

UCH-FC  
Q. Ambiental  
G 643F  
C 1



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS -ESCUELA DE PREGRADO

## **“FENOLES Y NITROFENOLES EN EL AIRE DE SANTIAGO”**

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

## **BENJAMÍN GONZÁLEZ NAVARRETE**

Director de Seminario de Título: Dra. María A. Rubio Campos

Profesor Patrocinante: Dr. Richard Toro Araya

Junio 2014

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):

**BENJAMÍN GONZÁLEZ NAVARRETE**

**"FENOLES Y NITROFENOLES EN EL AIRE DE SANTIAGO"**

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

### **COMISIÓN DE EVALUACIÓN**

*Dra. María Rubio.*  
**Directora Seminario de Título**

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "M. Rubio".

*Dr. Richard Toro.*  
**Profesor Patrocinante**

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "R. Toro".

*M Cs. Sylvia Copaja.*  
**Correctora**

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "S. Copaja".

*Dr. Hernán Ríos.*  
**Corrector**

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "H. Ríos".

Santiago de Chile, Junio 2014

## Reseña



Benjamín González Navarrete (Santiago, 1989) realizó sus estudios secundarios en el Liceo de Aplicación. En el año 2007 ingresó a estudiar Química ambiental en la Universidad de Chile. En el año 2012 realizó su Unidad de Investigación en el Centro de Ciencias Ambientales titulada "Estudio experimental de medición de  $\text{NO}_x$  y  $\text{NH}_3$  en atmósferas urbanas mediante tubos pasivos" bajo la supervisión de los Profesores Raúl Morales y Manuel Leiva. Durante el año 2013 obtiene el Grado de Licenciado en Ciencias ambientales, mención Química y realiza su Seminario de Título en el Laboratorio de Cinética Fotoquímica de la Universidad de Santiago.

*Dedicada con mucho cariño a mi familia, a mis padres  
María Luz y Gonzalo, a mis hermanos Flor, Javier y Luz María  
y a mis sobrinos Esperanza y Leonardo.*

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas las personas que me apoyaron de distinta manera para lograr el desarrollo de este trabajo

Quiero expresar mi más sincero agradeciendo a la Universidad de Santiago de Chile por darme la posibilidad de llevar a cabo mi seminario de título y al Proyecto FONDECYT 1120366 por proporcionar el financiamiento necesario.

Quiero agradecer a mi Directora de seminario la Dra. María Rubio Campos por toda la inestimable ayuda y enseñanzas y a mi Profesor patrocinante el Dr. Richard Toro Araya por todos los consejos recibidos.

Agradezco también a mis correctores M.Cs. Sylvia Copaja y Dr. Hernán Ríos por orientarme y darme consejos para mejorar mi seminario.

Este agradecimiento no estaría completo sin mencionar a los ayudantes del Laboratorio de Cinética y Fotoquímica de la USACH por toda la paciencia que tuvieron.

Por último y más importante le agradezco a mi familia por estar siempre conmigo.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	<b>Página</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS.....</b>	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE ANEXOS.....</b>	<b>xii</b>
<b>ABREVIATURAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>xiv</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>xv</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Fenoles en la atmósfera (Fuentes y abundancia).....	2
1.2 Efectos negativos para las personas y el medioambiente.....	5
1.3 Características de la Ciudad de Santiago.....	7
1.4 Características de las emisiones en la ciudad de Santiago.....	8
1.5 Características del petróleo Diésel y la gasolina.....	11
1.6 Funcionamiento de un motor Diésel y un motor a gasolina.....	11
1.7 Antecedentes del problema.....	16
1.8 Hipótesis.....	18
1.9 Objetivos.....	18
1.9.1 Objetivo general.....	18
1.9.2 Objetivo específico.....	18

<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
2.1 Materiales y reactivos.....	19
2.2 Equipos .....	19
2.3 Procedimiento experimental.....	19
2.3.1 Acondicionamiento de Cartuchos extracción fase sólida.....	19
2.3.2 Muestreo.....	20
2.3.3 Muestreo aire .....	21
2.3.3.1 Lugar de muestreo.....	21
2.3.3.2 Calendario de muestreo.....	22
2.3.3.3 Monitoreo de CO.....	22
2.3.4 Muestreo gases de escape.....	23
2.4 Análisis químico.....	24
2.5 Identificación y cuantificación de fenoles y nitrofenoles.....	25
2. 6 Validación instrumental.....	30
<b>III. RESULTADOS.....</b>	<b>32</b>
3.1 Perfiles diarios de fenoles.....	32
3.1.1 Junio.....	32
3.1.2 Julio.....	35
3.1.3 Agosto.....	37
3.1.4 Perfiles diarios promedios.....	40
3.2 Otros compuestos detectados.....	42
3.3 Correlación del perfil diario de CO con el perfil diario de fenol.....	42
3.4 Muestreo Tubo de escape.....	46
3.4.1 Tubo de escape Gasolina.....	46

3.4.2 Tubo de escape Diésel.....	47
3.5 Comparación entre el fenol detectado en el tubo de escape con fenol detectado en el aire.....	49
3.6 Muestreo con filtros.....	49
<b>IV. DISCUSIÓN.....</b>	<b>51</b>
4.1 Muestras de gases de escapes de motores.....	56
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>58</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>59</b>
<b>VII. ANEXOS.....</b>	<b>62</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1. Inventario de emisiones 2005. R.M.....	9
Tabla 2. Parque automotriz en circulación, por tipo de motor, R.M. 2012.....	10
Tabla 3. Características principales del motor a gasolina.....	24
Tabla 4. Características principales del motor a Diésel.....	24
Tabla 5. Espectros de absorción UV-Vis.....	25
Tabla 6. Límite de detección y error relativo para fenol, 2-NF y 4-NF.....	31
Tabla 7. Condiciones meteorológicas y de calidad de aire. Junio.....	32
Tabla 8. Concentraciones obtenidas de compuestos fenólicos para el mes de julio .....	33
Tabla 9. Condiciones meteorológicas y calidad del aire. Julio.....	35
Tabla 10. Concentraciones obtenidas de compuestos fenólicos para el mes de julio .....	36
Tabla 11. Condiciones meteorológicas de calidad de aire para los días muestreados en agosto.....	38
Tabla 12. Concentraciones obtenidas de compuestos fenólicos para el mes de julio.....	38
Tabla 13. Concentraciones promedios diarias de fenoles y nitrofenoles.....	40

Tabla 14. Compuestos detectados en menor medida, en los muestreos de aire.....	42
Tabla 15. Coeficiente de determinación ( $R^2$ ) entre el perfil del CO y el perfil de fenol en el aire.....	43
Tabla 16. Resultados obtenidos para el muestreo realizado el 22 de mayo en un tubo de escape de un motor a gasolina.....	47
Tabla 17. Muestreo 5 de junio, 2013. Gasolina.....	47
Tabla 18. Resultados obtenidos para el muestreo realizado el 26 de septiembre en un tubo de escape de un motor a Diésel.....	48
Tabla 19. Resultados obtenidos para el muestreo realizado el 14 de octubre en un tubo de escape de un motor a Diésel.....	48
Tabla 20. Comparación de resultados de fenol entre muestreos aire y muestreos de gases de escape.....	49
Tabla 21. Razón entre los resultados de fenol obtenidos en las muestras con filtros y muestras sin filtro.....	50
Tabla 22. Promedios diarios para días con calidad de aire buena-regular y promedios diarios para días con episodios de alerta ambiental.....	53
Tabla 23. Correlaciones entre los perfiles de fenol y perfiles de CO.....	54
Tabla 24. Comparación entre campañas de muestreos 2012 y 2013.....	55
Tabla 25. Resultados de fenoles registrados en otras localidades del mundo.....	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1. Estructura de los principales fenoles y nitrofenoles.....	2
Figura 2. Formación de 2-NF y 4-NF.....	4
Figura 3. Mecanismo simplificado para la formación de 2-NF y 4-NF.....	4
Figura 4. Formación de ácido nitroso.....	6
Figura 5. Diagrama PV del Ciclo Otto.....	12
Figura 6. Diagrama PV para el Ciclo Diésel.....	14
Figura 7. Tren de muestreo.....	20
Figura 8. Lugar de muestreo.....	22
Figura 9. Motor Diésel.....	23
Figura 10. Blanco Analítico.....	26
Figura 11. Cromatograma a $\lambda = 270$ nm fenol.....	27
Figura 12. Cromatograma a $\lambda = 270$ nm 2-NF.....	28
Figura 13. Cromatograma a $\lambda = 316$ nm 4-NF.....	29
Figura 14. Perfiles diarios junio.....	34
Figura 15. Perfiles diarios julio.....	37
Figura 16. Perfiles diarios agosto.....	39
Figura 17. Perfiles diarios promedios (junio-julio-agosto).....	41

Figura 18. Perfiles diarios de CO y fenol, 31-01 de Agosto.....	44
Figura 19. Perfiles diarios de CO y fenol, 21-22 de agosto.....	45
Figura 20. Correlación entre fenol y CO.....	46
Figura 21. Perfiles diarios promedios de fenoles.....	52
Figura 22. Concentración promedio de fenoles por meses.....	54
Figura 23. Parque automotriz, R.M. (2012).....	57
Figura 24. Curva de calibración correspondiente al fenol.....	63
Figura 25. Curva de calibración correspondiente al 2-NF.....	64
Figura 26. Curva de calibración correspondiente al 4-NF.....	65
Figura 27. Curva de calibración correspondiente al 2-metilfenol.....	66
Figura 28. Curva de calibración correspondiente al 3-metilfenol.....	67
Figura 29. Curva de calibración correspondiente al 4-metilfenol.....	68

## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>Página</b>
ANEXO I. Curvas de calibración de soluciones patrones de fenoles y nitrofenoles.....	63

## ABREVIATURAS

<b>2,3-DNF</b>	2,3-dinitrofenol
<b>2,5-DNF</b>	2,5-dinitrofenol
<b>2,6-DNF</b>	2,6-dinitrofenol
<b>2-NF</b>	2-nitrofenol
<b>4-NF</b>	4-nitrofenol
<b>ATSDR</b>	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
<b>COV</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>Diagrama PV</b>	Diagrama presión-volumen
<b>PAN</b>	Peroxiacetilnitrato

## RESUMEN

Este seminario de título fue desarrollado en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile y tuvo por objetivo determinar la importancia de la fuente móvil asociada a la emisión de los nitrofenoles presentes en la atmósfera céntrica de Santiago de Chile.

Se realizaron muestreos de aire entre abril y septiembre del año 2013, y de gases provenientes del tubo de escape de vehículos a gasolina y Diésel en la comuna de Estación Central, (Limite poniente de la zona céntrica de Santiago). Se utilizó un sistema de muestreo aspirando 10 L/min de aire hacia un cartucho de extracción en fase sólida. La separación, identificación y cuantificación de fenoles y nitrofenoles se realizó mediante cromatografía HPLC.

Los resultados obtenidos mostraron que tanto el fenol, como sus derivados nitrados: 2-NF y 4-NF son emitidos a la atmósfera, por fuentes móviles. Los perfiles de concentración en función de la hora del día de fenol mostraron una buena correlación con el monóxido de carbono señalando que tienen una fuente en común, es decir son emitidos por vehículos o fuentes móviles. 2-NF y 4-NF no mostraron correlación con CO, y sus perfiles diarios no fueron determinantes para señalar su origen primario o secundario.

Finalmente basado en los resultados obtenidos, fue posible concluir que el fenol es emitido a la atmósfera por vehículos con motor a gasolina, mientras que el 2-NF y el 4-NF son emitidos por vehículos con motor a Diésel.

## **SUMMARY**

This seminar was developed in the Faculty of Chemistry and Biology of the University of Santiago of Chile and its objective was to establish the importance of the relation of mobile sources with the nitrophenol emission present in the atmosphere of the city centre zone of the city of Santiago of Chile.

During April and September 2013, air sampling, together with gasoline and Diesel sampling, obtained from the exhaust pipe of cars located in the Central Station Commune were performed. (Zone corresponding to Santiago's city center eastern limit). The sampling system used, consisted in aspirating 10 L/min of air into a solid phase extraction cartridge. Separation, identification and quantification of phenols and nitrophenols, was carried out through chromatography HPLC.

The results obtained showed that phenol, as well as its nitrated derivatives 2-NF y 4-NF are released to the atmosphere by mobile sources. The concentration profiles of phenol in function of the hour of the day the sample was taken, showed a good correlation with the carbon monoxide levels, thus indicating that they have a common source, corresponding to vehicles or mobile sources. 2-NF y 4-NF showed no correlation with carbon monoxide and their daily profiles were not determinant in indicating a primary or secondary source.

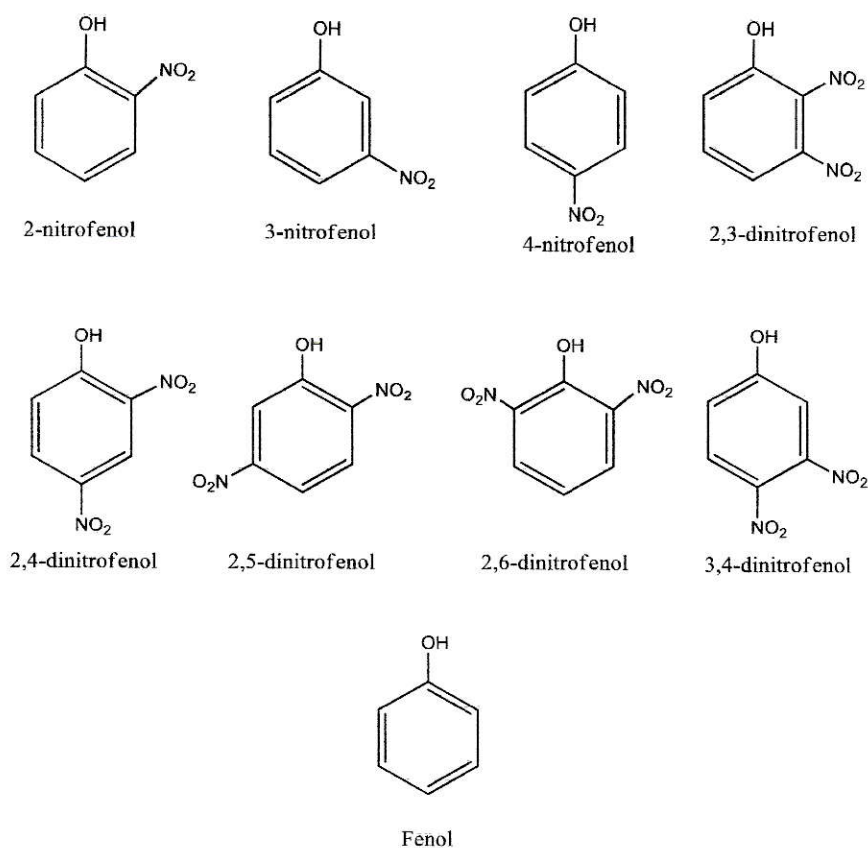
Finally, based upon the obtained results, was possible to conclude that phenols are emitted to the atmosphere by vehicles with gasoline engines, while the 2-NF and 4-NF are son emitted by vehicles with vehicles with Diesel engines.



## I. INTRODUCCIÓN

Los fenoles y nitrofenoles son compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes en toda matriz medioambiental. Los primeros antecedentes sobre la presencia de fenoles en el medio ambiente datan del año 1975, donde fueron detectados en el agua lluvia (Nojima y col., 1975). Posteriormente han sido detectados y cuantificados en las nubes (Luettke y col., 1999), agua (Geissler y Scholer, 1994), niebla (Richartz y col., 1990), nieve (Alber y col., 1989), plantas (Natangelo y col., 1999) y rocío (Rubio y col., 2012)

Los fenoles y nitrofenoles son compuestos de importancia medioambiental debido a su alta fitotoxicidad y a su relativamente largo tiempo de vida (Grosjean, 1991). Debido a su potencial toxicológico, muchos fenoles y nitrofenoles han sido considerados “compuestos prioritarios” según la EPA (1981). En la Figura 1 se muestran las estructuras de los principales compuesto fenólicos.



**Figura 1.** Estructuras de los fenoles y nitrofenoles considerados prioritarios por la EPA, algunos de los cuales serán estudiados en este seminario de título.

### 1.1 Fenoles en la atmósfera (Fuentes y abundancia)

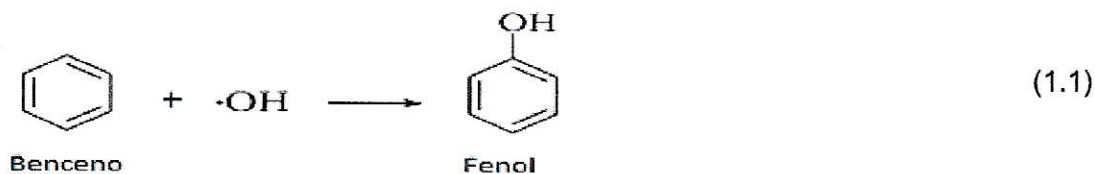
Los contaminantes atmosféricos se clasifican según su origen, en contaminante primario o contaminante secundario. Un contaminante es primario si es emitido directamente a la atmósfera, mientras que es secundario si se genera en la atmósfera por medio de reacciones químicas y fotoquímicas de contaminantes primarios.

