROY-NADF-011-AMBT-2007 que establece los límites máximos permisibles de emisiones de compuestos orgánicos volátiles en fuentes fijas de jurisdicción del Distrito Federal que utilizan solventes orgánicos o productos que los contienen. [en línea] <www.sma.df.gob.mx/conadf/grupos/cov/modificaciones/sep808FINALfirma.doc> [consulta: 10 marzo 2009].
- Rappenglück B., Schmitz R., Bauerfeind M., Cereceda-Balic F., Von Baer D., Jorquera H., Silva Y., y Oyola P. (2005) An urban photochemistry study in Santiago de Chile. *Atmospheric Environment*, 39(16), 2913-2931.
- Revista técnico ambiental, teorema ambiental. *Los cazadores de compuestos orgánicos volátiles*. Contaminación atmosférica, artículo publicado viernes 1 de febrero de 2002. Número 32 [en línea] <http://www.teorema.com.mx/articulos.php?id_sec=44&id_art=2130&id_ejemplar=79> [consulta: 10 marzo 2009].

- Sylvia Vega Gleason. Petróleo, medioambiente y Salud. [En línea] <<http://info5.juridicas.unam.mx/libros/2/924/4.pdf>> [consulta: 16 marzo 2009].
- Tesis Silva Bravo, Carmen Paz; Villanueva Jara, Claudia Patricia "Estimación de compuestos orgánicos volátiles y estudio de prefactibilidad técnico-económica de alternativas de solución" 1999.
- Warneke, C., y Col. (2007), Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S47, doi: 10.1029/2006JD007930
- Wikipedia. Smog Fotoquímico. [En línea]. <http://es.wikipedia.org/wiki/Smog_fotoqu%C3%ADmico> [Consulta: 05 enero 2009].

ANEXOS

ANEXO I: Valores utilizados en todas las campañas de medición.

Tabla 7: Concentraciones frescas de COV, valores de MIR y potencial de formación de Ozono, estación LAC año 1996.

Compuesto	[] en ppb	N° de carbonos del compuesto	MIR (moles de O ₃ / moles de C)	resultados en ppbv	ug/m ³ de O ₃
1,2,4-trimetilbenceno	0,75	9	2,45	16,5375	33,075
1-hepteno	0,19	7		0	0
1-hexeno	0,14	6		0	0
1-octeno	0,08	8		0	0
2,3,4-trimetilheptano	0,20	10		0	0
2,3-dimetilpentano	2,27	7	0,39	6,1971	12,3942
2,4+2,5-dimetilhexano	0,08	8		0	0
2-metilheptano	0,14	8	0,29	0,3248	0,6496
2-metilhexano	1,87	7	0,32	4,1888	8,3776
3-metilheptano	0,15	8	0,29	0,348	0,696
3-metilpentano	0,27	6	0,45	0,729	1,458
c-2-buteno	0,69	4	2,92	8,0592	16,1184
estireno	0,11	8	0,6	0,528	1,056
etilciclohexano	0,15	8		0	0
i-pentano	101,13	5	0,41	207,316	414,633
limoneno	0,07			0	0
mesitileno	0,39	8		0	0
metilciclohexano	0,43	7	0,53	1,5953	3,1906
metilciclopentano+t-3-metil-2-penteno	4,64		0,82	0	0
m-xileno	1,75	8	2,05	28,7	57,4
n-butano+1-buteno+t-2-buteno	115,01			0	0
n-decano	0,84	10	0,17	1,428	2,856
n-heptano	0,65	7	0,24	1,092	2,184
n-hexano	0,18	6	0,29	0,3132	0,6264
n-octano	0,27	8	0,18	0,3888	0,7776
nonano	0,68	9	0,16	0,9792	1,9584
noneno	0,03	9		0	0
n-pentano+2-metil-1-buteno	47,24	5		0	0
n-propilbenceno+dodecano	0,05			0	0
o-etiltolueno	0,07	9	1,48	0,9324	1,8648
o-xileno	0,95	8	1,8	13,68	27,36
p,m-etiltolueno	0,39	9	1,48	5,1948	10,3896
p-xileno	0,68			0	0
t-2-hexeno+2-metil-2-	3,77			0	0

penteno					
t-2-penteno+isopreno+c-2-penteno	1,51			0	0
tolueno	2	7	0,74	10,36	20,72
undecano	0,1	11	0,12	0,132	0,264
ciclohexano	0,03	6	0,37	0,0666	0,1332
Suma				309,091	618,18

Los espacios vacios en el valor del MIR no se encontraron o no estaban calculados.

