1961
F952
c.2

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

"ESTUDIO SOBRE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA DE LA CIUDAD DE SANTIAO"

Humberto Fuenzalida Ponce.

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE

INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

ESCUELA DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DE CHILE
2483
1961

01-0503358

T
1961
F952
c.2

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

"ESTUDIO SOBRE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA DE LA CIUDAD DE SANTIAO"

Humberto Fuenzalida Ponce.

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

ESCUELA DE INGENIERIA
BIBLIOTECA
2483
1961
UNIVERSIDAD DE CHILE

TEMARIO.

HUMBERTO FUENZALIDA PONCE, egresado de la carrera de Ingeniería Civil Industrial en el año 1960, viene en solicitar del Señor Decano autorización para inscribir el siguiente tema de Memoria, para optar al título de Ingeniero Civil Industrial.

ESTUDIO SOBRE LA CONTAMINACION DEL AIRE DE SANTIAGO.

1.-Introducción General.

- 1.1.-Smog sobre Santiago.
- 1.2.-Atmosfera no contaminada.
- 1.3.-Contaminantes usuales.
- 1.4.-Contaminantes directamente emitidos (primarios).
- 1.5.-Contaminantes producidos en la atmosfera (secundarios).
- 1.6.-Efectos típicos del smog.
- 1.7.-Diferentes tipos de smog y su origen.

2.-Introducción al estudio del smog.

- 2.1.-Fuentes típicas de contaminantes.
- 2.2.-Influencia de factores meteorológicos y orográficos.

3.-Química de la atmósfera contaminada.

- 3.1.-Teoría de formación fotoquímica del smog.
- 3.2.-Otras reacciones oscuras posibles.
- 3.3.-Reacciones del Ozono.
- 3.4.-Formación fotoquímica de radicales libres.
- 3.5.-Foto oxidación de hidrocarburos.
- 3.6.-Problema de la irritación a la vista.
- 3.7.-Problema de la producción fotoquímica de aerosoles.
- 3.8.-Problema del daño oxidante a la vegetación.

4.-Meteorología de la contaminación atmosférica.

- 4.1.-Factores meteorológicos que afectan a la contaminación.
  - 4.1.1.-Vientos.
  - 4.1.2.-Inversiones térmicas.
  - 4.1.3.-Temperatura.
  - 4.1.4.-Radiación solar.
  - 4.1.5.-Humedad.
- 4.2.-Introducción a la meteorología general de Santiago.
  - 4.2.1.-Vientos: locales y generales.
  - 4.2.2.-Inversiones térmicas: climáticas y diarias.
  - 4.2.3.-Radiación solar, temperaturas, humedad y precipitaciones.

5.-Trabajo Experimental : Radiosondajes.

5.1.-Ausencia total de medidas sobre Santiago.
5.2.-Datos que proporciona un radiosondaje.
5.3.-Interpretación de radiosondajes.
5.4.-Modo de realizar los radiosondajes.
5.5.-Funcionamiento de la radiosonda.
5.6.-Calibración de radiosondas.
5.7.-Generación de higrógeno.
5.8.-Plan de radiosondajes.
5.9.-Tabulación de datos obtenidos.

6.-Uso de los datos obtenidos.

6.1.-Determinación de las inversiones.

a)Altura de su base.
b)Gradiente.
c)Espesor.

6.2.-Variación diaria de la base de la inversión.
6.3.-Posible variación mensual.(Agosto y Septiembre).
6.4.-Transporte de materia por turbulencia atmosférica.

7.-Fuentes de contaminación de Santiago (intento de evaluación y ubicación).

7.1.-Industrias.
7.2.-Transporte.
7.3.-Calefacción.
7.4.-Incineración.

8.-Conclusiones.

8.1.-Condiciones orográficas.
8.2.-Condiciones meteorológicas.
8.3.-Condiciones de emisión.

Santiago,22 de Septiembre de 1961.

AL SEÑOR DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS DE LA UNIVERSIDAD DE CHILE.

I N D I C E

Pg.