El origen de los fenoles y nitrofenoles en la atmósfera puede ser primario o secundario. El origen primario del fenol se asocia a fuentes fijas industriales, fuentes fijas domiciliarias y a fuentes móviles. En 1985, las emisiones estimadas, a partir de fuentes móviles y quema de bosques fueron de 1900 y 2300 Tg/año (Lesh y Mead.,

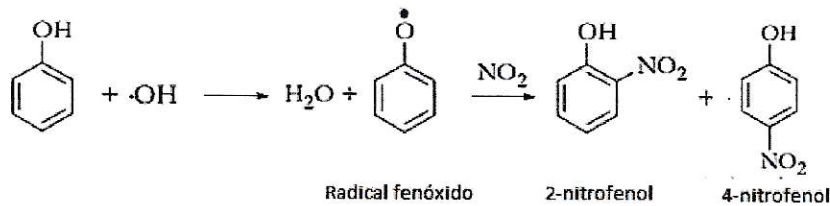
1985). Rogozen y col. (1987) estimaron entre 15 y 800 Tg/año las emisiones de fenol en el aire a partir de fuentes industriales en 1987. Sobre el 96% del fenol producido en Estados Unidos y Europa es por oxidación de isopropilbenceno, con emisiones de aire estimadas en 1 Tg/año en California (Rogozen y col., 1987). En las industrias el fenol es usado mayoritariamente para la manufactura de resinas fenólicas (45%), bisfenol (25%) A y caprolactama (15%) (Grosjean, 1991).

El 2-NF y el 4-NF son emitidos a la atmósfera por procesos de combustión (Nojima y col., 1983; Tremp y col., 1993). En áreas urbanas las fuentes móviles podrían ser una importante fuente de estos compuestos (Luettker y col., 1999; Bolzacchini y col., 2004). Por otro lado algunas investigaciones han señalado que las concentraciones de 2-NF y 4-NF en muestras de lluvia, son mayores a las esperadas suponiendo únicamente un origen primario (Harrison y cols., 2005). Esto se explicaría por la producción fotoquímica de nitrofenoles, en la reacción de compuestos mono-aromáticos con radicales  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{NO}_x$  presentes en la atmósfera (Harrison y col., 2005).

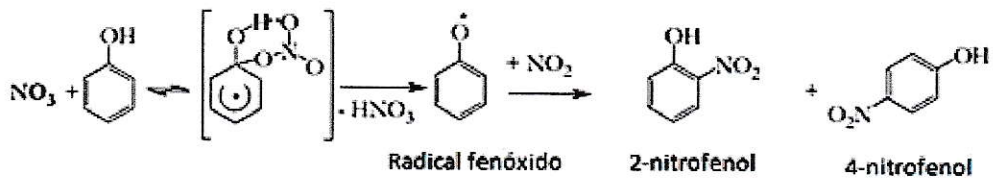
El fenol en la atmósfera es el producto mayoritario de la reacción de radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) con benceno (Reacción 1.1) con un rendimiento de un 25% (Atkinson y cols., 1989; Bjergbakke y col., 1996; Berndt y col., 1999). Otros estudios elevan este porcentaje a un 50% (Volkamer y col., 2001).



El 2-NF y el 4-NF se forman por la oxidación del fenol por  $\cdot\text{OH} + \text{NO}_x$  (Figura 2) durante el día, mientras que durante la noche la formación ocurre en presencia de  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$  (Figura 3) (Harrison y col., 2005; Bejan y col., 2006).



**Figura 2.** Formación de 2-NF y 4-NF durante horas del día.



**Figura 3.** Formación de 2-NF y 4-NF durante horas de la noche.

Es importante tener en consideración las posibles vías de pérdidas de los nitrofenoles. La remoción de estos compuestos presentes en la atmósfera (fase gas), sería mediante reacciones químicas y fotoquímicas debido a los radicales presentes en ella. La reacción con  $\cdot\text{OH}$  ha sido bastante estudiada y las constantes de remoción para el 2-NF y el 4-NF son  $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \times \text{molécula}^{-1} \times \text{s}^{-1}$  (Atkinson y col., 1992) y  $4,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{molécula}^{-1} \times \text{s}^{-1}$  (Kwok y Atkinson, 1995), respectivamente. Teniendo en cuenta que la concentración en fase gas de  $\cdot\text{OH}$  es de  $10^6 \text{ moléculas} \times \text{cm}^{-3}$ . El tiempo de vida para estos compuestos es de aproximadamente 13 y 3 días respectivamente.

La reacción con  $\text{NO}_3$  tiene un coeficiente de remoción de  $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \times \text{molécula}^{-1} \times \text{s}^{-1}$  (Atkinson y col., 1992) para el 2-NF y suponiendo un valor similar para la reacción análoga con 4-NF se tiene que el tiempo de vida de estos compuestos es de 2 días, pero probablemente sea mayor.

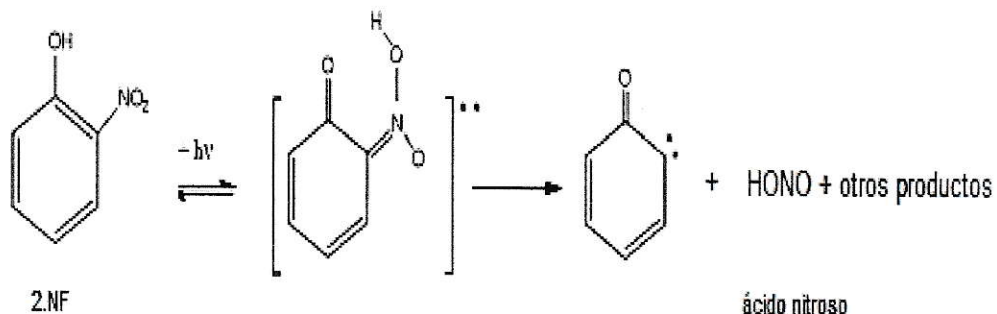
## **1.2 Efectos negativos para las personas y el medioambiente**

El estudio de los fenoles y nitrofenoles ha tomado mayor relevancia en los últimos 20 años, debido a las consecuencias adversas que pueden causar tanto al medioambiente, como a la calidad de vida de las personas.

En altas concentraciones el fenol produce efectos agudos tales como irritación de piel, ojos y membranas mucosas, respiración irregular, debilidad muscular entre otros (Calabrese y Kenyon, 1991). En exposiciones a largo plazo el fenol puede producir efectos crónicos como pérdida de peso, irritación a la piel y problemas al hígado y a la sangre (ATSDR, 1998). La inhalación crónica en animales, ha mostrado efectos negativos en el sistema nervioso central, problemas cardiovasculares, respiratorios y renales (ATSDR, 1998). Algunos estudios señalan que el fenol es un posible agente cancerígeno (Hooman y Wright., 2008). La EPA ha establecido como valor de concentración de referencia de inhalación  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (EPA, 1998). Para 2-NF y 4-NF no existen estudios de evaluación de los efectos en las personas o animales, algunos estudios señalan que el 4-NF sería más peligroso que el 2-NF (ATSDR, 1992). En tiempos cortos de exposición el 4-NF puede provocar efectos agudos, tales como: dolor de cabeza, náuseas y cianosis (U.S. Department of Health and Human Services, 1993). La EPA no ha establecido aún una concentración de referencia para el 2-NF y el 4-NF.

El fenol el 2-NF y el 4-NF son agentes fitotóxicos (Shea y col., 1983), y estos últimos destacan por su la facilidad de penetrar en el tejido de las plantas (Schoenherr y Riederer, 1988; Sabljic y., 1990; Natangelo y col., 1999); y en áreas contaminadas pueden contribuir substancialmente a la reducción de los bosques (Blank, 1985). Por otro lado, estudios señalan al 2-NF y al 4-NF como los principales causantes de la desaparición de los bosques en Europa Central y de contaminar sistemas acuáticos, en Estados Unidos (Harrison y cols., 2005).

Otro efecto importante es la contribución de estos compuestos a la contaminación fotoquímica. La fotólisis de 2-NF produce ácido nitroso (Figura 4), compuesto que fotoliza rápidamente en la mañana formando radicales hidroxilos, (Bejan y cols., 2006).



**Figura 4.** Formación de ácido nitroso vía fotólisis de 2-NF.

En la ciudad de Santiago se estima que la participación del HONO en la formación de  $\cdot\text{OH}$  puede ir desde un 50% en verano hasta un 80% en invierno. (Elshorbany y cols., 2009)

### **1.3 Características de la Ciudad de Santiago**

Santiago es una ciudad altamente poblada que presenta altos niveles de contaminación, ocasionando en algunas épocas del año episodios de contaminación ambiental (alerta, pre-emergencia y emergencia ambiental) (Morales, 2006). Entre los factores que propiciarían la ocurrencia de estos episodios están la topografía, las condiciones climáticas y a las altas emisiones de contaminantes.

La cuenca de Santiago está limitada al Oriente por los faldeos de la Cordillera de los Andes, con cerros que superan los 3000 m.s.n.m. como por ejemplo el Cerro San Ramón. Por el Este se encuentra la Cordillera de la Costa con cerros que superan los 2000 m.s.n.m. (Cerro Roble Alto). Por el Sur se encuentra el Cordón de Cantillana que supera los 2200 m.s.n.m. (Cerro Cantillana). Estos cerros que rodean el valle de Santiago imponen fuertes restricciones a la circulación de los vientos, impidiendo la renovación de aire en la cuenca. Por ello, en las épocas con mayor estabilidad atmosférica los contaminantes quedan retenidos dentro de la ciudad de Santiago.

A los factores geográficos mencionados anteriormente se agregan factores climatológicos, como la existencia del anticiclón del Pacífico y sistemas frontales de baja presión que dan origen a un clima estable y cálido en verano y frío y despejado en invierno.

La existencia de una inversión térmica, de subsistencia durante prácticamente todo el año y la generación adicional de una capa de inversión, durante los meses de invierno, causada por el enfriamiento de la superficie terrestre, provoca una capa de mezcla reducida y una atmósfera muy estable, generando condiciones muy favorables para la ocurrencia de episodios de contaminación atmosférica, que superan las

normas primarias de calidad del aire. Por otra parte, en verano las condiciones meteorológicas mejoran y la capa de mezcla se encuentra a una mayor altura permitiendo una mejor dispersión de los contaminantes, pero debido a la mayor radiación que se produce en estos meses, se hace presente otro tipo de contaminación de carácter fotoquímico. En este tipo de contaminación predominan los compuestos de origen secundario como el ozono y el peroxiacetilnitrato (PAN).

Las condiciones topográficas y climáticas adversas no explican por sí solas el problema de contaminación atmosférica de Santiago. También hay que tomar en cuenta las altas emisiones de contaminantes que se producen en Santiago y a factores urbanísticos propios de la ciudad. Por ejemplo los largos recorridos de locomoción colectiva que incentivan el uso de automóviles particulares generando un parque automotriz lo que provoca altas emisiones de contaminantes especialmente en los horarios denominados “rush” (Bull, 2003).

#### **1.4 Características de las emisiones en la ciudad de Santiago**

Las emisiones de contaminantes a la atmósfera se pueden clasificar en fuentes móviles (se emiten en movimiento y cambian constantemente de ubicación), fuentes fijas (se emiten desde un lugar fijo definido en el espacio) y fuentes areales (fuentes pequeñas, numerosas y dispersas, que no pueden ser incluidas de manera eficiente en un inventario de fuentes puntuales). En la tabla 1 se muestra un inventario de emisiones correspondiente al año 2005. Se observa que los COV están asociados a fuentes móviles y fijas.



Tabla 1. Inventario de emisiones 2005. R.M.

INVENTARIO DE EMISIONES ANUAL, ESCENARIO 2005 REAL, REGIÓN METROPOLITANA							
FUENTES ESTACIONARIAS Y MÓVILES ESCENARIO 2005 REAL							
Categoría de Fuente	PM10 ton/año	PM2,5 ton/año	CO ton/año	NOx ton/año	COV ton/año	SOx ton/año	NH3 ton/año
Industria	1266,9	994,0	7744,5	12332,1	7541,6	12829,3	217,4
Combustión de Leña Residencial	693,1	673,6	8235,0	84,8	7465,6	11,8	71,0
Otras residenciales	78,9	69,6	338,3	1160,9	41241,6	294,2	3800,4
Comerciales	0,0	0,0	0,0	0,0	7910,6	0,0	0,0
Quemas Agrícola	246,54	234,75	2139,19	101,55	171,40	11,73	11,54
Otras Areales	651,5	465,8	5249,0	135,9	18608,7	0,0	27724,9
<b>Total Estacionarias</b>	<b>2937,1</b>	<b>2437,7</b>	<b>23706,0</b>	<b>13815,2</b>	<b>82939,6</b>	<b>13146,9</b>	<b>31825,2</b>
Buses licitados	221,4	196,0	1436,6	5866,7	714,6	21,6	1,9
Otros buses	94,9	82,1	515,1	2507,3	235,2	9,2	1,2
Camiones	763,2	670,6	3514,8	11179,5	2199,3	43,5	6,5
Veh Livianos cat	189,9	0,0	59110,5	4850,2	4394,6	50,8	1002,3
Veh Livianos no cat	40,1	0,0	142544,0	11524,2	11631,3	11,8	6,0
Veh Livianos diesel	282,8	248,9	1071,2	903,9	145,7	7,0	0,9
Veh Livianos gas	1,7	0,0	654,2	46,9	40,5	0,0	NE
Motos	1,8	0,0	3971,4	24,6	706,5	0,4	0,3
Fuera de ruta	154,5	142,0	2215,2	973,3	320,3	45,5	31,6
<b>Total Móviles</b>	<b>1750,3</b>	<b>1339,7</b>	<b>215032,9</b>	<b>37876,4</b>	<b>20388,0</b>	<b>189,8</b>	<b>1050,7</b>
<b>TOTAL MÓVILES Y ESTACIONARIAS</b>	<b>4687,4</b>	<b>3777,4</b>	<b>238738,9</b>	<b>51691,5</b>	<b>103327,6</b>	<b>13336,7</b>	<b>32875,9</b>

(CONAMA-DICTUC S.A. 2006)  
NE=No estimado

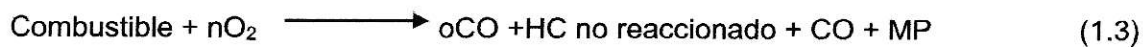
El presente trabajo se enfocara en las fuentes móviles, debido a que el sector céntrico poniente de Santiago circula un gran número de autos, buses, camiones, etc.

Las fuentes móviles se asocian a la quema de combustibles fósiles (bencina y diésel).

En una combustión completa el combustible se quema idealmente formando como productos dióxido de carbono y agua como se muestra en reacción 1.2:



En un motor, el combustible no se quema totalmente, generando monóxido de carbono, hidrocarburos y material particulado. Este proceso recibe el nombre de combustión incompleta y está dada por la reacción 1.3:



La combustión completa o incompleta de un combustible está relacionada con la eficiencia. A mayor eficiencia el porcentaje de combustión completa será mayor, en cambio a menor eficiencia, mayor es la probabilidad que el combustible reaccione de forma incompleta. Entre los factores que afectan la eficiencia de un combustible destacan: La relación aire-combustible, la temperatura de la cámara de combustión, el tiempo de residencia de la mezcla de combustible en la cámara y el estado físico del combustible.