Los espacios en blanco sin valores de concentraciones son debido a que no se pudo calcular aquellas.

Tabla 8: Concentraciones frescas de COV, valores de MIR y potencial de formación de Ozono, estación POH año 1996.

Compuesto	[] en ppb	Nº de carbonos del compuesto	MIR (moles de O ₃ /moles de C)	resultados en ppb	ug/m ³ de O ₃
1,2,4-trimetilbenceno	0,36	9	2,45	7,938	15,876
1-hepteno	0,24	7		0	0
1-hexeno	0,09	6		0	0
1-octeno	0,09	8		0	0
1-penteno	0,49	5	1,81	4,4345	8,869
2,3,4-trimetilheptano	0,06	10		0	0
2,4+2,5-dimetilhexano	0,55	8		0	0
2-metilheptano	0,09	8	0,29	0,2088	0,4176
2-metilhexano	0,14	7	0,32	0,3136	0,6272
3-metilheptano	0,12	8	0,29	0,2784	0,5568
3-metilpentano	0,16	6	0,45	0,432	0,864
ciclohexano	0,26	6	0,37	0,5772	1,1544
C-2-hexeno	0,12	6	1,96	1,4112	2,8224
ciclopentano+2,3-dimetilbuteno+2-metilpentano	39,87	6		0	0
estireno	0,13	8	0,6	0,624	1,248
etilciclohexano	0,32	8		0	0
i-pentano	63,08	5	0,41	129,314	258,628
limoneno	0,32	biogénico			0
mesitileno	0,13	8			0
metilciclohexano	0,22	7	0,53	0,8162	1,6324
metilciclopentano+t-3-metil-2-penteno	27,46	6	0,82	135,1032	270,2064
m-xileno	0,17	8	2,05	2,788	5,576
n-butano+1-buteno	55,09	4	2,6	572,936	1145,872
n-decano	0,43	10	0,17	0,731	1,462
n-heptano	0,18	7	0,24	0,3024	0,6048
n-hexano	0,92	6	0,29	1,6008	3,2016
n-octano	0,15	8	0,18	0,216	0,432

nonano	0,34	9	0,16	0,4896	0,9792
noneno	0,19	9		0	0
n-pentano+2-metil-1-buteno	35,41	5	0,31	54,8855	109,771
n-propilbenceno+dodecano	0,13			0	0
o-etiltolueno	0,11	9	1,48	1,4652	2,9304
o-xileno	0,53	8	1,8	7,632	15,264
p,m-etiltolueno	0,2	9	1,48	2,664	5,328
p-xileno	0,3	8	2,05	4,92	9,84
t-2-buteno	1,34	4	2,92	15,6512	31,3024
t-2-hexeno+2-metil-2-penteno	0,41			0	0
t-2-penteno+isopreno+c-2-penteno	61,15			0	0
tolueno	45,84	7	0,74	237,4512	474,9024
undecano	0,23	11	0,12	0,3036	0,6072
Suma				1185,4876	2370,9752

Tabla 9: Concentraciones frescas de COV, valores de MIR y potencial de formación de Ozono, estación LAC año 2002.

Compuesto	[] en ppb	Nº de carbonos del compuesto	MIR (moles de O ₃ /moles de C)	resultados en ppb	ug/m ³ de O ₃
1,3-butadieno	*	4			0
1-penteno	0,07	5	1,81	0,6335	1,267
2,2,4-trimetilpentano	0,08	8	0,28	0,1792	0,3584
2,2-dimetilbutano	0,08	6	0,25	0,12	0,24
2,3,4-trimetilpentano	0,07	8	0,48	0,2688	0,5376
2,3-dimetilbutano	0,04	6	0,32	0,0768	0,1536
2,3-dimetilpentano	0,05	7	0,39	0,1365	0,273
2,4-dimetilpentano	0,03	7	0,45	0,0945	0,189
2-metil-1-buteno	0,17	5		0	0
2-metil-1-penteno	0,08	6	0,87	0,4176	0,8352
2-metil-2-buteno	0,15	5	1,87	1,4025	2,805
2-metilheptano	0,06	8	0,29	0,1392	0,2784
2-metilhexano	0,14	7	0,32	0,3136	0,6272
2-metilpentano	1,16	6	0,45	3,132	6,264
3-metil-1-buteno	0,06	5	1,81	0,543	1,086
3-metilheptano	0,11	8	0,29	0,2552	0,5104
3-metilhexano	0,16	7	0,42	0,4704	0,9408
3-metilpentano	0,22	6	0,45	0,594	1,188
4-metil+3-metilpenteno	0,03	6	0,87	0,1566	0,3132
4-metilheptano	0,05	8	0,29	0,116	0,232