Smog sobre Santiago..... 1

Atmósfera no contaminada..... 2

Contaminantes usuales..... 4

Contaminantes directamente emitidos..... 5

Contaminantes generados en la atmósfera..... 6

Efectos del smog..... 13

Diferentes tipos de smog y sus causas..... 14

INTRODUCCION AL ESTUDIO DEL SMOG..... 20

Generalidades..... 20

Fuentes de contaminantes..... 22

Factores Meteorológicos y Orográficos..... 23

QUIMICA DE LA ATMOSFERA CONTAMINADA..... 24

Teoría de formación fotoquímica del smog..... 24

Reacciones del Ozono..... 37

Formación fotoquímica de radicales libres..... 40

Fotoxidación de Hidrocarburos..... 41

Problema de la irritación a la vista..... 56

Problema de la producción fotoquímica de aero-.. 62
soles.

Problema del daño oxidante a la vegetación..... 66

Bibliografía I parte..... 68

METEOROLOGIA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA.... 70

Factores Meteorológicos que afectan a la conta-.70
minación.

Introducción a la Meteorología General de San-.. 74
tiago.

TRABAJO EXPERIMENTAL:RADIOSONDAJES..... 89

Ausencia total de medidas sobre Santiago..... 89

Datos que proporciona un radiosondaje..... 89

Interpretación de radiosondajes..... 90
Modo de realizar un radiosondaje..... 90
Funcionamiento y descripción de la radiosonda..... 92
Calibración de radiosondas..... 98
Generación de Hidrógeno.....101
Plan de radiosondajes.....104
Datos obtenidos.....105

USO DE LOS DATOS OBTENIDOS.....109
Determinación de las inversiones.....109
Transporte de materis por turbulencia atmosférica...149

FUENTES DE CONTAMINACION DE SANTIAGO.....157
Industrias.....157
Transporte.....161
Calefacción e Incineración.....164
Métodos de Control.....164

CONCLUSIONES.....168
Condiciones Orográficas.....168
Condiciones Meteorologicas.....168
Condiciones de emisión 169
Bibliografía II parte.....171

A lo largo de las páginas que siguen,he tratado de desarrollar el temario propuesto en la forma más concisa posible.El estudio de la Contaminación del Aire ofrece muchos aspectos diferentes y el núcleo de esta Memoria es la determinación de las inversiones térmicas en Santiago.

Considero que para comprender la importancia de esta medida, es necesario tener los conocimientos básicos del nuevo aspecto químico que llevan las investigaciones hoy día.

Los tres primeros capítulos han sido confeccionados en base a informes de investigaciones efectuadas en el último lustro.Son en consecuencia el producto de información escrita y no representan algo nuevo.

El capítulo IV en lo que se refiere a Meteorología de Santiago,es absolutamente original y para su redacción se consultó en diversas oportunidades al Meteorólogo Sr. Vincent Guerrini, quien actualmente asesora al Departamento de Meteorología del Instituto de Geofísica y Sismología.

Los capítulos V y VI son la descripción y resultados del trabajo experimental realizado y en ello hay bastante originalidad debido más que nada a las condiciones precarias que rodearon a las experiencias y que obligaron a variantes un tanto insólitas.

En el capítulo VII,se trata de resumir lo concerniente a los puntos de contaminación,logrando este objetivo sólo en muy pequeña parte por la ausencia de data.

En el último capítulo se presentan las conclusiones,o me-

jor dicho las posibles conclusiones que ofrece este trabajo.

En las diversas etapas de la realización de los experimentos,se contó con la cooperación desinteresada de diversas personas y agrupaciones.Quiero agradecer en forma especial al Personal administrativo del Museo Nacional de Historia Natural que con su colaboración hizo posible la realización de los radiosondajes,asimismo al personal de la Escuela de Geología quienes realizaron con gran eficacia la reproducción de gráficos y abacos necesarios para el cálculo de los radiosondajes.