En la Región Metropolitana los vehículos utilizan mayoritariamente 2 tipos de combustibles: La gasolina y el petróleo Diésel. Siendo la gasolina el combustible más utilizado por vehículos livianos (automóviles particulares, taxis, etc.), en cambio el combustible Diésel se asocia a vehículos pesados principalmente (buses y camiones). En la Región Metropolitana el parque vehicular está compuesto principalmente vehículos a gasolina (83%) y en menor medida en vehículos Diésel (17%) como se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2. Parque automotriz en circulación, por tipo de motor, R.M. 2012.**

	Total	Tipo de Motor <sup>1</sup>			
		Bencinero	Diésel	Gas Natural	Eléctrico
N° de vehículos	1.597.762	1.324.614	272.552	549	47
Porcentaje (%)	100	83	17		

<sup>1</sup>: La elaboración de esta cifra se ha efectuado de acuerdo a la información proveniente de las respectivas bases de datos municipales.  
(INE, 2013)

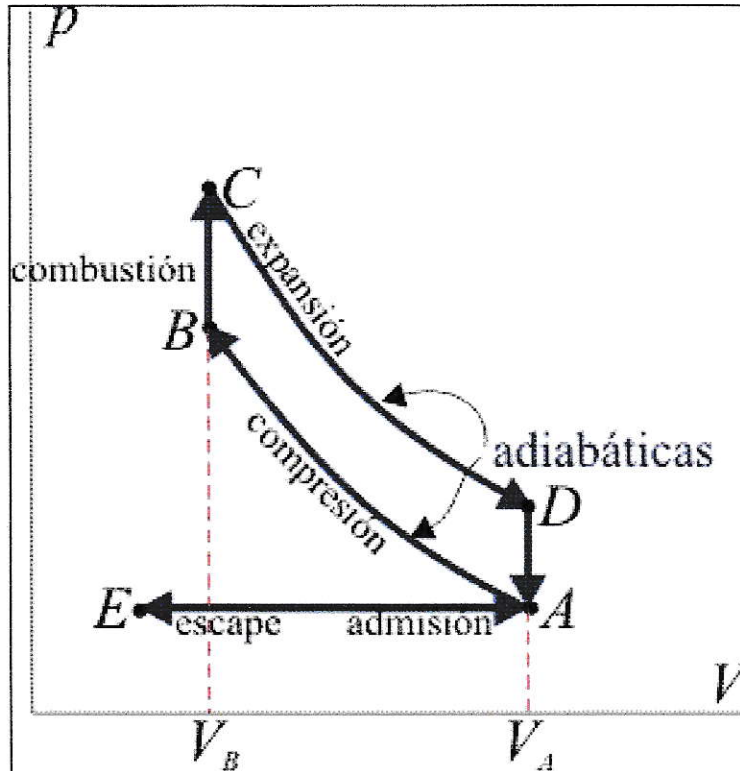
## **1.5 Características del petróleo Diésel y la gasolina**

Los motores a Diésel (ciclo Diésel) y a gasolina (Ciclo Otto) difieren en varios parámetros, como por ejemplo, en la emisión de contaminantes, kilometraje, ruido, economía, etc. Un motor a Diésel tiene la ventaja de generar una mayor torsión, razón por lo cual su uso es preferido en los camiones y buses, tiene un mayor kilometraje, y, en general, el petróleo Diésel es más económico (en Chile) que la gasolina, pero es más ruidoso y más contaminante (Material particulado y NOx). Estas diferencias se deben principalmente a su origen y composición química. En efecto, el Diésel proviene de la fracción del petróleo que corresponde al rango de entre 180 y 360 °C y está compuesto aproximadamente de un 75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas, incluyendo isoparafinas y cicloparafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos con una fórmula química común de  $C_{12}H_{23}$ , incluyendo cantidades pequeñas de otros hidrocarburos cuyas fórmulas van desde  $C_{10}H_{20}$  a  $C_{15}H_{28}$ . Por otra parte, la gasolina proviene de una fracción más refinada del petróleo (28 y 177 °C) y está formada por cientos de hidrocarburos individuales desde  $C_4$  (butanos y butenos) hasta  $C_{11}$  como, por ejemplo, el metilnaftaleno.

## **1.6 Funcionamiento de un motor Diésel y un motor a gasolina**

Los motores a Diésel y a gasolina tienen principios de funcionamiento diferentes, lo que se debe principalmente a sus características químicas. En términos simples, el motor a gasolina funciona mediante explosión del combustible (Ciclo Otto) y el motor a Diésel funciona mediante compresión del combustible (Ciclo Diésel)

Para explicar el funcionamiento de un motor a gasolina se utilizará el modelo de un Ciclo Otto ideal, que es una aproximación teórica al funcionamiento de un motor de explosión (Figura 5).



**Figura 5.** Diagrama PV del Ciclo Otto.

Las Fases de funcionamiento del motor a gasolina son las siguientes:

**Admisión:** El pistón desciende con la válvula de admisión abierta, aumentando la cantidad de volumen (aire + combustible) en la cámara. Esto se grafica como una expansión a presión constante (ya que al estar la válvula abierta la presión es igual a la exterior). En el diagrama PV aparece como la línea recta E→A.

**Compresión:** El pistón asciende comprimiendo la mezcla. Dada la velocidad con que esto ocurre la mezcla no tiene posibilidad de intercambiar calor con el ambiente, por lo que el proceso es adiabático. Se modela como la curva adiabática reversible  $A \rightarrow B$ .

**Combustión:** Con el pistón en su punto más alto, salta la chispa de la bujía. El calor generado en la combustión calienta bruscamente el aire, que incrementa su temperatura a volumen prácticamente constante (ya que al pistón no se le ha dado tiempo a descender). Esto se representa por una isócora  $B \rightarrow C$ .

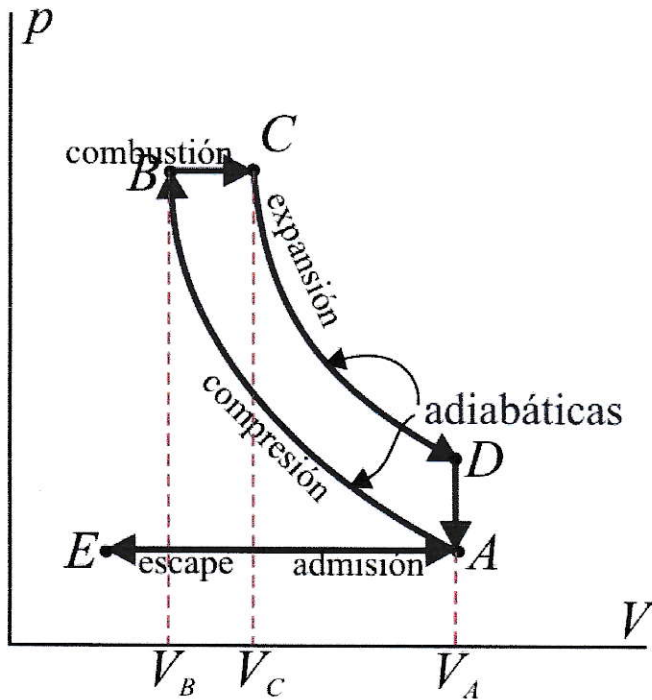
**Expansión:** La alta temperatura del gas empuja al pistón hacia abajo. De nuevo, por ser un proceso muy rápido se aproxima a curva adiabática reversible  $C \rightarrow D$ .

**Escape:** Se abre la válvula de escape y el gas sale al exterior, empujado por el pistón a una temperatura mayor que la inicial, siendo sustituido por la misma cantidad de mezcla fría en la siguiente admisión. El sistema es realmente abierto, pues intercambia masa con el exterior. No obstante, dado que la cantidad de aire que sale y que entra, es la misma, podemos, para el balance energético, suponer que es el mismo aire, que se ha enfriado. Este enfriamiento ocurre en dos fases. Cuando el pistón está en su punto más bajo, el volumen permanece aproximadamente constante y tenemos la isócora  $D \rightarrow A$ . Cuando el pistón empuja el aire hacia el exterior, con la válvula abierta, empleamos la isobara  $A \rightarrow E$ , cerrando el ciclo.

Por otra parte el motor a Diésel, a diferencia del motor a gasolina, la combustión no se produce por la ignición de una chispa en el interior de la cámara. En su lugar, aprovechando las propiedades químicas del Diésel, el aire es comprimido hasta una



temperatura superior a la de autoignición del Diésel y el combustible es inyectado a presión en este aire caliente, produciéndose la combustión de la mezcla. El funcionamiento de un motor a Diésel puede ser explicado mediante un modelo de Ciclo Diésel ideal que es una aproximación al funcionamiento de un motor a Diésel (Figura 6).



**Figura 6.** Diagrama PV para el Ciclo Diésel.

**Admisión:** El pistón desciende con la válvula de admisión abierta, aumentando la cantidad de aire en la cámara. Esto representa una expansión a presión constante (ya que al estar la válvula abierta la presión es igual a la exterior). En el diagrama PV aparece como una recta horizontal  $E \rightarrow A$ .

**Compresión:** El pistón asciende comprimiendo el aire. Dada la velocidad del proceso se supone que el aire no tiene posibilidad de intercambiar calor con el ambiente, por lo que el proceso es adiabático. Se modela como la curva adiabática *reversible*  $A \rightarrow B$ .

**Combustión:** Un poco antes de que el pistón llegue a su punto más alto y continuando hasta un poco después de que empiece a bajar, el inyector introduce el combustible en la cámara. Al ser de mayor duración que la combustión en el ciclo Otto, este paso se modela como una adición de calor a presión constante  $B \rightarrow C$ . Éste es el único paso en el que el ciclo Diésel se diferencia del Otto.

**Expansión:** La alta temperatura del gas empuja al pistón hacia abajo, realizando trabajo sobre él. De nuevo, por ser un proceso muy rápido se aproxima a una curva adiabática reversible  $C \rightarrow D$ .

**Escape:** Se abre la válvula de escape y el gas sale al exterior, empujado por el pistón a una temperatura mayor que la inicial, siendo sustituido por la misma cantidad de mezcla fría en la siguiente admisión. El sistema es *abierto*, pues intercambia masa con el exterior. No obstante, dado que la cantidad de aire que sale y la que entra es la misma podemos, para el balance energético, suponer que es el mismo aire, que se ha enfriado. Este enfriamiento ocurre en dos fases. Cuando el pistón está en su punto más bajo, el volumen permanece aproximadamente constante y tenemos la isócara  $D \rightarrow A$ . Cuando el pistón empuja el aire hacia el exterior, con la válvula abierta, empleamos la isobara  $A \rightarrow E$ , cerrando el ciclo.

## 1.7 Antecedentes del problema

Con relación con la contaminación atmosférica, los fenoles y nitrofenoles que tienen una destacada participación debido a su toxicidad y a que contribuyen a la contaminación fotoquímica, se pueden convertir en un serio problema para los habitantes de Santiago. Por este motivo, es necesario, conocer la fuente para aplicar medidas de abatimiento adecuadas.

El grupo de investigadores del Laboratorio de Cinética y Fotoquímica de la USACH ha investigado durante algunos años la presencia de fenoles y nitrofenoles en la atmósfera y en el rocío de Santiago. Los estudios realizados en un túnel de Santiago, en una calle muy próxima a fuentes móviles (Alameda) y en el Campus de la Universidad de Santiago (Estación Central) mostraron la presencia de fenol y algunos de sus derivados nitrados.

Los principales resultados obtenidos en aguas de rocíos, señalan que:

Los nitrofenoles que son compuestos polares hidrofílicos se incorporan a las aguas de nubes, niebla, lluvia y rocíos. Fenol y nitrofenoles están presentes en la mayoría de las muestras con concentraciones en el intervalo micromolar.

Los principales resultados obtenidos en el aire de Santiago señalan que:

Fenol es la molécula que presenta mayores concentraciones en otoño e invierno y se asociaría a fuentes primarias del tipo tubos de escape de autos y buses. También están presentes en la atmósfera santiaguina 2-NF, 3-NF, 4-NF, 2,3-DNF, 2,5-DNF y 2,6-DNF dentro de los rangos de concentración encontrados en otros países. 2NF presenta asociación a fuentes secundarias y 4-NF tendría origen tanto primario como secundario



Los resultados obtenidos en Túneles no fueron concluyentes y aún está vigente la interrogante de determinar el origen de estos compuestos presentes en el aire de Santiago.

Un estudio importante que permite conocer el origen, sería la determinación de fenol, y derivados nitrados medidos directamente de la fuente móvil. Por lo tanto, en este seminario de título se implementó un muestreo de aire y de gases provenientes de tubos de escape de vehículos tipo gasolina y diésel.

## **1.8 Hipótesis**

El fenol y los derivados nitrados como 2-nitrofenol y 4-nitrofenol se emiten directamente a la atmósfera por fuentes móviles.

## **1.9 Objetivos**

### **1.9.1 Objetivo general**

Determinar la responsabilidad de las fuentes móviles (vehículos) en la generación de fenoles y nitrofenoles presentes en la atmósfera de una zona céntrica de Santiago.

### **1.9.2 Objetivo específico**

Determinar los niveles de fenoles atmosféricos en una zona céntrica de Santiago en periodo invernal, mediante la utilización de cartuchos SPE (extracción en fase sólida) en base a sílice y posterior cuantificación mediante la técnica analítica HPLC.

Determinar la importancia de los motores a gasolina y Diésel en los niveles atmosféricos de fenoles.

Determinar la fracción (Fase gas o partícula) en que son emitidos los fenoles y nitrofenoles por parte de las fuentes móviles a la atmósfera.

## **II. MATERIALES Y METODOS**

### **2.1 Materiales y reactivos**

Fenol 99% (Sigma Aldrich), 2-NF 98% (Aldrich), 4-NF 99% (Aldrich), Fosfato diácido de potasio 99,5% (Scharlau), Metanol (Grado gradiente para cromatografía en fase líquida MERCK), Acetonitrilo grado gradiente para HPLC(MERCK), Ácido acético glacial 100% (MERCK), Diclorometano suprasolv (MERCK), Cartridges LiChrolut Si (MERCK), Filtros de microfibra de vidrio (círculos 25mm) 0,7µm (Whatman), Porta filtros 25 mm (Whatman). Nitrógeno gaseoso ultra puro 99,995% min (Linde).

### **2.2 Equipos**

Bomba de vacío (Dryfast N° 2010c-02), Timer Diario (Modelo TS-WI3), Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) (Waters), bomba Waters 600 y detector Waters 2996 (Photodiode Array Detector), Monitor de CO portátil automático 0-200 ± 0,1 µmol/mol<sub>aire</sub> (Interscan 4000, Software: Omnilog), Flujoómetro glass VWR, Motor Toyota Yaris (2011), Motor Citroën Berlingo 1.6 HDI (2012).

### **2.3 Procedimiento experimental**

#### **2.3.1 Acondicionamiento de Cartridges extracción fase sólida**

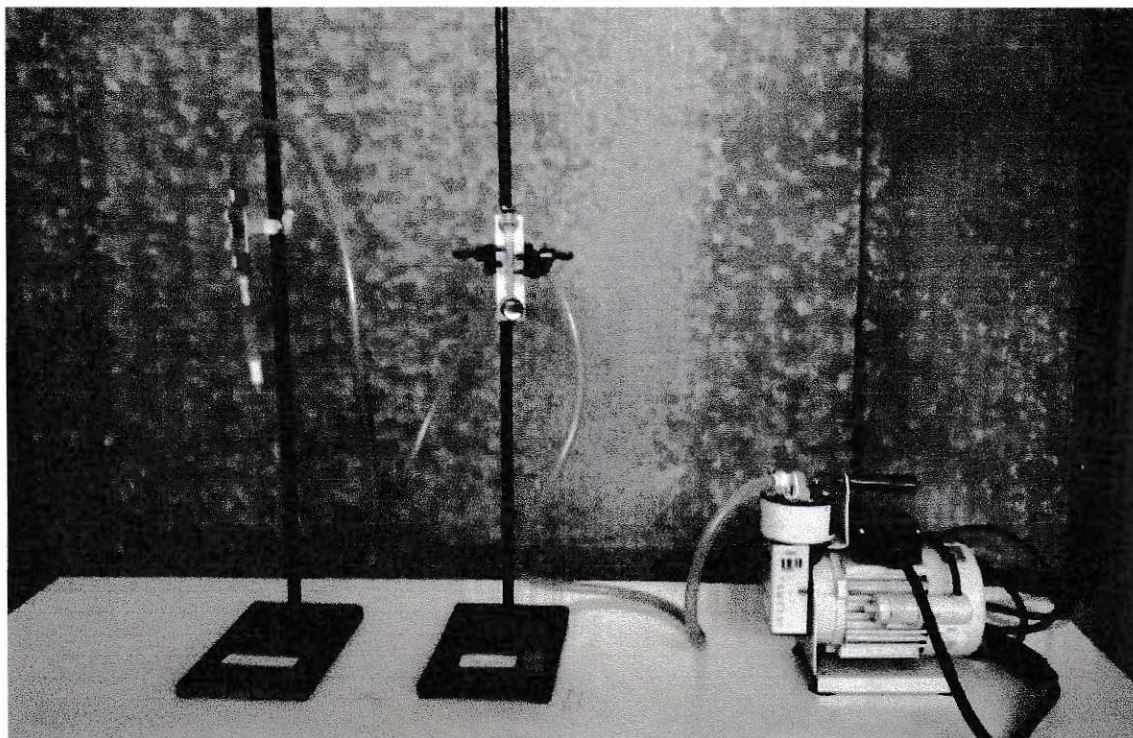
Los cartuchos se ambientan con 10 mL de diclorometano, y posteriormente se secan durante 5 minutos con nitrógeno gaseoso ultrapuro.