acetileno	4,102	2	0,14	1,14856	2,29712
ciclohexano	0,47	6	0,37	1,0434	2,0868
butano	3,45	4	0,31	4,278	8,556
C-2-hexeno	0,03	6	1,96	0,3528	0,7056
C-3-hexeno	0,04	6		0	0
ciclopentano	0,1	5	0,7	0,35	0,7
ciclopenteno	0,03	5	2,19	0,3285	0,657
Cis-buteno	0,09	4	2,92	1,0512	2,1024
cis-penteno	0,11	5	2,57	1,4135	2,827
estireno+desconocid	0,86	8	0,6	4,128	8,256
etano	0,84	2	0,08	0,1344	0,2688
eteno	3,8	2	2,16	16,416	32,832
heptano	0,18	7	0,24	0,3024	0,6048
hexano	0,23	6	0,29	0,4002	0,8004
i-butano	2,6	4	0,37	3,848	7,696
i-buteno	0,4	4		0	0
i-pentano	2,64	5	0,41	5,412	10,824
isopreno	0,3	5	2,58	3,87	7,74
m,p-xileno	1,28	8	2,05	20,992	41,984
metilciclohexano	0,13	7	0,53	0,4823	0,9646
metilciclopentano	0,28	6	0,82	1,3776	2,7552
nonano	0,3	9	0,16	0,432	0,864
octano	0,1	8	0,18	0,144	0,288
o-xileno	0,57	8	1,8	8,208	16,416
pentano	0,88	5	0,31	1,364	2,728
propano	13,83	3	0,15	6,2235	12,447
propeno	0,82	3	2,75	6,765	13,53
propino+1-buteno	0,25	4		0	0
t-2-hexeno	0,04	6	1,96	0,4704	0,9408
tolueno	1,95	7	0,74	10,101	20,202
transbuteno	0,13	4	2,92	1,5184	3,0368
transpenteno	0,15	5	2,57	1,9275	3,855
Suma				113,53206	227,06412

Los valores en asterisco (*) no pudieron ser identificados.

Tabla 10: Concentraciones frescas de COV, valores de MIR y potencial de formación de Ozono, estación POH año 2002.

Compuesto	[] en ppb	Nº de carbonos del compuesto	MIR (moles de O ₃ /moles de C)	resultados en ppb	ug/m ³ de O ₃
1,3-butadieno	0,11	4		0	0
1-penteno	0,08	5	1,81	0,724	1,448
2,2,4-trimetilpentano	0,23	8	0,28	0,5152	1,0304
2,2-dimetilbutano	0,11	6	0,25	0,165	0,33
2,3,4-trimetilpentano	*	8	0,48		0
2,3-dimetilbutano	0,09	6	0,32	0,1728	0,3456
2,3-dimetilpentano	0,08	7	0,39	0,2184	0,4368
2,4-dimetilpentano	0,09	7	0,45	0,2835	0,567
2-metil-1-buteno	0,16	5		0	0
2-metil-1-penteno	*	6	0,87		0
2-metil-2-buteno	1,88	5	1,87	17,578	35,156
2-metilheptano	0,12	8	0,29	0,2784	0,5568
2-metilhexano	0,24	7	0,32	0,5376	1,0752
2-metilpentano	0,57	6	0,45	1,539	3,078
3-metil-1-buteno	0,06	5	1,81	0,543	1,086
3-metilheptano	0,095	8	0,29	0,2204	0,4408
3-metilhexano	0,53	7	0,42	1,5582	3,1164
3-metilpentano	0,42	6	0,45	1,134	2,268
4-metil+3-metilpentano	0,03	6	0,87	0,1566	0,3132
4-metilheptano	0,07	8	0,29	0,1624	0,3248
acetileno	3,35	2	0,14	0,938	1,876
ciclohexano	0,56	6	0,37	1,2432	2,4864
butano	2,55	4	0,31	3,162	6,324
C-2-hexeno	0,16	6	1,96	1,8816	3,7632
C-3-hexeno	0,31	6		0	0
ciclopentano	0,15	5	0,7	0,525	1,05
ciclopenteno	0,01	5	2,19	0,1095	0,219
Cis-buteno	0,09	4	2,92	1,0512	2,1024
cis-penteno	0,77	5	2,57	9,8945	19,789
estireno+desconocid	*	8	0,6		0
etano	0,75	2	0,08	0,12	0,24
eteno	6,11	2	2,16	26,3952	52,7904
heptano	0,21	7	0,24	0,3528	0,7056
hexano	0,42	6	0,29	0,7308	1,4616
i-butano	1,78	4	0,37	2,6344	5,2688
i-buteno	0,181	4		0	0
i-pentano	2,14	5	0,41	4,387	8,774
isopreno	*	5	2,58		0