Al Instituto de Geofísica y Sismología en general,agradezco su colaboración,y en especial quiero mencionar a su Director Dr. Cinna Lomnitz,que en las primeras etapas de trabajo (cuando aún no tomaba el Instituto bajo su tutela esta investigación) facilitó los instrumentos necesarios,igualmente al Departamento Antártico del IGS que donó radiosondas y globos,y,a los Ayudantes del Departamento de Meteorología que con su sacrificio hicieron posible la recolección de datos.

Quiero mencionar en forma muy especial al Ing.Sr.Pierre Misme quién junto con el Sr. V.Guerrini me proporcionaron los conocimientos básicos de Meteorología relacionada con la contaminación.

El tema que se desarrolla fué sugerido por el Dr.Harold Behrens quién es en nuestra Universidad el real pionero en todo lo que se refiere a investigaciones de contaminación,fué él quién guió el desarrollo de este trabajo y para su persona vayan mis mejores agradecimientos.

Finalmente quiero mencionar a mi padre que en diversas opor-

tunidades me orientó en los problemas de Meteorología de nuestro país haciendome posible una concepción clara de ella, y a mi esposa por su ayuda en la realización de este trabajo.

Si algo en las páginas siguientes me pertenece lo dedico a mis padres que con su esfuerzo hicieron posible mis estudios.

Humberto Fuenzalida Ponce.

"En medio del clamor de la política internacional, bajo la sombra de una carrera armamentista cada vez mas acelerada y con las perspectivas, esperanzas y amenazas de descubrimientos científicos casi increíbles y cada vez más espectaculares, los que exigen más y más de nuestra atención y casi usurpan todos nuestros pensamientos, no debemos olvidar que los seres humanos todavía viven y respiran en este mundo. Respiran-¿qué es lo que respiran?

Para innumerables millones ciertamente ya no es, ni lo ha sido por muchos años, aire puro!"

Sir Hugh E.C. Beaver.
Presidente del Comité Gubernamental de Investigación sobre la Naturaleza, Causas y Efectos de la Contaminación Atmosférica.-Inglaterra.

1.-INTRODUCCIÓN GENERAL.

1.1-Smog sobre Santiago.

En Santiago se ha hecho casi cotidiano en los meses de Junio,Julio y Agosto,sentir las características de una atmósfera fuertemente contaminada.De este modo la irritación a la vista se deja sentir en los meses mencionados desde más o menos las 10 de la mañana,hasta avanzada la tarde;si sumamos a esto la deficiente visibilidad debida a una cantidad respetable de aerosoles,podemos concluir que estamos en presencia de una ciudad con un alto grado de contaminación.

Otro síntoma característico como es el daño a los vegetales, es claramente observable en las zonas más expuestas a la contaminación directa,tales como las manzanas que rodean a la Fábrica de Gas de Alumbrado y a la Estación Alameda.

El problema de lá contaminación del aire(Air pollution)ha recibido un trato científico desde años relativamente recientes,y solamente en la última década se han obtenido conclusiones científicamente aptas.

Según los informes consultados para la realización de este trabajo,parecen existir grandes diferencias entre los estudios que se realizan en los países europeos,y los que se llevan a cabo en los Estados Unidos,en forma muy especial en el estado de California.Los primeros son originarios de Inglaterra y se refieren esencialmente a los aspectos físicos de la contaminación; sin embargo dado el escaso número de ellos no me parece adecuado emitir una idea general.En referencia a este punto conviene hacer notar que siendo Gran Bretaña un gran consumidor de cárbon, su tipo de contaminación difiere a la de la ciudad de "Los Angeles"(California) cuyo origen lo encontramos en las combustiones

del petróleo y sus sub productos.

La diferencia entre los dos tipos de contaminación mencionados,radica en su composición química.La contaminación generada por los productos de la combustión del carbón,es de carácter corrosivo ácido,siendo su componente principal el dióxido de azufre,que en condiciones apropiadas genera ácido sulfúrico;en cambio la polución producida por el quemado del petróleo,presenta un carácter oxidante debido a una generación fotoquímica de ozono y peróxidos.