### 2.3.2 Muestreo

Los cartuchos acondicionados se incluyen en un tren de muestreo, que consiste en una bomba de vacío equipada con un medidor de flujo. El flujo de aspiración de aire es de 10L/min. En la figura 7 se observa el sistema de muestreo.

Los cartuchos con muestra se extraen con 2 mL de una solución al 1% de ácido acético en metanol mediante un sistema de vacío (manifold).

Se realizaron 2 tipos diferentes de muestreos: muestreo al aire libre y muestro de gases de escape. Adicionalmente, en algunos muestreos se utilizaron filtros de microfibra de vidrio para retener material particulado.



**Figura 7.** Dispositivos para el muestreo de aire.

### **2.3.3 Muestreo aire**

Consistió en aspirar aire por lapsos de 4 horas consecutivos durante 24 horas. El tren de muestreo se instaló a 3 metros del suelo y a una distancia de 0,5 metros de la pared.

#### **2.3.3.1 Lugar de muestreo**

El lugar corresponde a las afueras del Laboratorio de Cinética y Fotoquímica, correspondiente a la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile (Avenida Libertador Bernardo O'Higgins n° 3363, Estación Central), aproximadamente en las coordenadas 33°26'58" S, 70°40'52" O. Este lugar corresponde a una zona céntrica de Santiago con un flujo vehicular medio. En la figura 8 se muestra el lugar en donde se realizaron los muestreos.



**Figura 8.** Lugar de muestreo. Facultad de Química y Biología, Usach.

### **2.3.3.2 Calendario de muestreo**

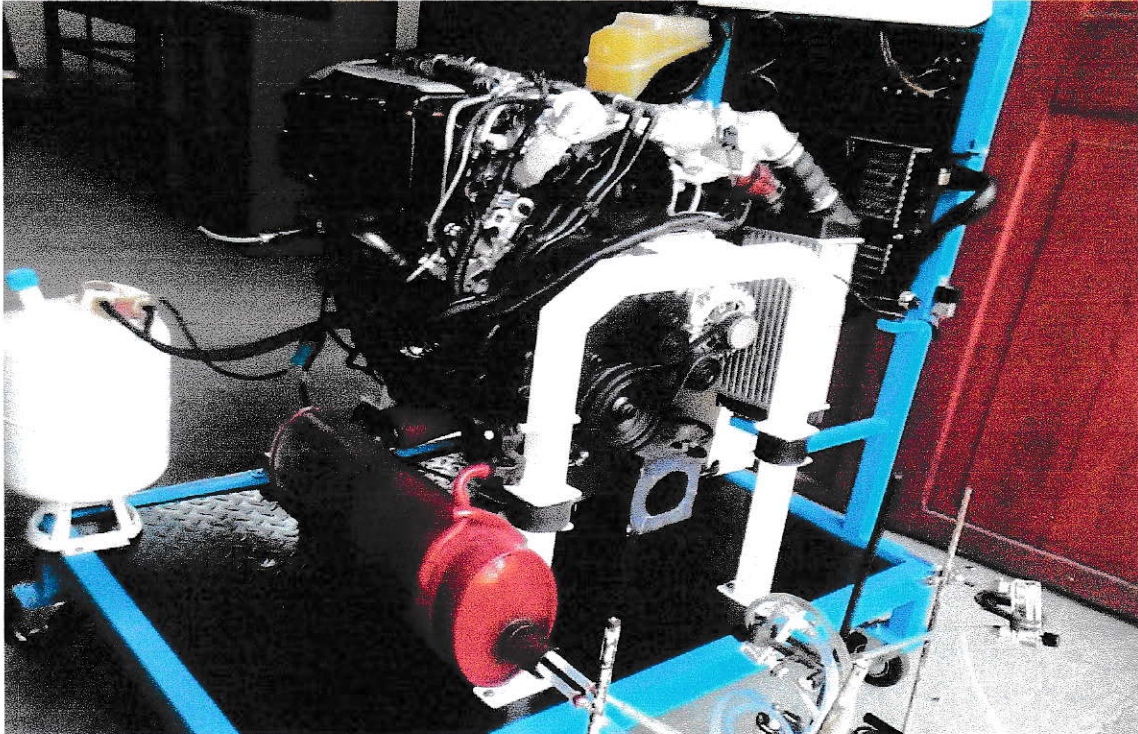
Los muestreos fueron realizados en los meses de junio, julio y agosto del 2013, que corresponden a periodos con condiciones de ventilación desde regular y mala.

### **2.3.3.3 Monitoreo de CO**

Paralelamente al muestreo de fenoles se monitoreó monóxido de carbono. Los datos fueron registrados mediante el software OmniLog® y un datalogger para finalmente ser guardados para su posterior análisis en un computador.

### 2.3.4 Muestreo tubo de escape

Este muestreo consistió en colocar el cartucho del tren de muestreo dentro del tubo de escape del motor, como se observa en la Fig. 9.



**Figura 9.** Motor a Diésel utilizado para realizar muestreos.

Este muestreo consistió en medir las emisiones a la salida de un tubo de escape en tiempos cortos (entre 10 y 30 minutos). En la tabla 3 se muestran las características principales del motor a gasolina.

**Tabla 3. Características principales del motor a gasolina.**

Motor	Toyota
Modelo	Yaris
Año	2011
Octanaje recomendado	95 superior

En la tabla 4 se muestran las características principales del motor a Diésel utilizado.

**Tabla 4. Características principales del motor a Diésel.**

Motor	Citroën
Modelo	Berlingo 1.6 HDI
Año	2012
Ralentí	850±50

## **2.4 Análisis químico**

La técnica analítica utilizada fue cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de arreglo de diodo. Las condiciones de trabajo del HPLC fueron las siguientes: La elución isocrática, la columna Kromasil RP C18, la fase móvil corresponde a un 55% de fase A y un 45% de fase B -donde A corresponde a un 90% de buffer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y un 10% de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , mientras que la fase B corresponde a un 75% de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y un 25% de buffer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - el flujo utilizado es de un 1mL/min. (Belloli y col., 1999). Se escogieron estas condiciones de operación, debido a que son



resultados de una serie de optimizaciones realizada por estudios previos en el Laboratorio de Cinética y Fotoquímica de la USACH.

## 2.5 Identificación y cuantificación de fenoles y nitrofenoles

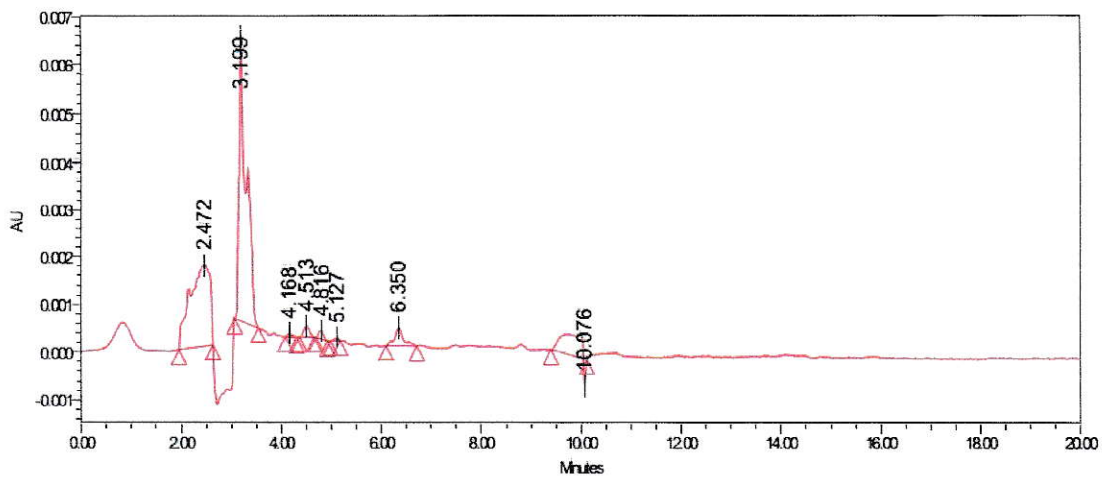
Para la identificación de los compuestos mediante HPLC, se utilizaron soluciones patrones de 1% ácido acético en metanol. Estas soluciones patrones corresponden a soluciones diluidas ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M aprox.). La tabla 5 muestra el tiempo de retención y espectro UV-Vis de cada sistema analizado.

**Tabla 5. Espectros de absorción UV-Vis para los fenoles y nitrofenoles estudiados.**

Compuesto	Máx Absorbancia	t <sub>R</sub> (min)	Espectro (UV-Vis)
Fenol	270	6,45	
2-NF	209,8-275,9 -348,7	13,37	
4-NF	227,4-315,2	7,70	

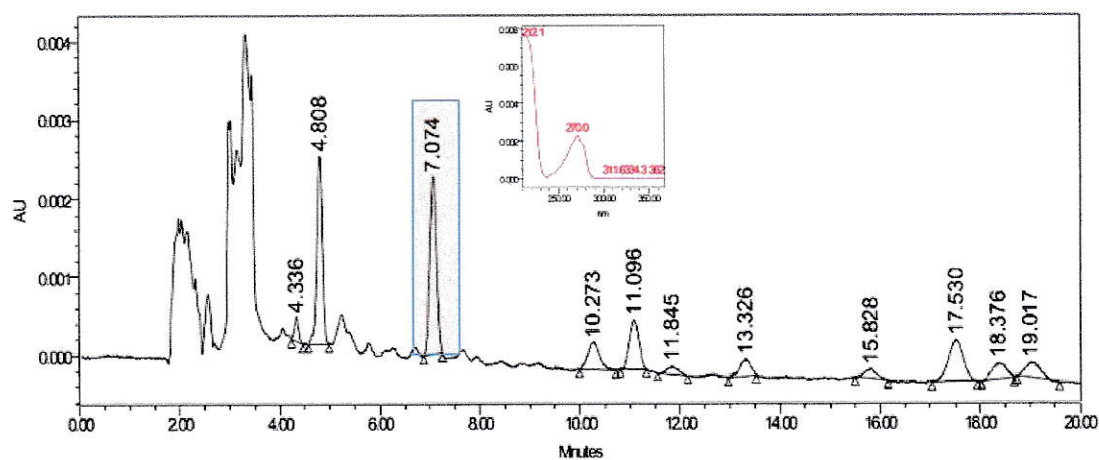
Se realizó un cromatograma blanco analítico para por detectar posibles interferencias.

Este cromatograma se observa en la figura 10.



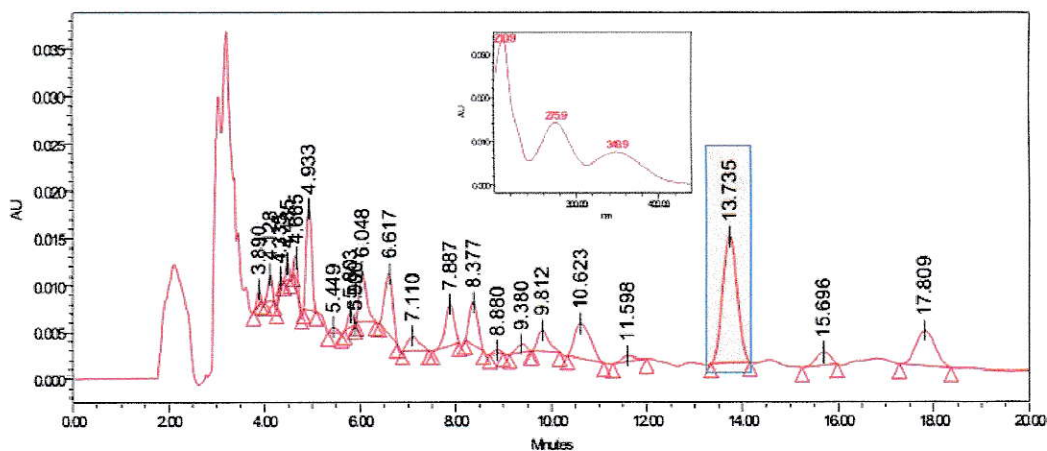
**Figura 10.** Cromatograma del blanco Analítico a 270 nm.

En la figura 11 se muestra un cromatograma donde se aprecia (remarcado en un recuadro rojo) un pico de absorción correspondiente al fenol, obtenido a 270 nm, con su respectivo espectro de absorción.



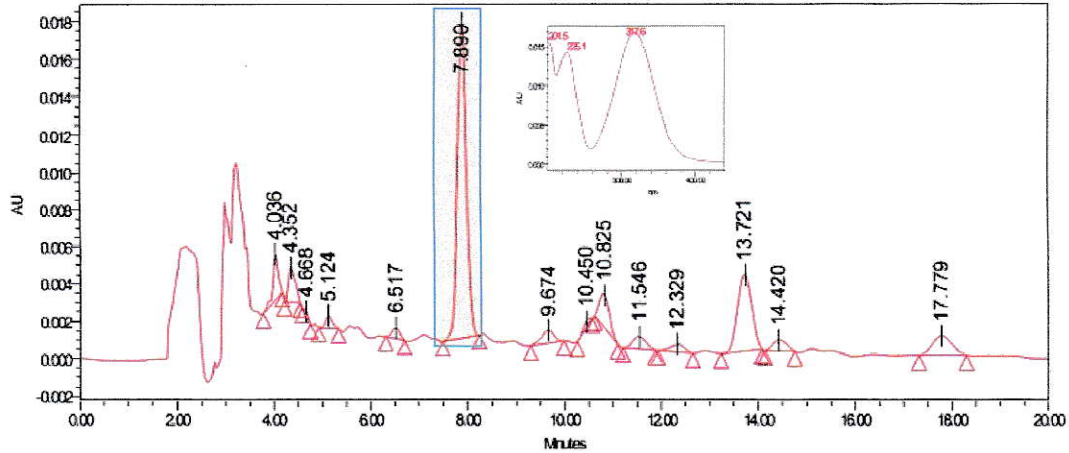
**Figura 11.** Cromatograma a  $\lambda = 270$  nm obtenido el 5 de junio del 2013 correspondiente a un muestreo de 10 min realizado en muestreo de un motor a gasolina. A un  $t_R$  de 7,074 min se observa el pico de absorción correspondiente al fenol (recuadro rojo), con su respectivo espectro.

En la figura 12 se muestra un cromatograma donde se observa (remarcado en un recuadro rojo) un pico de absorción correspondiente al 2-NF, obtenido a 270 nm, con su respectivo espectro de absorción.



**Figura 12.** Cromatograma a  $\lambda = 270$  nm obtenido el 26 de septiembre del 2013 correspondiente a un muestreo de 10 min realizado en muestreo de un motor a Diésel. A un  $t_R$  de 13,735 min se observa el pico de absorción correspondiente al 2-NF (recuadro rojo), con su respectivo espectro.

En la figura 13 se muestra un cromatograma donde se observa (remarcado en un recuadro rojo) un pico de absorción correspondiente al 4-NF, obtenido a 316 nm, con su respectivo espectro de absorción.



**Figura 13.** Cromatograma a  $\lambda = 316$  nm obtenido el 26 de septiembre del 2013 correspondiente a un muestreo de 10 min realizado en muestreo de un motor a Diésel. A un  $t_R$  de 7,890 min se observa el pico de absorción correspondiente al 4-NF (recuadro rojo), con su respectivo espectro.

Como se observa en el blanco analítico (Fig. 10), se detectaron interferencias, pero estas tienen tiempos de retención diferentes a los de los compuestos de interés.

Como se observan en las figuras 11, 12 y 13 los cromatogramas muestran numerosos picos de absorción no relacionados con los compuestos fenólicos de interés. Estos picos de absorción corresponden principalmente a compuestos orgánicos sin identificar.

La cuantificación de los compuestos ya identificados se hizo mediante curvas de calibración. Posteriormente mediante tratamiento de datos se obtiene la concentración en aire, del compuesto en  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Se muestra un ejemplo del cálculo de concentración en el aire.

Curva de calibración: Área =  $1,82\text{E}9$  [Fenol] M - 380,31 (obtenida de la Figura 22, anexo 1)

Área fenol 22 de mayo (directo 30 min): 78979

Concentración Fenol: 4,37E-05 M

$$4,37E-05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 94,11 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,11E-03 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\frac{4,11E-03 \text{ g}}{1000 \text{ mL}} = \frac{x}{2 \text{ mL (vol extracción)}} \quad x = 8,23E-06 \text{ g}$$

En el flujómetro se obtuvo un flujo de 10000 mL/min, y como se muestreó por 30 minutos. La relación es la siguiente:

$$\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ min}} = \frac{x}{30 \text{ min}} \quad x = 300 \text{ L}$$

$$\frac{8,23E-06 \text{ g}}{300 \text{ L}} = 2,74E-08 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 1E09 = 27400 \frac{\text{ng}}{\text{m}^3}$$

## 2.6 Validación instrumental

El límite de detección, recuperabilidad y reproducibilidad del método fueron determinados previamente por el Laboratorio de Cinética y Fotoquímica de la USACH (Rubio y col, 2012). En la tabla 6 se presentan los valores obtenidos en ese estudio.