m,p-xileno	1,961	8	2,05	32,1604	64,3208
metilciclohexano	0,21	7	0,53	0,7791	1,5582
metilciclopentano	0,32	6	0,82	1,5744	3,1488
nonano	0,59	9	0,16	0,8496	1,6992
octano	0,11	8	0,18	0,1584	0,3168
o-xileno	1,75	8	1,8	25,2	50,4
pentano	0,63	5	0,31	0,9765	1,953
propano	13,72	3	0,15	6,174	12,348
propeno	0,534	3	2,75	4,4055	8,811
propino+1-buteno	0,21			0	0
t-2-hexeno	0,02	6	1,96		0
tolueno	9,24	7	0,74	47,8632	95,7264
transbuteno	0,08	4	2,92	0,9344	1,8688
transpenteno	1,81	5	2,57	23,2585	46,517
Suma				223,5457	447,0914

Tabla 11: Concentraciones frescas de COV, valores de MIR y potencial de formación de Ozono, estación EIMo año 2002.

Compuesto	[] en ppb	Nº de carbonos del compuesto	MIR (moles de O3/moles dec)	resultados en ppb	ug/m ³ de O ₃
1-3-butadieno	0,31	4			
2,2,4-trimetilpentano	0,06	8	0,28	0,1344	0,2688
2,2-dimetilbutano	0,14	6	0,25	0,21	0,42
2,3-dimetilbutano	0,09	6	0,32	0,1728	0,3456
2-metil-1-buteno	0,96	5			
2-metil-1-penteno	0,1	6	0,87	0,522	1,044
2-metil-2-buteno	1,16	6	1,87	13,0152	26,0304
2-metilhexano	0,18	7	0,32	0,4032	0,8064
2-metilpentano	0,87	6	0,45	2,349	4,698
3-metilhexano	0,19	7	0,42	0,5586	1,1172
3-metilpentano	0,44	6	0,45	1,188	2,376
acetileno	1,91	2	0,14	0,5348	1,0696
butano	3,73	4	0,31	4,6252	9,2504
ciclohexano	0,33	6	0,37	0,7326	1,4652
ciclopentano	0,27	5	0,7	0,945	1,89
estireno+inconocid	0,76	8	0,6	3,648	7,296
etano	1,07	2	0,08	0,1712	0,3424
eteno	2,39	2	2,16	10,3248	20,6496
heptano	0,11	7	0,24	0,1848	0,3696

hexano	0,35	6	0,29	0,609	1,218
i-butano	2,15	4	0,37	3,182	6,364
i-buteno	0,89	4			
i-pentano	6,95	5	0,41	14,2475	28,495
m,p-xileno	1,12	8	2,05	18,368	36,736
metilciclohexano	0,11	7	0,53	0,4081	0,8162
metilciclopentano	0,32	6	0,82	1,5744	3,1488
nonano	0,17	9	0,16	0,2448	0,4896
octano	0,05	8	0,18	0,072	0,144
o-xileno	0,4	8	1,8	5,76	11,52
pentano	1,47	5	0,31	2,2785	4,557
propano	8	3	0,15	3,6	7,2
propeno	0,81	3	2,75	6,6825	13,365
propino+1-buteno	0,33				
tolueno	1,15	7	0,74	5,957	11,914
transpenteno	0,83	5	2,57	10,6655	21,331
cis-buteno	0,57	4	2,92	6,6576	13,3152
cis-penteno	0,47	5	2,57	6,0395	12,079
Suma				126,07	252,13

ANEXO II: Ejemplos de cálculo de concentraciones frescas mediante gráficos que entrega el programa S-PLUS.