A lo largo de este trabajo me referiré casi siempre a estudios efectuados en la ciudad de "Los Angeles";las razones que me han inducido a ello son varias.Primero,los adelantos mayores en la investigación de este problema se originaron debido a un smog fotoquímico intensísimo producido en esa ciudad.Actualmente el problema ha sido solucionado en forma satisfactoria.Segundo,la citada ciudad presenta una situación geográfica similar a la de Santiago,exceptuando su condición de puerto.

El objetivo de este trabajo es realizar un primer intento de estudio de la contaminación en nuestra capital,y fijar los rumbos a seguir en el futuro;trataremos de evaluar las fuentes de contaminantes,e iniciar un estudio meteorológico al respecto.Finalmente,por comparación con los valores obtenidos en otros lugares,trataremos de dar un índice del estado actual de contaminación.

1.2.-Atmósfera no contaminada.

Para comprender el problema de la contaminación desde un punto de vista químico,es necesario conocer la composición de una atmósfera no contaminada;así,podremos distinguir las sustancias que normalmente se puede esperar aparezcan en la atmósfera,de aquellas generadas por la actividad humana,y,las que

son producidas por la interacción de dos o más contaminantes en el seno de la atmósfera misma,bajo ciertas condiciones meteorológicas.

Algunas de las sustancias originadas por la actividad humana aparecen en concentraciones tan bajas que pueden ser ignoradas bajo el carácter de con taminantes.

Un contaminante atmosférico puede ser definido como una sustancia que no está normalmente presente en la atmósfera,o como una presente pero cuya concentración como producto de la actividad del hombre llega a niveles peligrosos para la salud,o da origen por reacciones a otras sustancias dañinas.

La composición de la atmósfera normal es la siguiente:

TABLA I

Composición normal de la atmósfera.

Nitrógeno	78,084 ± 0,004	% en vol.
Oxígeno	20,946 ± 0,002	% en vol.
Dióxido de Carbono	0,033 ± 0,001	% en vol.
Argón	0,934 ± 0,001	% en vol.
Neón	18,18 ± 0,04	ppm* en vol.
Helio	5,24 ± 0,004	ppm en vol.
Kriptón	1,14 ± 0,01	ppm en vol.
Xenón	0,087 ± 0,001	ppm en vol.
Hidrógeno	0,5	ppm en vol.
Metano	2,0	ppm en vol.
Dióxido de Nitrógeno	0,5 ± 0,1	ppm en vol.
Vapor de agua	Variable.	

---

* : partes por millón(ppm).

1.3.- Contaminantes usuales.

Los contaminantes más comunes serán los que compongan los gases y suspensiones puestos en la atmósfera por la actividad humana industrial y doméstica.

Dentro de la actividad industrial, consideramos escapes de calderas, hornos y en general cualquier tipo de combustiones efectuadas en la industria; a estas debemos agregar solventes evaporados, y escapes de vehículos de transporte.

En cuanto a la actividad doméstica, tenemos los gases emitidos por incineración y calefacción.

En una combustión completa, los componentes químicos del escape son: dióxido de carbono, vapor de agua, dióxido de azufre, y en menor cantidad óxidos de nitrógeno. De estos componentes los dos primeros son inofensivos; el vapor de agua en cualquier escala de concentración, y el dióxido de carbono porque no alcanza nunca grandes concentraciones ya que es utilizado por los vegetales.

El dióxido de azufre ha sido considerado desde hace largo tiempo, el contaminante característico y típico de las combustiones del carbono, y en menor grado de las del petróleo y sus sub productos. En condiciones adecuadas oxidándose pasa a trióxido de azufre, el que a su vez genera ácido sulfúrico; este ácido permanece en suspensión en la atmósfera, en un estado que podemos considerar de aerosol (sulfuric mist).

Los óxidos de nitrógeno generados en la combustión, presentan un rango de concentración muy inferior al de los componentes mencionados. El estudio de su actividad en la atmósfera ha sido emprendido sólo en la última década.

Además de los componentes mencionados que corresponden a combustiones completas, aparecen productos no combustionados y semi combustionados.