**Tabla 6: Limite de detección (ng/mL) y error relativo (%) para fenol, 2-NF y 4-NF.**

Compuesto	Límite de detección	Error relativo
Fenol	1,6	7
2-NF	1,9	3
4-NF	2,7	3

En ese mismo estudio (Rubio y col, 2012) se estimó la recuperabilidad de los cartuchos después del procedimiento de extracción en fase sólida empleando soluciones estándar, los valores obtenidos se encuentran en el rango entre 75% y 105%. Estos valores son similares a los reportados en estudios previos empleando procedimientos similares (Belloli y col, 1999).

### III. RESULTADOS

#### 3.1 Perfiles diarios de fenoles.

Se realizaron muestreos durante junio, julio y agosto del año 2013. Los resultados se muestran agrupados por mes.

##### 3.1.1 junio

En este mes se realizaron dos muestreos correspondientes al 12-13 y 19-20 de junio, respectivamente. Las condiciones de calidad de aire y condiciones climáticas se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7. Condiciones meteorológicas y de calidad de aire. Junio.**

Fecha	T máx. (°C)	T min (°C)	Calidad del aire	Cond. Ambiental
12/06/2013	22	2	Regular	Soleado
13/06/2013	22	2	Bueno/regular	Principalmente soleado
19/06/2013	12	-3	Bueno/regular	Nubosidad parcial
20/06/2013	14	-3	Bueno/regular	Nubosidad parcial

En la tabla 8 se muestran los valores promedios obtenidos para cada rango horario medido. Se observa que están presentes fenol, 2-NF y 4-NF.

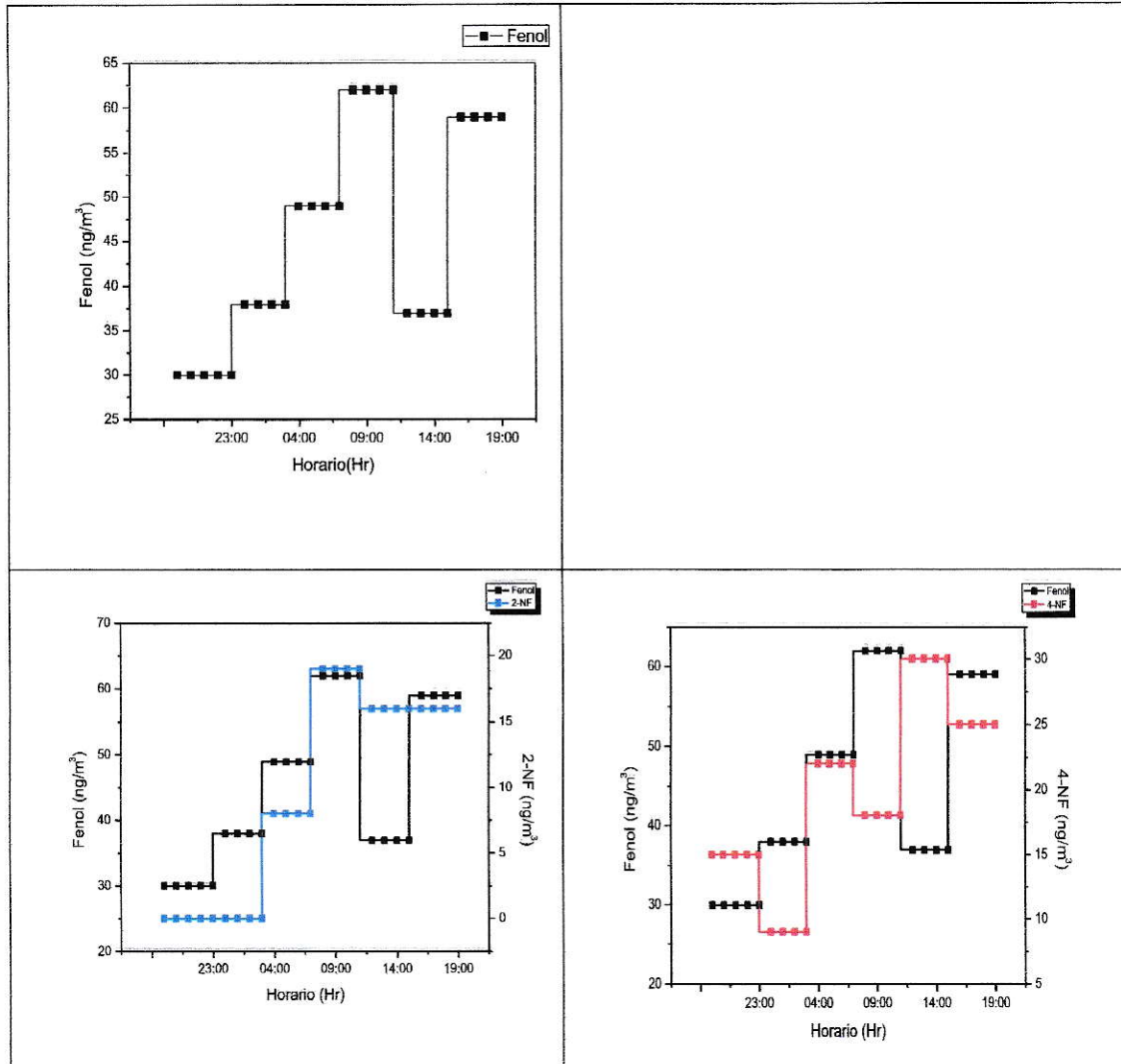


**Tabla 8. Concentraciones atmosféricas obtenidas de compuestos fenólicos para el mes de junio. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Horario	Fenol	$\sigma^1$	2-NF	$\sigma$	4-NF	$\sigma$
19:00-23:00	30	42	0	0	15	21
23:00-03:00	38	53	0	0	9	12
03:00-07:00	49	69	8	11	22	9
07:00-11:00	71	28	19	26	18	6
11:00-15:00	47	23	16	23	30	11
15:00-19:00	52	74	16	23	25	6

1: Desviación estándar

En la figura 14 se muestran los perfiles diarios promedios correspondientes al mes de junio.



**Figura 14.** Perfiles diarios correspondientes al mes de junio, por rangos de 4 horas. El fenol corresponde a la línea de color negro, el 2-NF a la línea de color azul y el 4-NF a la línea de color rojo, respectivamente. Las unidades de concentración corresponden a  $\text{ng/m}^3$ .

El fenol presenta su máximo de concentración en el rango de entre las 07:00-11:00 horas y entre las 15:00-19:00 horas, el 2-NF en el rango de 07:00-11:00 horas y el 4-NF entre las 11:00-15:00 horas

### 3.1.2 julio

En este mes se realizaron 5 muestreos. Las condiciones ambientales y la calidad del aire correspondiente a este mes se muestran en la tabla 9:

**Tabla 9. Condiciones meteorológicas y calidad del aire. Julio.**

Fecha	T máx. (°C)	T min (°C)	Calidad del aire	Cond. Ambientales
09/07/2013	15	3	Bueno/regular	Nubosidad parcial
10/07/2013	14	5	Bueno/regular	Nubosidad parcial
17/07/2013	21	2	Bueno/regular	Nublado
18/07/2013	15	2	Bueno/regular	Nublado
30/07/2013	13	3	Bueno	Nubosidad parcial
31/07/2013	16	2	Bueno/regular	Principalmente soleado

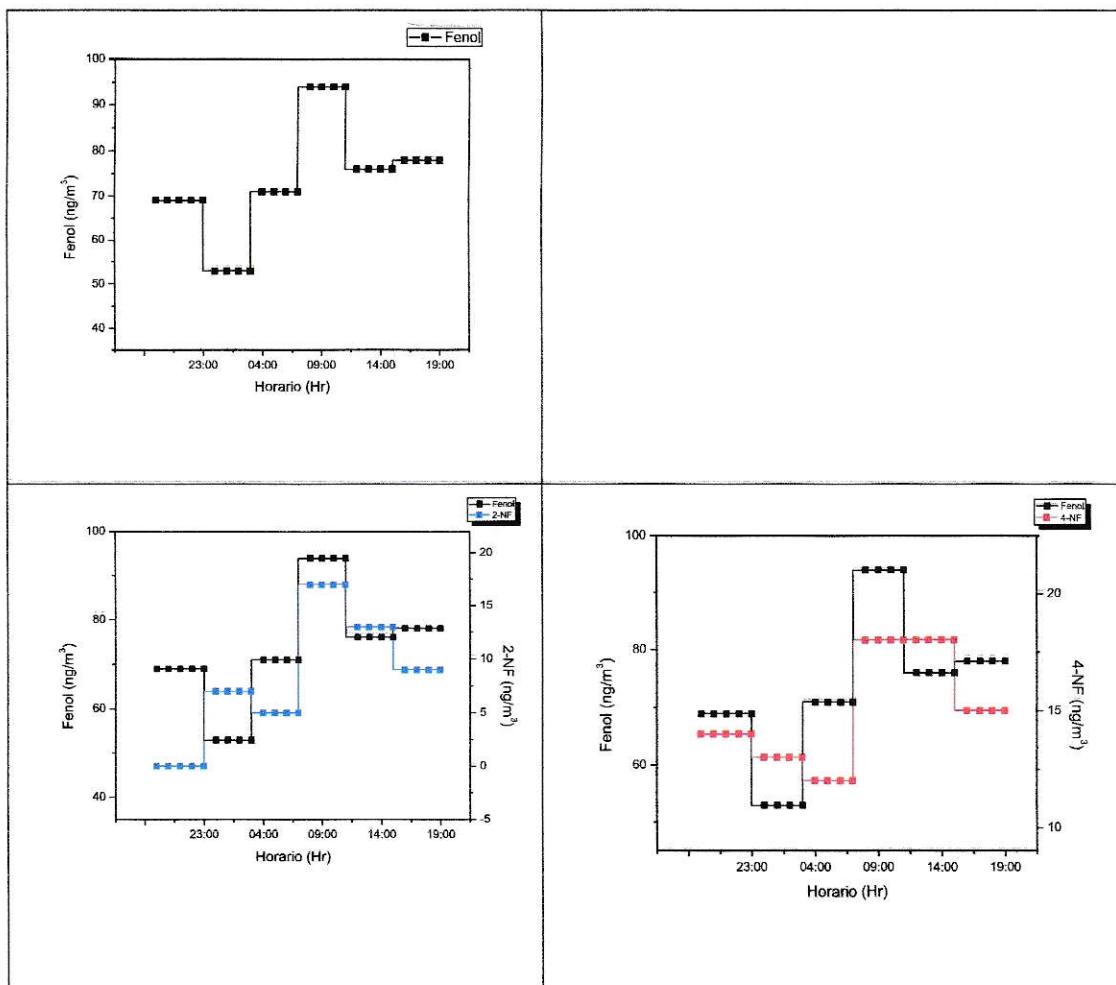
Como se observa en la tabla 9, en este mes las condiciones de calidad de aire fueron en general buenas, a excepción en los días 24 y el 25 de julio donde se declararon episodios de alerta ambiental. Los valores obtenidos esos días fueron descartados del promedio final. En la tabla 10 se muestran los valores obtenidos:

**Tabla 10. Concentraciones atmosféricas obtenidas de compuestos fenólicos para el mes de julio. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Horario	Fenol	$\sigma^1$	2-NF	$\sigma$	4-NF	$\sigma$
19:00-23:00	69	65	0	0	14	2
23:00-03:00	53	46	7	12	13	5
03:00-07:00	71	6	5	9	12	3
07:00-11:00	94	18	17	17	18	6
11:00-15:00	76	3	13	11	18	7
15:00-19:00	78	21	9	16	15	3

1: Desviación estándar

En este mes, al igual que en junio, el fenol fue el compuesto mayoritario, mientras que el 2-NF y el 4-NF fueron detectados en menores concentraciones. En la figura 15 se muestran los perfiles diarios promedios correspondientes al mes de julio.



**Figura 15.** Perfiles diarios correspondientes al mes de julio, por rangos de 4 horas. El fenol corresponde a la línea de color negro, el 2-NF a la línea de color azul y el 4-NF a la línea de color rojo, respectivamente. Las unidades de concentración corresponden a  $\text{ng/m}^3$ .

En el mes de julio el fenol obtuvo su máximo de concentración en el rango de entre las 07:00-11:00 horas, el 2-NF obtuvo su máximo en el rango de 07:00-11:00 horas y el 4-NF obtuvo su máximo de concentración entre las 07:00-15:00 horas.

### 3.1.3 agosto

En la tabla 11 se muestran las condiciones ambientales y de calidad del aire para los muestreos realizados en el mes de agosto.

**Tabla 11. Condiciones meteorológicas de calidad de aire para los días muestreados en agosto.**

Fecha	T máx. (°C)	T min (°C)	Calidad del aire	Cond. Ambientales
31/07/2013	16	2	Bueno/regular	Principalmente soleado
01/08/2013	15	3	Bueno/regular	Principalmente soleado
20/08/2013	18	5	Bueno/regular	Principalmente soleado
21/08/2013	19	6	Bueno/regular	Nubosidad parcial
22/08/2013	19	7	Bueno/regular	Principalmente soleado

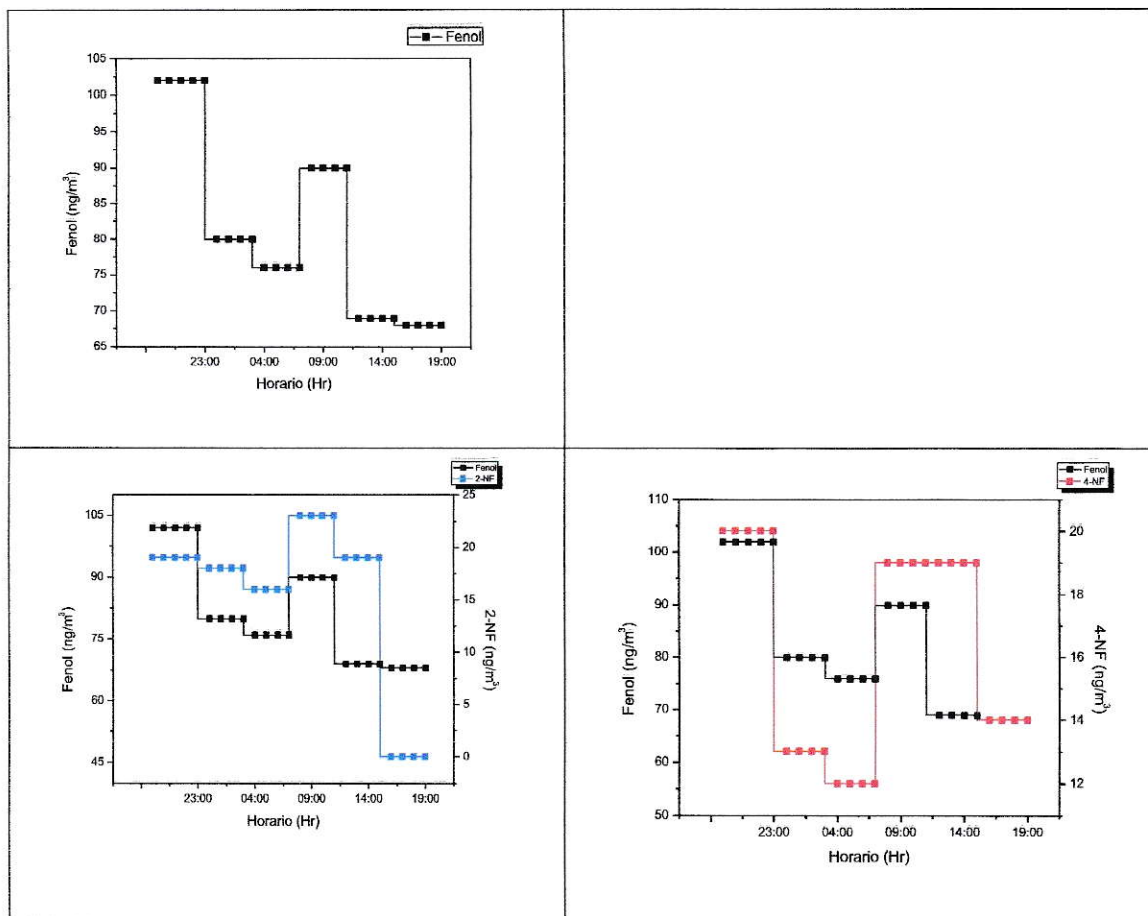
En la tabla 12 se muestran los valores obtenidos para el mes de agosto. Los resultados son similares a los obtenidos en los meses anteriores que muestran que el fenol es el compuesto mayoritario, mientras que el 2-NF y el 4-NF se encuentran en menor proporción.