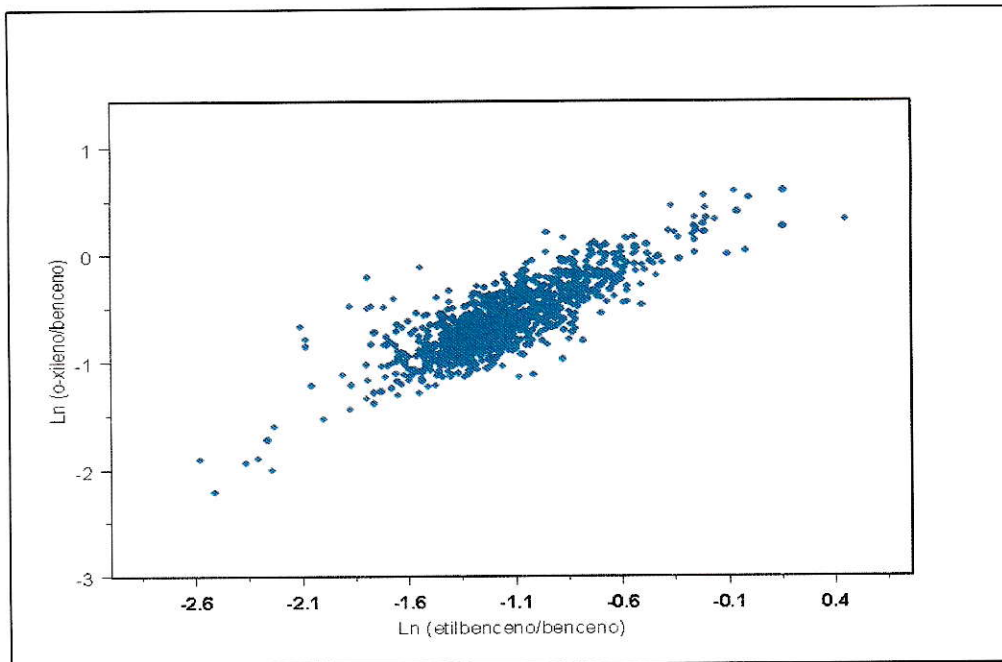


Figura 16: Cálculo de la concentración fresca del compuesto O-xileno perteneciente a la estación LAC 1996.