Entre los no combustionados aparece el carbón en forma de hollín e hidrocarburos en general;entre estos últimos son importantes desde el punto de vista químico las olefinas por tener un enlace doble.

El representante típico de los productos semi combustionados,es el monóxido de carbono.

La evaporación de solventes entrega a la atmósfera otros compuestos orgánicos como aldehidos,cetonas y otros.

1.4.-Contaminantes directamente emitidos(primarios).

Los contaminantes directamente emitidos a la atmósfera,pueden dividirse desde el punto de vista químico en orgánicos e inorgánicos;y desde el punto de vista físico en gases y partículas.

1.4.1.-Gases Inorgánicos:los gases y vapores inorgánicos emitidos,incluyen óxidos de nitrógeno,óxidos de azufre,amoníaco, ácido sulfhídrico y cloruros;quimicamente hablando son importantes los óxidos de nitrógeno.

El dióxido de nitrógeno absorve radiación ultravioleta,dando origen a oxígeno atómico que reacciona rapidamente con oxígeno molecular formando ozono,o bien con otros contaminantes dando origen a una amplia gama de productos.

El monóxido de nitrógeno reacciona facilmente con ozono para dar dióxido de nitrógeno.Ambos compuestos nitrogenados son muy reactivos y participan en diversas reacciones secundarias, entre las que se destacan aquellas relacionadas con radicales libres.

Los óxidos de azufre no parecen ser afectados por la luz,y no existe evidencia alguna de que participen en reacciones oscuras en la atmósfera,a pesar de que el dióxido de azufre pue-

de reducir al ozono y a algunos otros oxidantes atmosféricos.Se cree que el dióxido de azufre es catalíticamente oxidado a trióxido en las condiciones adecuadas.

El trióxido de azufre que se produce en menor cantidad que el óxido de azufre ya citado,es muy higroscópico y es facilmente convertido a ácido sulfúrico.

Otros gases inorgánicos como amoníaco,ácido sulfhídrico,y cloruros,parecen no tener importancia en la química de la contaminación.

1.4.2.-Partículas inorgánicas:las partículas inorgánicas emitidas,pueden existir como sólidos y líquidos,presentando naturalezas muy diversas.Existen desde partículas inofensivas de arena y roca,hasta polvo de ácidos y otros materiales dañinos producidos en las operaciones industriales tales como:óxidos metálicos, sales,silicatos,aerosoles ácidos y partículas de carbón.

Los efectos químicos de las partículas inorgánicas,han sido estudiados por Calvert(1956 U.de California)quien señaló que varios óxidos promueven reacciones en su superficie cuando son iluminados,y,por Johnston,qien previó la conversión del dióxido de azufre a ácido sulfúrico en gotas que contenían núcleos o iones de ciertos metales,particularmente fierro,cromo,y manganeso.

La reducción de visibilidad producida por las partículas en suspensión es notable,y de ellas las inorgánicas una fracción importante.Ciertas partículas(plomo y fluoruros)tienen efectos tóxicos y dañinos sobre la vegetación,pero sólo a concentraciones poco probables en la atmósfera.

1.4.3.-Gases orgánicos:los gases orgánicos contaminantes de la atmósfera son usualmente hidrocarburos o sus derivados,o los productos de su parcial o total oxidación.Al igual que las sustancias inorgánicas ,pueden existir como gases y partículas,y pueden participar en las reacciones fotoquímicas para formar radicales libres u otros productos finales o intermedios.

La mayoría de los componentes gaseosos orgánicos detectados en la atmósfera, son hidrocarburos provenientes del petróleo y sus productos. La importancia de ellos reside en la participación que tienen en las reacciones secundarias con ozono, oxígeno atómico y óxidos de nitrógeno. Son los proveedores de materia prima para la producción fotoquímica continua de radicales libres muy reactivos, de acuerdo a reacciones tales como:

$$RCH = CHR + O_3 \longrightarrow RCO + RCHO + OH.$$

Los compuestos oxigenados provienen de las combinaciones parciales.