**Tabla 12. Concentraciones atmosféricas obtenidas de compuestos fenólicos para el mes de agosto. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Horario	Fenol	$\sigma^1$	2-NF	$\sigma$	4-NF	$\sigma$
19:00-23:00	102	14	19	6	20	3
23:00-03:00	80	25	18	2	13	1
03:00-07:00	76	14	16	3	12	6
07:00-11:00	90	21	23	6	19	11
11:00-15:00	69	6	19	4	19	7
15:00-19:00	68	11	0	0	14	7

1: Desviación estándar

En la figura 16 se muestran los perfiles diarios promedios correspondientes al mes de agosto.



**Figura 16.** Perfiles diarios correspondientes al mes de agosto, por rangos de 4 horas. El fenol corresponde a la línea de color negro, el 2-NF a la línea de color azul y el 4-NF a la línea de color rojo, respectivamente. Las unidades de concentración corresponden a  $\text{ng/m}^3$ .

En el mes de agosto el fenol obtuvo su máximo de concentración en el rango de entre las 07:00-11:00 hora y entre las 19:00-23:00 hora, el 2-NF obtuvo su máximo en el rango de 07:00-11:00 hora y el 4-NF obtuvo su máximo de concentración entre las 19:00-23:00 horas y entre las 07:00-15:00 horas.

### 3.1.4 Perfiles diarios promedios

En la tabla 13 se muestran las concentraciones promedio diarias de los fenoles y nitrofenoles.

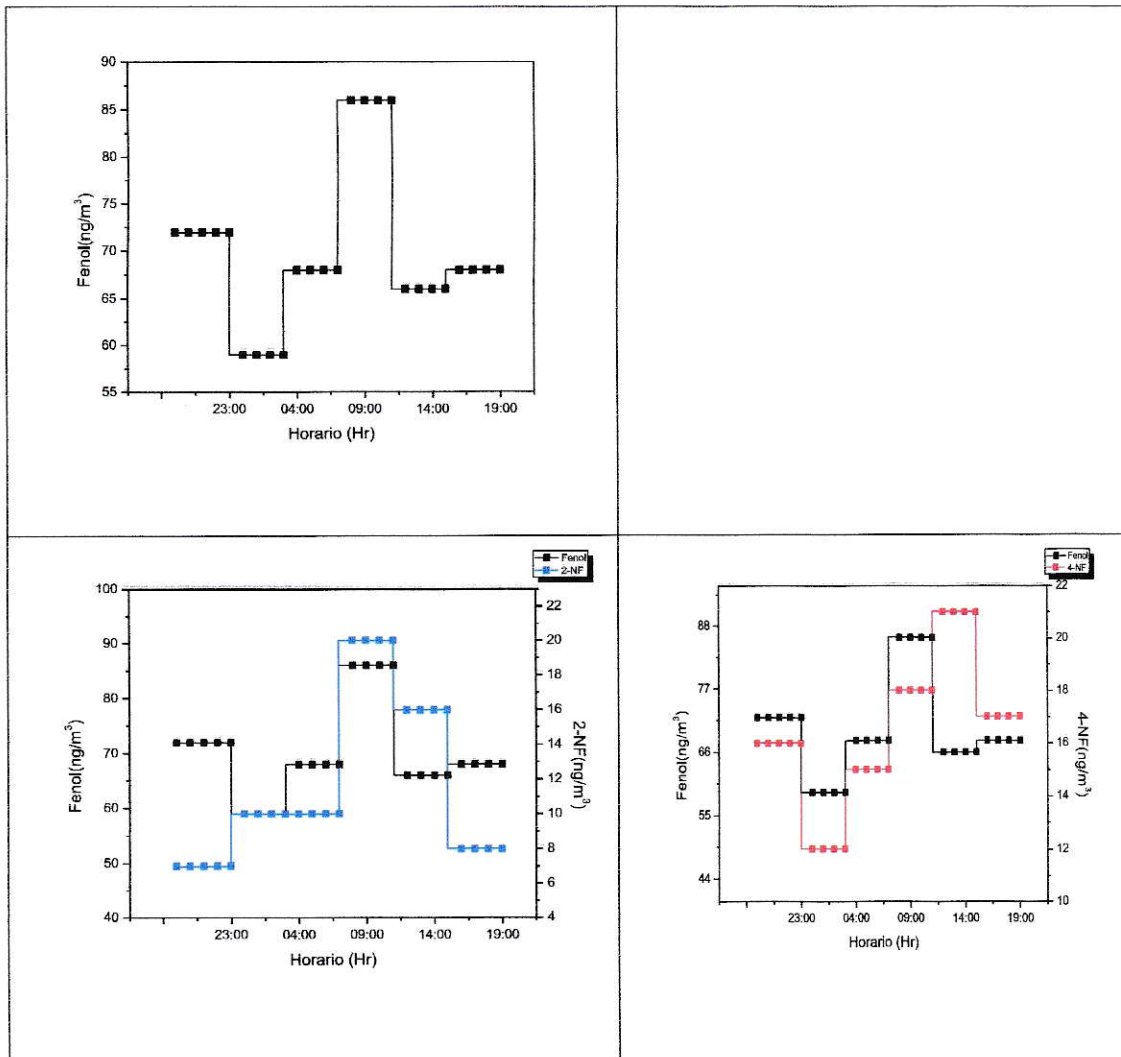
**Tabla 13. Concentraciones promedio diarias de fenoles y nitrofenoles. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Horario	Fenol	$\sigma^1$	2-NF	$\sigma$	4-NF	$\sigma$
19:00-23:00	72	49	7	10	16	9
23:00-03:00	59	39	10	10	12	6
03:00-07:00	68	30	10	8	15	6
07:00-11:00	86	21	20	14	18	7
11:00-15:00	66	16	16	11	21	8
15:00-19:00	68	32	8	14	17	7

1: Desviación estándar

En la figura 17 se muestran los perfiles diarios promedio correspondientes a los meses de junio, julio y agosto.





**Figura 17.** Perfiles diarios promedio, correspondientes al periodo junio-julio y agosto, por rangos horarios de 4 horas. El fenol corresponde a la línea de color negro, el 2-NF a la línea de color azul y el 4-NF a la línea de color rojo, respectivamente. Las unidades de concentración corresponden a  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Como se puede observar en la tabla 13 y la figura 16 el fenol está en mayor concentración entre las 19:00-23:00 horas y entre las 07:00-11:00 horas. El 2-NF muestra un máximo de concentración entre las 07:00-11:00 horas, y el 4-NF muestra un máximo horario entre las 11:00-14:00 horas.

### 3.2 Otros compuestos detectados.

Además de los fenoles y nitrofenoles detectados en el aire, fue posible de detectar otros compuestos, en un número menor de muestras. Los resultados se muestran en la tabla 14:

**Tabla 14. Compuestos detectados en menor medida, en los muestreos de aire. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Día	Horario	3-metilfenol	1,2-bencenodiol	3-metil-4-NF
12-06-2013	19:00-23:00	45	-	-
20-06-2013	07:00-11:00	-	50	-
20-06-2013	15:00-19:00	-	38	-
25-07-2013	11:00-15:00	-	-	32

Se destaca que por primera vez se pudo detectar 3-metilfenol y 1,2-bencenodiol (catecol) en el aire.

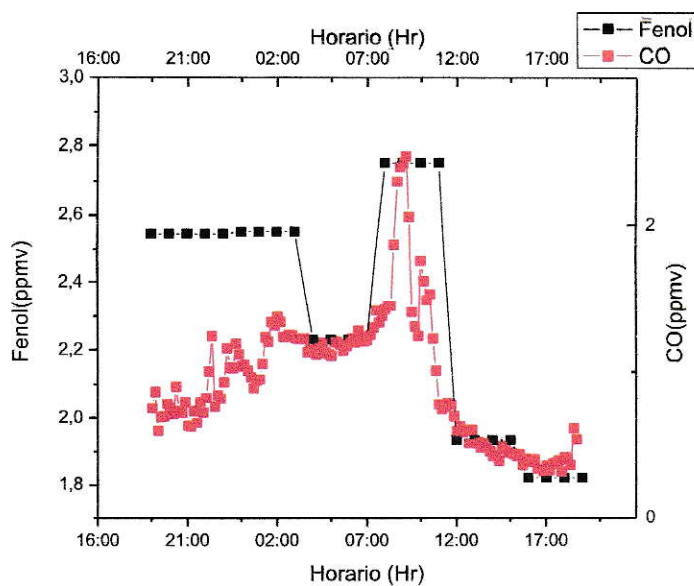
### 3.3 Correlación del perfil diario de CO con el perfil diario de fenol.

El CO es un contaminante primario emitido principalmente por fuentes móviles (combustión incompleta), y por lo tanto representa una caracterización de fuente primaria de la atmósfera muestreada. En esta correlación se utilizó el método matemático de regresión lineal. En la tabla 15 se muestran los coeficientes de correlación  $R^2$  obtenidos.

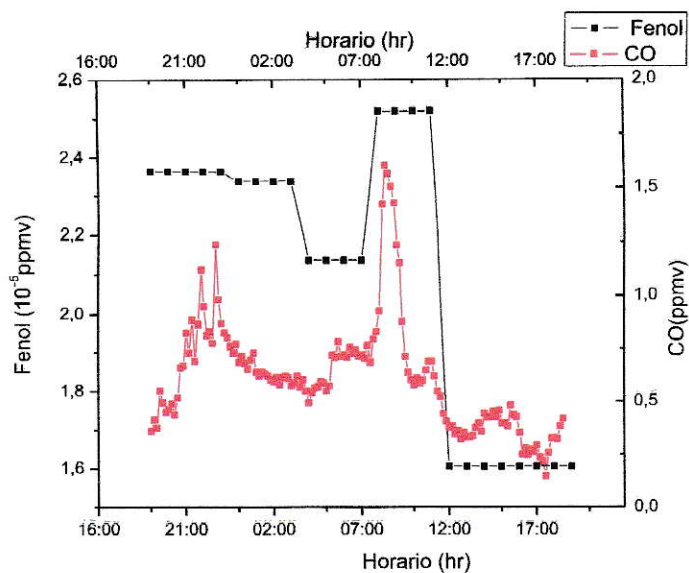
**Tabla 15. Correlación ( $R^2$ ) entre los perfiles diarios de CO y fenol.**

Fecha	$R^2$
09-10/07/2013	-0,03
17-18/07/2013	0,60
23-24/07/2013	0,55
24-25/07/2013	0,89
30-31/07/2013	0,07
31-01/08/2013	0,72
20-21/08/2013	-0,31
21-22/08/2013	0,98

Los resultados muestran en general una correlación positiva a excepción en 2 resultados, destacados en celdas celestes. A continuación en las figuras 18 y 19 se muestra la correlación entre el CO y el fenol.

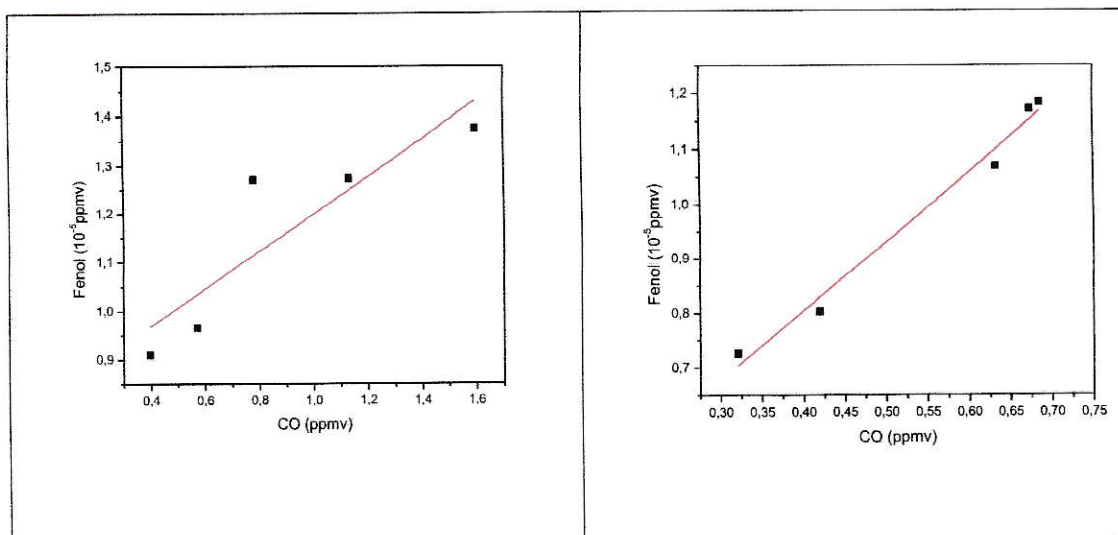


**Figura 18.** Perfil diario de CO y fenol, correspondientes al 31-01 de agosto del 2013. Fenol (negro) y el CO(rojo). Concentraciones en ppmv.



**Figura 19.** Perfil diario de CO y fenol, correspondientes al 21-22 de agosto del 2013. Fenol (negro) y el CO(rojo). Las concentraciones en ppmv.

En la figura 20 se puede observar la correlación lineal positiva entre las concentraciones de fenol y CO en el aire de Santiago. Cabe señalar que el 2-NF y el 4-NF no muestran correlación.



**Figura 20.** Correlación entre concentraciones de fenol y CO correspondientes al 31-01 de agosto (izquierda) y al 21-22 de agosto del 2013 (derecha). Las concentraciones están expresadas en ppmv ( $\mu\text{mol/mol}$ ). Los coeficientes de correlación fueron de  $R^2=0,72$  para el muestreo del 31-01 de agosto y  $R^2=0,98$  para el muestreo de 21-22 de agosto del 2013, respectivamente.

### 3.4 Muestreo Tubo de escape

#### 3.4.1 Tubo de escape Gasolina

Con este tipo motor se hicieron dos muestreos: el muestreo correspondiente al 22 de mayo y al 5 de junio. En el muestreo del 5 de junio se hicieron simultáneamente muestreos con cartuchos sin filtros (sf) y con filtros (cf).

Después del análisis químico se identificó fenol y 3-metilfenol. En la tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para el muestreo del 22 de mayo.

**Tabla 16. Valores de concentración de fenol y 3-metil fenol en gases de escape motor a gasolina. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

N° de muestreo	Fenol	3-metilfenol
1	27405	4081
2	26394	8233

En el muestreo del 5 de junio, se logró identificar fenol, 3-metilfenol y 1,2-bencenodiol.

En la tabla 17 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 17. Valores de concentraciones de Fenol, 3-metilfenol y 1,2-bencenodiol en gases de escape de un motor a gasolina. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

	Muestra	Fenol	3-metilfenol	1,2-bencenodiol
Medición	sf <sup>1</sup>	18344	3468	1440
	cf <sup>2</sup>	18787	2666	-

1: Muestras sin filtro

2: Muestras con filtro

### 3.4.2 Tubo de escape Diésel

Se realizaron dos muestreos, uno correspondiente al 26 de septiembre (10 min) y al 14 de octubre (15 min). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

El muestreo correspondiente al 26 de septiembre correspondió a 5 mediciones de 10 min. En esta medición se detectó 2-NF y 4-NF (ver tabla 18).

**Tabla 18. Valores de concentraciones de 2-NF y 4-NF en gases de escape de un motor a Diésel. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Muestra	2-NF	4-NF
1	99142	58159
2	92591	52621
3	87870	66042
4	55543	43956
5	59012	49828

Las mediciones desde tubos de escape de motores a Diésel mostraron la presencia de material particulado en el dispositivo de medición (Hollín). Debido a esto se realizaron muestreos colocando un filtro de fibra de vidrio para capturar al material particulado fino, el día 14 de octubre. Las 3 mediciones fueron de 15 min, dos filtros. En este muestreo no se detectó fenol, solo detectamos 2-NF y 4-NF (ver tabla 19).

**Tabla 19. Valores de 2-NF y 4-NF de escape de un motor a Diésel con y sin filtro para material particulado. Valores en ng/m<sup>3</sup>.**

Muestra	2-NF	4-NF
sf <sup>1</sup>	65691	67459
cf <sup>2</sup>	50359	27616
cf	53012	25025

1: Muestreos sin filtro  
2: Muestreos con filtro



### 3.5 Comparación entre el fenol detectado en el tubo de escape con el fenol detectado en el aire

En la tabla 20 se muestra una comparación entre la concentración promedio de fenol detectada en el tubo de escape a gasolina con la concentración promedio de fenol detectada en el aire.