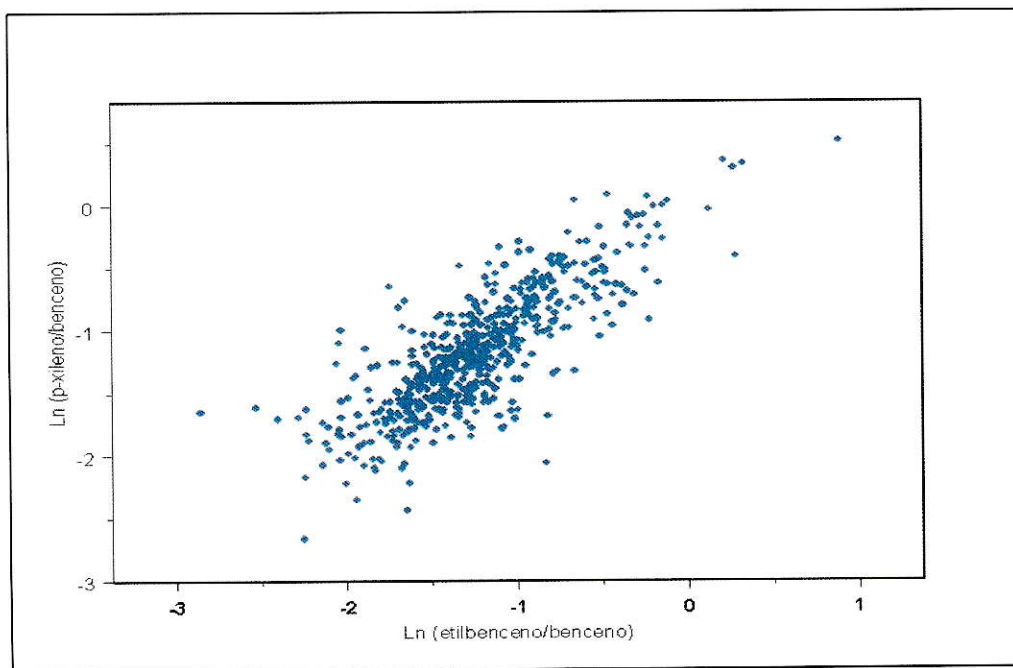


Figura 17: Cálculo de la concentración fresca del compuesto p-xileno perteneciente a la estación POH 1996.

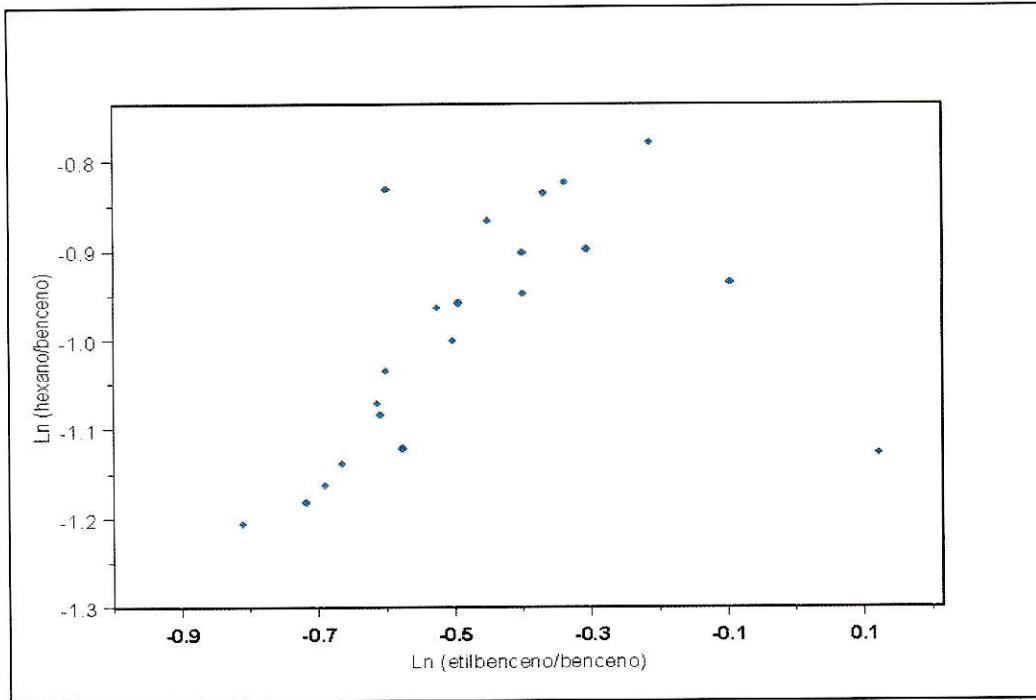


Figura 18: Cálculo de la concentración fresca del compuesto hexano perteneciente a la estación LAC 2002.