El monóxido de carbono es un ejemplo típico, pero en la atmósfera no presenta acción fotoquímica, ni alcanza concentraciones peligrosas.

Productos de oxidación más complejos tales como alcoholes, aldehidos, cetonas y ácidos orgánicos, participan en el sistema fotoquímico en reacciones secundarias.

Compuestos orgánicos con azufre o nitrógeno no son importantes en el proceso fotoquímico, pero es posible que en reacciones secundarias den origen a irritantes poderosos aún a concentraciones bajas; un ejemplo de esto es la formación de alquilo-nitratos y peroxi-nitritos por la acción de radicales libres con óxidos de nitrógeno.

Los compuestos orgánicos que contienen cloro y que son emitidos en la evaporación de solventes al igual que los hidrocarburos pueden reaccionar con oxígeno atómico, óxidos de nitrógeno o radicales libres, para producir otros radicales. Los radicales libres clorados pueden disociarse dando cloro gaseoso o atómico; sin embargo ninguno de estos productos ha sido detectado en la atmósfera.

1.4.4.-<u>Partículas orgánicas</u>: las partículas orgánicas sólidas y líquidas son productos de combustiones pobres en aire, tanto para combustibles líquidos como para gaseosos; ellas tienen gran-

efecto en la reducción de la visibilidad por su gran tamaño:de 0,2 a 0,8 micrones,orden de magnitud igual al de las ondas de la luz visible.

Aparentemente la mayor parte de las partículas se forman a consecuencia del sistema fotoquímico,como si la materia sólida y líquida así producida se depositara sobre núcleos ya existentes,que crecen por el agregado de radicales libres y moléculas activas.

1.5.-Contaminantes generados en la atmósfera (secundarios).

En los últimos años se ha comprobado que la atmósfera contaminada contiene polutantes no emitidos,sino producidos en su seno por reacciones químicas.

Alrededor de los años 1948-49 en la ciudad de "Los Angeles", se efectuaron intentos para reducir la severidad del smog,controlando la cantidad de dióxido de azufre emitido;hasta entonces éste era el principal contaminante conocido.Las fuertes reducciones conseguidas en su concentración,no dieron los resultados esperados,y se debió cambiar el sentido de los esfuerzos buscando otras causas.

Los análisis del aire,dieron en sus resultados cantidades altas de compuestos orgánicos y oxidantes,en su mayor parte ozono.

La presencia de estas sustancias no puede ser explicada por la simple emisión,ya que ellas no aparecen entre los productos emitidos por la fuente de contaminación.Esto sugirió la producción de reacciones en la atmósfera entre las sustancias emitidas para dar origen a los compuestos observados.

La reconocida capacidad de algunas sustancias para fotolizarse,y su presencia en concentraciones altas,de 1 a 2 ppm,sugirió

este camino.La hipótesis de que las fotolisis eran producidas por la radiación solar,se basó en que las concentraciones altas de estos productos se presentaban durante el día,siendo muy bajas cuando no ausentes en la noche.

Experimentos posteriores mostraron la posibilidad de obtener en laboratorio,un aire de idénticas características al contaminado en lo que a sus efectos se refiere:irritación a la vista,reducción de la visibilidad,daño a la vegetación y poder oxidante.Haagen-Smit y sus colaboradores mostraron que una mezcla de dióxido de nitrógeno y vapores orgánicos al ser irradiados por luz solar reaccionan para producir ozono,peróxidos y otras sustancias que originan los efectos ya anotados.

La representación de la ecuacionesbásicas sería:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO_2^{*}\text{(excitado)}$$

$$NO_2^{*} \longrightarrow NO + O$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

$$\text{Sustancia orgánica} + NO \longrightarrow \text{Complejos orgánicos nitrados.}$$

Para un conocimiento mas completo del problema de la contaminación,es necesario conocer no solo la naturaleza y cantidad de los contaminantes emitidos,sino también los procedimientos químicos que ellos llevan a cabo,y la naturaleza y cantidad de los productos formados.