**Tabla 20: Comparación de concentraciones de fenol presente aire y gases de escape. Valores de concentraciones en ng/m<sup>3</sup>.**

gases escape gasolina			Aire			Razón Escapes/Aire
min	máx	X <sup>1</sup>	min	máx	X	
18344	27406	22733	0	102	70	325

1: Promedio aritmético

Como se observa en la tabla anterior el fenol detectado a la salida del tubo de escape fue 270 veces mayor.

### 3.6 Muestreo con filtros

Los muestreos con filtros consistieron en colocar filtros (diámetro de poro 0,7 µm) al final del cartucho. Se hicieron dos mediciones con esta modalidad. El muestreo antes mencionado de 5 de junio y un muestreo en el aire correspondiente al 12 de junio. También se hicieron muestreos con filtro en las mediciones con Diésel. Se observa que tanto el 2-NF como el 4-NF también están asociados al material particulado.

En la tabla 21 se muestran la razón entre los valores de fenol obtenido con filtro y el fenol obtenido sin filtro.

**Tabla 21: Razón entre los valores de fenol obtenidos en las muestras con filtros (c/f) y muestras sin filtro (s/f). Valores de concentraciones en ng/m<sup>3</sup>.**

	Fenol cf	Fenol sf	Fenol cf/Fenol sf
1	18344	18787	1,03
2 <sup>1</sup>	59	67	1,14

1: Muestreo aire Usach 19:00-23:00 13 de junio 2013

Como se observa en la tabla 20 la razón entre el fenol detectado utilizando cartuchos con filtros y el fenol detectado utilizando cartuchos sin filtros fue cercana a 1, esto significa que el fenol determinado en el aire de Santiago se encuentra principalmente.

#### IV. DISCUSIÓN

En los muestreos de aire tomados en el Campus USACH, ubicado a 100 m de calle Alameda y 80 m de Av. Matucana, ambas vías con circulación de locomoción colectiva y automóviles que recibe aportes de la calle General Velásquez vía con alta circulación de buses, se detectó fenol, 2-NF y 4-NF. Estos compuestos llegan al Campus por efecto de la dispersión desde la fuente emisora, ya que no hay industrias con emisiones importantes en los alrededores.

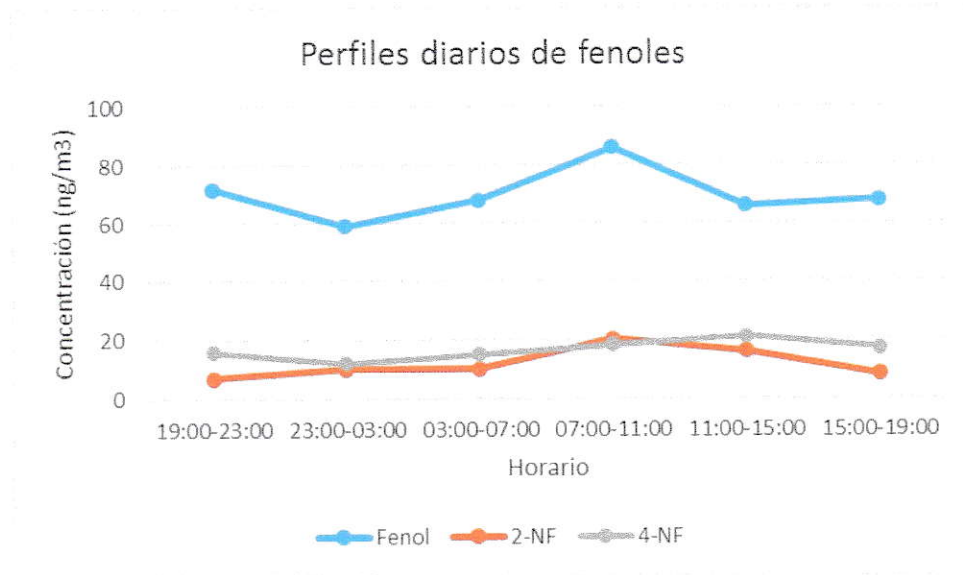
Los perfiles diarios de concentración en función de la hora del día de gases atmosféricos entregan información relevante en cuanto al origen de estos compuestos.

Particularmente en una zona del centro poniente de Santiago (Época invernal). El fenol obtiene su máximo de concentración entre las 07:00-11:00 horas y entre las 19:00-23:00 horas, esto coincide con el horario rush (07:00-11:00 horas y 19:00-23:00 horas) lo que lo asocia con un origen primario asociado a fuentes móviles de este compuesto.

El perfil del 2-NF no muestra resultados concluyentes en cuanto a un origen en particular, ya que éste no muestra una tendencia primaria o secundaria.

El 4-NF presenta un perfil que puede ser asociado a un origen secundario, ya que se observa un máximo de concentración entre las 11:00-15:00 horas (horario de mayor radiación solar), pero por otra parte también presenta altas concentraciones entre las 07:00-11:00 que se asocia principalmente a un origen primario, por lo que el 4-NF en la atmósfera tendría un origen, tanto primario como secundario.

En la figura 21 se presentan los perfiles de los fenoles, donde se puede observar el comportamiento durante el transcurso del día del fenol, 2-NF y 4-NF.



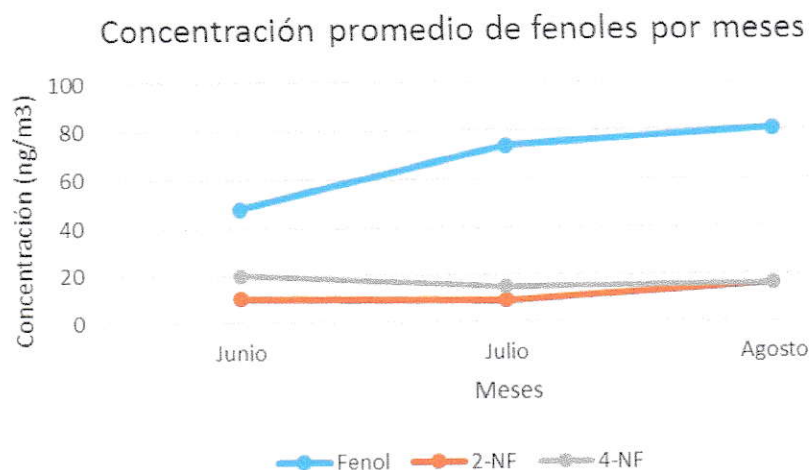
**Figura 21.** Perfiles diarios promedios de fenoles por rangos de 4 horas. La línea azul corresponde al fenol, la anaranjada al 2-NF la gris al el 4-NF. Las concentraciones están expresadas en  $\text{ng/m}^3$ .

Los días con calidad de aire buena-regular, se utilizaron para establecer los perfiles diarios, ya que son representativos, en cambio los días con alerta ambiental fueron descartados de los perfiles diarios. De acuerdo con los resultados expresados en la tabla 22 se observa que en los días con alerta ambiental se observa un aumento de las concentraciones para el fenol, 2-NF y el 4-NF. Para el fenol y el 2-NF este aumento es considerable. Por otro lado, también se observa que en los días con alerta ambiental, los máximos de concentración para el fenol y el 2-NF ocurren en el rango horario de 23:00-03:00. Este comportamiento se explica porque hay una mayor estabilidad en la atmósfera y a que en horas de la noche, la capa de mezcla atmosférica se encuentra en su nivel más bajo concentrando los contaminantes atmosféricos en un menor volumen.

**Tabla 22. Promedios diarios para días con calidad de aire buena-regular(B-R) y promedios diarios para días con episodios de alerta ambiental. Promedios de concentraciones en ng/m<sup>3</sup>.**

Horario	Fenol		2-NF		4-NF	
	B-R	Alerta	B-R	Alerta	B-R	Alerta
19:00-23:00	72	183	7	29	16	23
23:00-03:00	59	215	10	40	12	18
03:00-07:00	68	59	10	25	15	20
07:00-11:00	86	101	20	28	18	23
11:00-15:00	66	29	16	20	21	28
15:00-19:00	68	104	8	20	17	17
Promedio	70	115	12	27	17	21

En el mes de agosto, se detectaron las mayores concentraciones promedio para el fenol, y el 2-NF, en cambio para el 4-NF, correspondió al mes de junio. En la figura 22 se presentan las concentraciones de fenoles promedio por mes. Las diferencias observadas deberían corresponder a diferencias en el flujo vehicular y al LD de la técnica usada (ver tabla 6).



**Figura 22.** Promedios de fenoles por meses. La línea azul corresponde al fenol, la anaranjada al 2-NF la gris al el 4-NF. Las concentraciones están expresadas en  $\text{ng/m}^3$ .

Otro resultado que asocia a un origen primario asociado a las fuentes móviles del fenol, es la correlación entre los perfiles diarios de fenol y monóxido de carbono. En las mayorías de los casos la correlación fue positiva (ver tabla 23).

**Tabla 23.** Número de muestreos en los cuales el coeficiente de correlación entre los perfiles diarios de fenol y monóxido de carbono es positiva o negativa

	N° de muestreos
$R^2 > 0$	6
$R^2 < 0$	2
Total	8

Los resultados obtenidos en esta campaña de muestreo (junio, julio y agosto), son similares a los obtenidos en la campaña realizada el año 2012 (mayo, junio y julio) en el mismo lugar. En la tabla 24 se muestran los resultados de ambas campañas de medición.

**Tabla 24. Comparación entre campañas de muestreos 2012 y 2013. Valores expresados en ng/m<sup>3</sup>.**

	Fenol	2-NF	4-NF
2012 ( abril-mayo-junio)	52	16	16
2013 (junio-julio-agosto)	70	12	17
Edificio SDT USACH(2012)	262	19	17

Durante el año 2012, se realizaron muestreos en el Edificio SDT (Sociedad de Desarrollo Tecnológico) de la USACH (tabla 24), ubicado en una zona céntrica de Santiago, cercana a la calle. Este lugar el tránsito vehicular es alto y preferentemente de locomoción colectiva urbana, por lo que los valores para fenol son más altos que los medidos en una calle interior; lejos de la fuente móvil. La fuente en calle Alameda es de locomoción colectiva del Transantiago con motores a gasolina con tecnología EUROIV y taxis colectivos.

En la tabla 25 se incluyen resultados obtenidos en otras atmósferas urbanas.

**Tabla 25. Niveles de concentración de fenol 2-NF, 4-NF en otros lugares del mundo. Valores expresados en ng/m<sup>3</sup>.**

	Fenol	2-NF	4-NF
Santiago, Chile	70	12	17
Great Dun Fell, Inglaterra	14-71	0,8-6,4	1,2-35
Portland, Oregon; Estados Unidos	320	24	
Sitio urbano, Suiza	40	350	
Milán, Italia	400		300
Estrasburgo, Francia	10,4		
Roma			3,9

De la tabla se puede concluir que el fenol en general, es el compuesto mayoritario, a excepción de un sitio urbano de Suiza, donde el 2-NF fue el compuesto mayoritario. En términos generales, los niveles de fenol encontrados en el centro de Santiago

fueron bastantes menores a los encontrados en Milán y Portland; a Suiza, respecto al 2-NF y a Milán, respecto al 4-NF.

Los resultados obtenidos permiten confirmar el origen primario del fenol, 2-NF y el 4-NF en la atmósfera de Santiago centro poniente.

#### **4.1 Muestreos de gases de escape de motores**

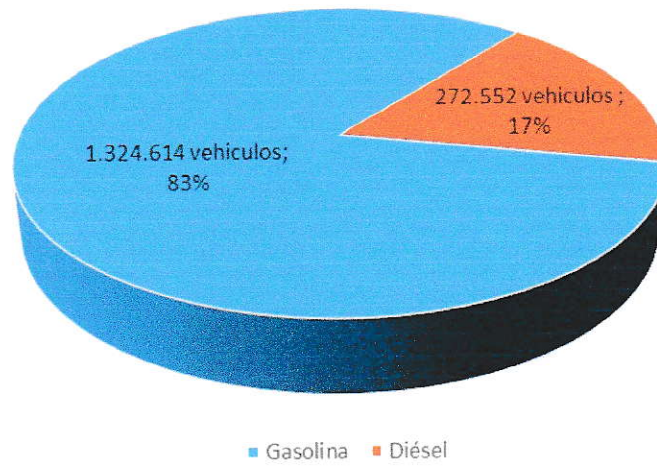
En los muestreos de gases de escape, el fenol fue detectado solamente en los muestreos realizados con un motor a gasolina, en cambio en Diésel, el fenol no fue detectado. Asimismo para el 2-NF y el 4-NF, fueron detectados en los muestreos utilizando un motor a Diésel, pero no fueron detectados utilizando un motor a gasolina.

Este resultado obtenido es muy interesante y realizado por primera vez a nivel de laboratorio e indicaría que el fenol es un contaminante primario emitido principalmente por fuentes móviles con motor a gasolina, mientras que el 2-NF y el 4-NF tendrían un componente de formación primaria debido a las fuentes móviles con motor a Diésel. Esto nos indica que el tipo de combustible utilizado determina el tipo de compuesto fenólico emitido. Este resultado está de acuerdo a lo publicado por Nojima y col, 1983. Este autor, en unos de los pocos trabajos publicados en ese tema, señala que en gasolina sólo hay 2-NF y en Diésel 2-NF y 4-NF.

En la Región Metropolitana, el parque automotriz, correspondiente al año 2012 está compuesto en un 83% de automóviles con motor a gasolina (1,3 millones de vehículos aproximadamente) y un 17% de automóviles con motor a Diésel (270 mil vehículos aproximadamente). En la figura 23 se presenta un gráfico donde se muestran estos valores.



Parque automotriz R.M. 2012



**Figura 23.** Parque automotriz de la Región Metropolitana (2012) por tipo de motor. La sección de color azul corresponde a vehículos con motor a gasolina y la de color anaranjado corresponde a vehículos con motor a Diésel.

En el área de muestreo correspondiente al sector poniente del centro de Santiago se ha determinado un flujo mixto, es decir locomoción colectiva con buses Transantiago y automóviles particulares en menor proporción (Rubio y col, 2010) que explicarían los resultados obtenidos. Es decir en esta zona de la región Metropolitana la circulación de vehículos motorizados utiliza Diésel y gasolina en igual proporción, validando los resultados obtenidos.

## V. CONCLUSIONES

- Las fuentes móviles cumplen un papel importante en las emisiones de este tipo de compuestos en la atmósfera, ya que las fuentes móviles en base a gasolina emiten fenol directamente a la atmósfera, mientras que las fuentes móviles a base en Diésel emiten 2-NF y 4-NF directamente a la atmósfera.
- El 2-NF y el 4-NF son emitidos desde los vehículos a través del material particulado, mientras que el fenol es emitido desde los vehículos en fase gas.
- En la zona centro poniente de Santiago de Chile, las emisiones de nitrofenoles y fenoles son de importancia y deben ser consideradas en los modelos fotoquímicos para la ciudad de Santiago.

## VI. BIBLIOGRAFIA

- Alber, M., Bohn, H.B., Brodesser, J., Feltes, J., Leysen, K. y Scholer, H.F. 1989. Determination of nitrophenols in rain and snow. *Anal. Chem.* 334:540–545.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J. y Carter, W.P.L. 1989. Formation of ring-retaining products from the OH radical initiated reactions of benzene and toluene. *Int. J. Chem. Kinet.* 21: 801-827.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M. y Arey, J. 1992 .Reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals with phenol, cresols, and 2- nitrophenol at 296 K+/-2 K. *Environ. Sci. Technol.* 26:1397–1403.
- Bejan I., Abd El Aal Y., Barnes, I., Benter, T., Bhon, B., Wiesen, P. y Kleffmann., J. 2005. The photolysis of ortho-notrophenols: a new gas-phase source of HONO. *Physical Chemistry Chemical physics.* 8: 2028-2035.
- Belloli, R., Barletta, B., Bolzacchini, E., Meinardi, S., Orlandi, M. y Rindoni, B. 1999. Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 846, 277–281.
- Blank, L.W. 1985. A new type of forest decline in Germany. *Nature* 314:311–314.
- Bolzacchini, E., Perrone, M.G., Gianelle, V., Rindone, B., Avella, F., Faedo, D., Ierardi, P., Astorga, C. y Hjorth, J. 2004. Nitrophenols in Milan atmosphere and urban particulated. En: *Proceedings of the Eighth Symposium of the Environmental Chemistry Division, Italian Chemical Society. Siena, 8–11 June 2004.*
- Bull, Alberto. 2003. Congestión de Tránsito: El Problema y como Enfrentarlo. pp 39-40. Comisión Económica para América Latina y el Caribe, Santiago, Chile
- Calabrese, E.J. y Kenyon, E.M. 1991. *Air Toxics and Risk Assessment. En Part II: Chemical- specific assessment.* pp483-488. Lewis Publishers, Chelsea..
- Elshorbany Y.F , Kleffmann J. , Kurtenbach R., Rubio M., Lissi E., Villena G., Gramsch E. , Rickard A.R. , Pilling M.J. y Wiesen P. 2009. Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment.* 43: 6398-6407.
- Geissler, A. y Scholer, H.F. 1994. Gas chromatographic determination of phenol, methylphenols and nitroquinones in water. *Water Res.* 28:2047–2053.
- Grosjean, D., 1991. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *Sci. Total Environ.* 100:367–414.