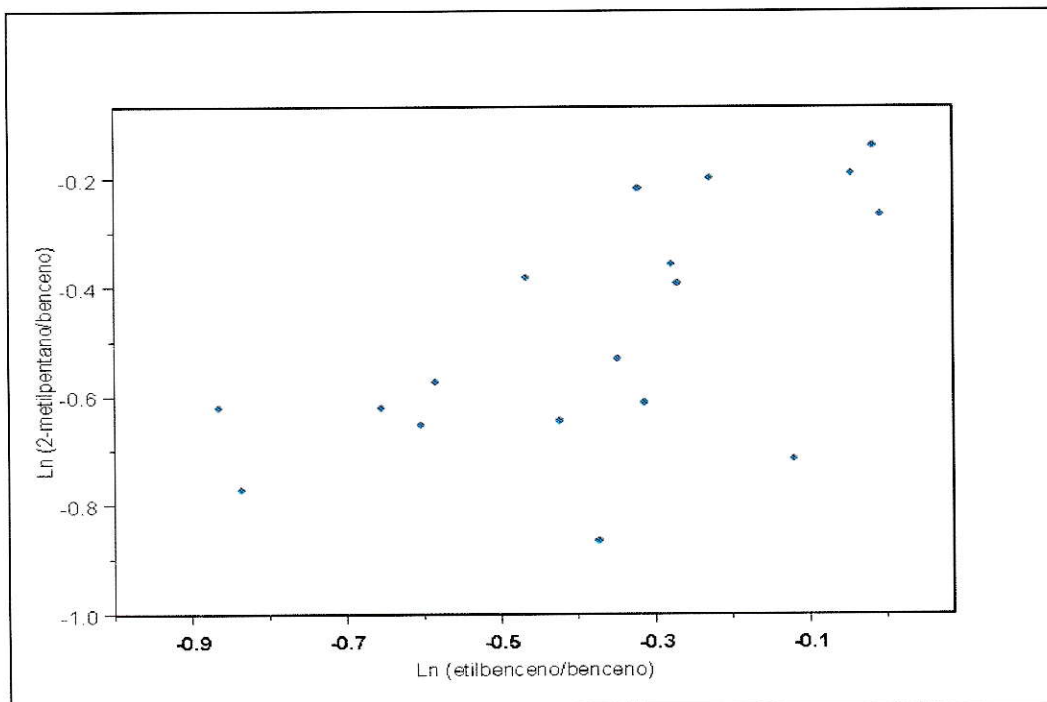


Figura 19: Cálculo de la concentración fresca del compuesto 2-metilpentano perteneciente a la estación POH 2002.

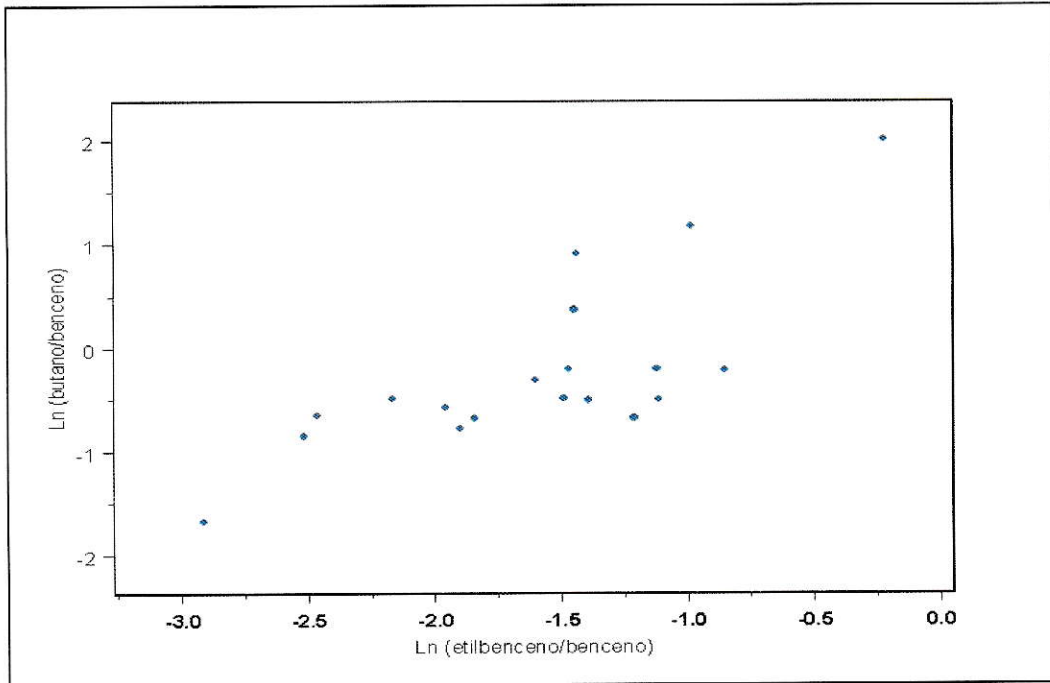


Figura 20: Cálculo de la concentración fresca del compuesto butano perteneciente a la estación EIMo 2002.