Podemos distinguir procesos primarios fotoquímicos,en los cuales la energía es entregada por el sol;y,las otras reacciones oscuras que ocurren independientemente de la presencia de luz.De este modo la importancia de toda sustancia emitida en la atmósfera depende de:

1.-Su capacidad para producir efectos dañinos de smog.

2.-Su participación en reacciones fotoquímicas u oscuras.

3.-La importancia de los productos de estas reacciones en

relación a sus efectos nocivos.

De los componentes normales de la atmósfera solo el oxígeno y el vapor de agua participan en los procesos arriba mencionados y,merecen un análisis más detenido.

El oxígeno absorbe muy débilmente las ondas más largas del espectro visible,produciendo moléculas excitadas más activas que el oxígeno normal no excitado.La presencia de estas moléculas excitadas facilita la descomposición del ozono y la producción de radicales libres a partir de hidrocarburos y otras moléculas orgánicas.Las mismas reacciones sin embargo,son promovidas por el dióxido de nitrógeno en forma más efectiva,así este compuesto parece ser necesario para la producción de los efectos de smog más comunes.Por ello,se puede concluir que la activación del oxígeno por la luz roja es de importancia secundaria en el proceso de formación del smog.Además la mayoría de las reacciones secundarias que nos interesan,tales como la oxidación de materias orgánicas y del monóxido de nitrógeno,necesitan de oxígeno normal que en consecuencia es de mayor importancia para el sistema.

El vapor de agua es esencialmente transparente a las ondas fotoquímicamente activas del sol,es decir,no absorbe ninguna visible ni ultravioleta que alcanzan la superficie de la tierra, por lo que se puede considerar inactivo desde el punto de vista fotoquímico.Eso sí,toma parte en algunas reacciones oscuras de importancia,tales como la conversión del trióxido de azufre industrialmente producido,a polvo de ácido sulfúrico,y,la del pentóxido de nitrógeno a ácido nítrico.Puede también participar en las reacciones intermedias de radicales libres que dan origen a la producción de lacrimógenos y sustancias dañinas a la vegetación.

Es conveniente recordar que el nitrógeno y el oxígeno de la atmósfera normal,originan por medio de combustiones a altas

temperaturas, los óxidos de nitrógeno tan importantes en los procesos fotoquímicos. Los otros componentes de la atmósfera normal, o se presentan en concentraciones muy bajas, o no participan en el proceso.

Las partículas de materia presentes en la atmósfera, solo contribuyen bajo la forma de núcleos de condensación, ofreciendo una superficie de contacto ventajosa para algunas reacciones; en otra forma contribuyen a la reducción de la visibilidad.

De los contaminantes formados en las reacciones fotoquímicas, el más abundante es el ozono, que puede alcanzar concentraciones de 1ppm. El ozono es descompuesto por la radiación ultravioleta según:

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$$

y reacciona con el monóxido de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno y otros contaminantes según reacciones tales como:

$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$$

$$O_3 + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO_3$$

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2$$

Además se descompone espontáneamente aunque en forma lenta en la oscuridad.

Como el ozono encontrado en la atmósfera supera a la cantidad emitida por las fuentes de él, se se atribuye su exceso a reacciones del tipo:

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

en donde el oxígeno atómico se puede generar por descomposición fotolítica del dióxido de nitrógeno, o por:

$$O_2 + RO \longrightarrow O_3 + R$$

en donde R y RO representan radicales libres orgánicos o inorgánicos.

Otros productos finales o intermedios pueden ser relacionados por reacciones tales como:

$$H_2O + O \longrightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + O_3 \longrightarrow HO_2 + OH + O_2$$

$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5$$

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

$$HNO_3 + O \longrightarrow HNO_2 + O_2$$

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$$

y muchas otras.

En lo que se refiere a las sustancias orgánicas que existen en la atmósfera, algunas se oxidan fotoquímicamente en forma rápida, o participan en otras reacciones con materias orgánicas o inorgánicas.