- Harrison M., Barra S., Borghesi D., Arsene C. y Olariu R. J. 2005. Nitrated phenols in the atmosphere: a review. *Atmospheric Environment* 39: 231 - 248.
- Hooman S. y Wright J.S. 2008. Understanding the Toxicity of Phenols: Using Quantitative Structure -Activity Relationship and Enthalpy Changes To discriminate between possible Mechanisms. *Chem Res. Tox.* 21: 1197-1204.
- Kwok, E. S. C. y Atkinson, R. 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-activity relationship - an update. *Atmos. Environ.* 29: 1685-1695.
- Lesh, S.A. y R.C. Mead. 1985. Sources screening for phenol. Prepared by Radian Corporation for U.S. "Environmental Protection Agency, Research Triangle Park", N.C, Contract No. 68-02-3889.
- Luettker, J., Levsen, K., Acker, K., Wieprecht, W. y Moeller, D., 1999. Phenols and nitrated phenols in clouds at mount Brocken. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 74:69-89.
- Morales, R. 2006. Introducción a la contaminación atmosférica urbana: ciudad de Santiago. *En Morales R. (Ed). Contaminación atmosférica urbana: Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago.* Editorial universitaria. Santiago.
- Natangelo, M., Mangiapan, S., Bagnati, R., Benfenati, E. y Fanelli, R. 1999. Increased concentrations of nitrophenols in leaves from a damaged forestall site. *Chemosphere.* 38:1495-1503.
- Nojima, K., Fukaya, K., Fukui, S., y Kanno, S. 1975. The formation of nitrophenols and nitrobenzene by the photochemical reaction of benzene in the presence of nitrogen monoxide, *Chemosphere.* 2: 77-82.
- Nojima, K., Kawaguchi, A., Ohya, T., Kanno, S. y Hirobe, M. 1983. Studies on photochemical reaction of air pollutants. 10. Identification of nitrophenols in suspended particulates. *Chem. Pharm. Bull.* 31:1047-1051.
- Richartz, H., Rheischl, A., Trautner, F. y Hutzinger, O. 1990. Nitrated phenols in fog. *Atmos. Environ.* 24:3067-3071.
- Rogozen, M.B., Rich, H.E., Gutman, M.A. y Grosjean, D. 1987. Evaluation of potential toxic air contaminants, Phase 1. Final report Dec. 23, Contract A4-131-132. State of California Air Resources Board, Sacramento, CA.
- Rubio M., Fuenzalida I, Salinas E., Lissi E., Kurtenbach R. y Wiesen, P. 2010. Carbon monoxide and carbon dioxide concentrations in Santiago de Chile associated with traffic emissions. *Environmental Monitoring and Assessment.* 162:209-217.

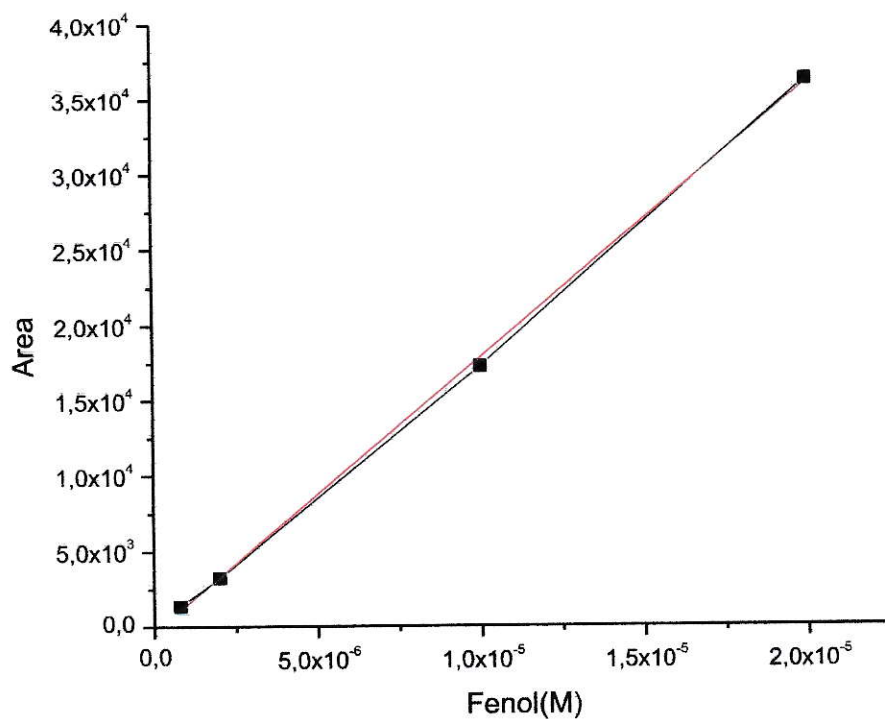
- Rubio M., Lissi E., Natalia Herrera, Viviana Pérez, Natalia Fuentes. 2012 Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile. *Chemosphere*. 86: 1035-1039.
- Sabljic, A., Guesten, H., Schoenherr, J., Riederer, M. 1990. Modelling plant uptake of airborne organic Chemicals. 1. Plant cuticule/water partitioning and molecular connectivity. *Environ. Sci. Technol.* 24:1321–1326.
- Shea, P.J., Weber, J.B., Overcash, M.R. 1983. Biological activities of 2,4-dinitrophenol in plant-soil systems. *Residue Rev.* 87:1–41.
- Schoenherr, J., Riederer, M. 1988. Desorption of chemicals from plant cuticles: evidence for asymmetry. *Arch. Environ. Con. Toxicol.* 17: 13–19.
- Tremp, J., Mattrel, P., Fingler, S., Giger, W. 1993. Phenol and nitrophenols as tropospheric pollutants: emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere. *Water Air Soil Pollut.* 68:113–123.
- Volkamer, R., K. Wirtz, K.H. Becker, B. Klotz, U. Platt, J. Uecker. 2001. The Phenol Yield from the OH-Radical Initiated Oxidations of Benzene. En: Barnes, I., and K. Brokmann, (ed.). pp. 278-285. EUPHORE Report 1998-1999, Bergische Universität Wuppertal, Physikalische Chemie, FB9, Alemania.

## **VII. ANEXOS**

## ANEXO I

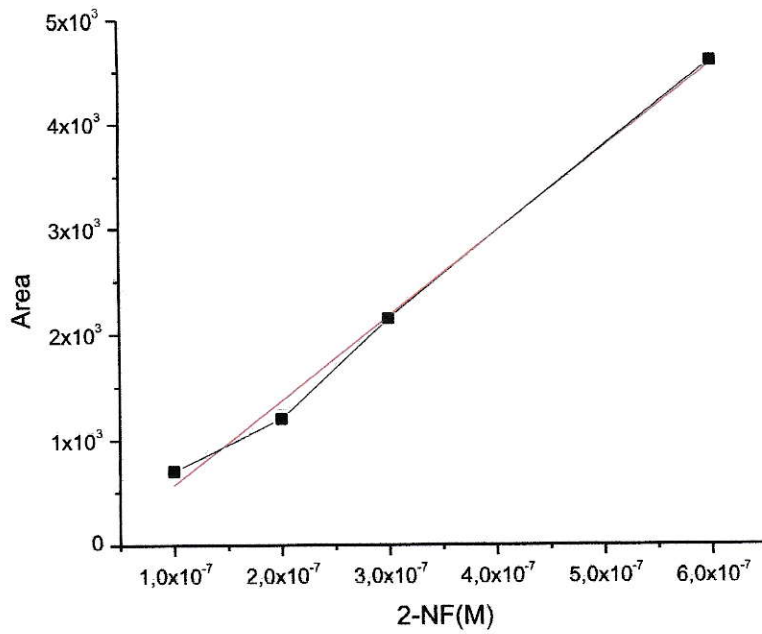
### Curvas de calibración de soluciones patrones de fenoles y nitrofenoles

#### Fenol



**Figura 24.** Curva de calibración correspondiente al fenol. La recta de calibración es  $\text{Área} = 1,82 \times 10^9 [\text{Fenol}] \text{ M} - 380,31$  con un  $R^2 = 0,999$ .

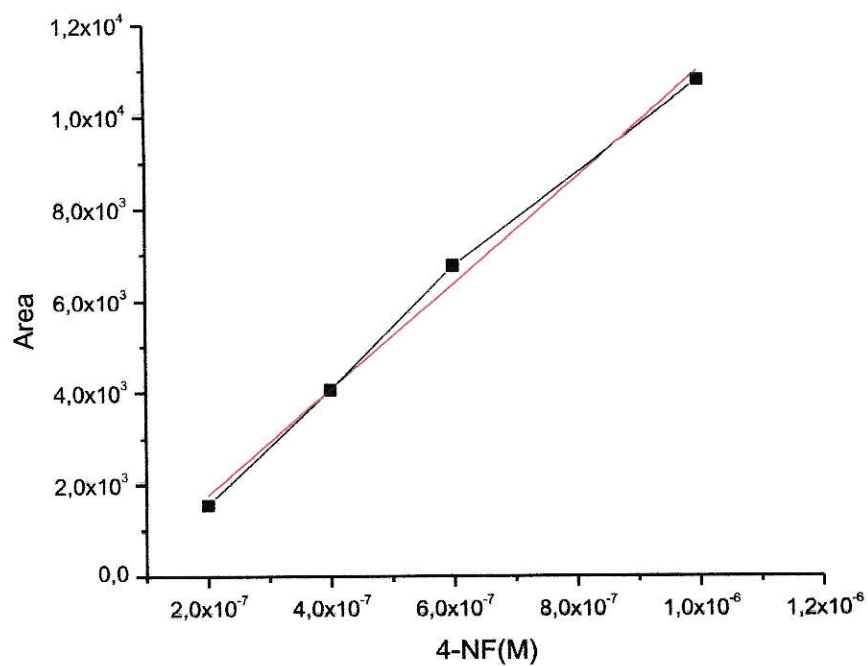
## 2-NF



**Figura 25.** Curva de calibración correspondiente al 2-NF. La recta de calibración es  $\text{Área} = 8,00 \text{E}9 [2\text{-NF}] \text{ M} - 236,32$  con un  $R^2 = 0,992$ .

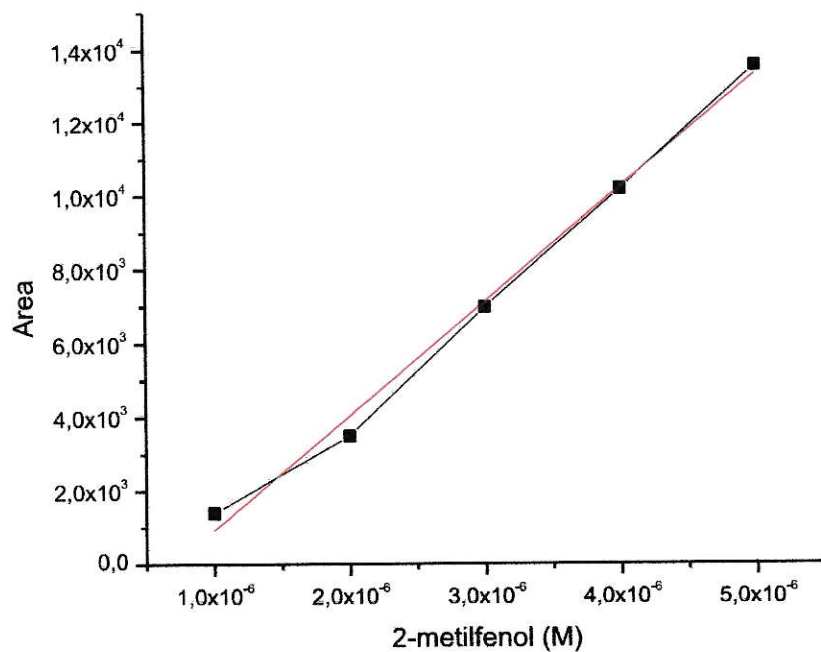


## 4-NF



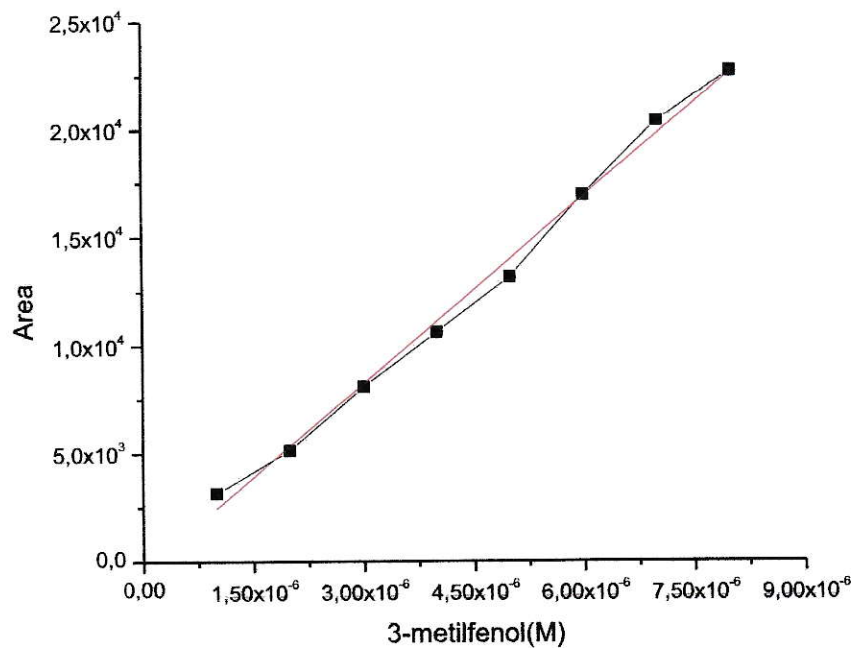
**Figura 26.** Curva de calibración correspondiente al 4-NF. La recta de calibración a  $\text{Área} = 1,15 \times 10^4 [\text{4-NF}] \text{ M}^{-545,6}$  con un  $R^2 = 0,992$ .

## 2-metilfenol



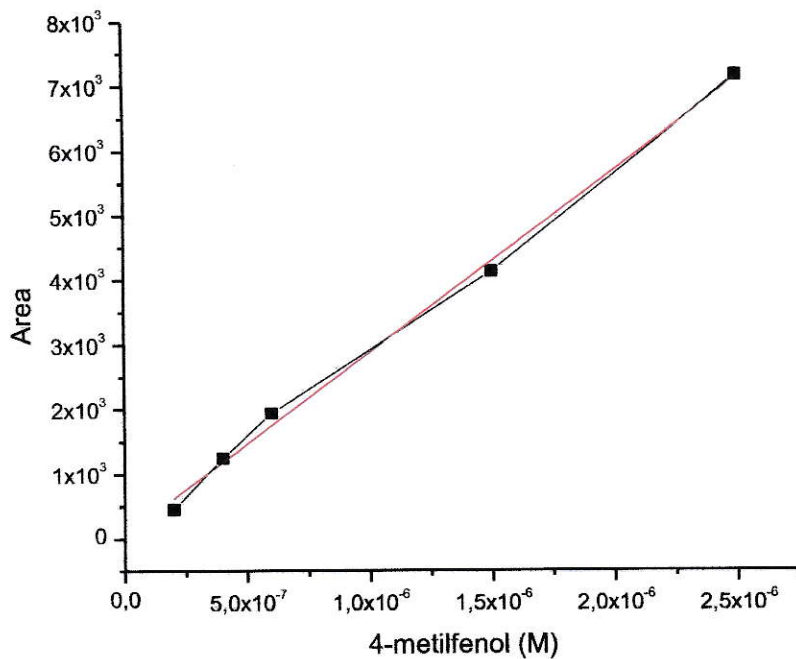
**Figura 27.** Curva de calibración correspondiente al 2-metilfenol. La recta de calibrado corresponde a  $\text{Área} = 3,0961\text{E}9 [\text{2-metilfenol}] \text{ M} - 2184,5$  con un  $R^2 = 0,992$ .

### 3-metilfenol



**Figura 28.** Curva de calibración correspondiente al 3-metilfenol. La recta de calibración corresponde a  $\text{Área} = 2,88\text{E}9 [\text{3-metilfenol}] \text{ M} - 451,57$  con un  $R^2 = 0,994$ .

## 4-metilfenol



**Figura 29.** Curva de calibración correspondiente al 4-metilfenol. La recta de calibración corresponde a  $\text{Área} = 2,82\text{E}9 [\text{4-metilfenol}] + 49,87$  con un  $R^2 = 0,996$ .