Una gran variedad de radicales orgánicos pueden encontrarse, por ejemplo alquilos($C_n H_{2n+1}$), alcoxilos($C_n H_{2n+1} O$), alquilperoxilos($C_n H_{2n+1} O_2$), y acilos($C_n H_{2n+1} CO$). Su concentración es muy baja, debido seguramente a sus reacciones con radicales inorgánicos activos. Sin embargo su presencia debe ser postulada para explicar procesos que ocurren en el smog.

Se estima que el orden de magnitud de las concentraciones de radicales libres es de 0,01 a 30 partes por cien millones(pphm) en el smog, y el tiempo requerido para que desaparezca la mitad de ellos es de 0,3 a 1.000 segundos. Parece probable que estos radicales orgánicos sean los causantes de la acumulación de ozono por la reacción:

$$R + O_2 \longrightarrow RO + O$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

por otra parte estos mismos radicales reaccionan con el ozono según:

$$R + O_3 \longrightarrow RO + O_2$$

$$RO + O_3 \longrightarrow RO_2 + O_2 \quad \text{etc....}$$

Un hecho importante en estas reacciones con ozono, oxígeno molecular, o atómico, es que por cada radical libre participante, se forma otro.

Estas reacciones de propagación en cadena difieren de otras finales tales como:

$$R + NO_2 \longrightarrow RNO_2$$

$$RO + OH \longrightarrow ROOH$$

$$RO + NO_2 \longrightarrow RONO_2 \quad etc...$$

Estas reacciones dan origen a una gran variedad de productos estables, incluyendo alquilo nitritos, peróxidos y acil peroxi nitritos.

Otros productos finales o intermedios de reacciones orgánicas, pueden incluir productos de oxidación parcial o total, como cetonas, aldehidos y ácidos, cuyo papel como sustancias emitidas ya ha sido discutido; también, productos más complejos, como peroxilos (ROOH), alquilo nitritos (RONO), alquil nitratos ($RONO_2$), y acil peroxi nitritos (RCO_2ONO).

El poder oxidante del smog, se sabe parcialmente debido a los compuestos peroxídicos, aunque en su mayor parte es responsable el ozono.

1.6.-Efectos del smog.

Un aire contaminado presenta ciertos síntomas típicos que con mayor o menor intensidad se hacen sentir sobre Santiago.

El primero de estos que lo hace notable, es su poder de producir aerosoles, con la consiguiente reducción de visibilidad. Como ya fué mencionado, existe un mecanismo fotoquímico de formación de aerosoles. Este mecanismo precisa para su funcionamiento de la concurrencia de los siguientes compuestos: dióxido de

nitrógeno,dióxido de azufre y olefinas.El tamaño de los aerosoles así formados,es el adecuado para influir en la propagación de la luz visible.

Otro síntoma característico del aire contaminado,es el daño que produce en los vegetales;éste se presenta en forma de desarrollo anómalo,en el cual las plantas no alcanzan su tamaño corriente.También afecta a las hojas,en las cuales podemos observar un ataque directo.Como causantes de este perjuicio se ha identificado a los peroxi acil nitratos,y al ozono.

Un tercer síntoma es el poder irritante que afecta fundamentalmente a la vista.Como causantes se han identificado hasta el momento a los formaldehidos,la acroleína,y posiblemente los peroxi acil nitratos.

La presencia de ozono y compuestos peroxídicos,imparte al aire contaminado un carácter de oxidante enérgico.

A todos los síntomas ya enumerados,debemos agregar el posible efecto corrosivo del dióxido de azufre.Este compuesto según condiciones meteorológicas,y presencia o ausencia de catalizadores adecuados,puede dar origen a polvo de ácido sulfúrico que ataca mucosas y materiales en general.

1.7.-Diferentes tipos de smog y sus causas.

El problema tradicional de la contaminación atmosférica,ha guardado relación hasta hace diez años,principalmente con los productos de la combustión del carbón;en forma más precisa con el hollín y el dióxido de azufre.

Con la revolución industrial,el petróleo empezó a invadir el campo de los combustibles,desplazando paulatinamente al carbón.Actualmente,en los Estados Unidos,el petróleo supera al carbón como fuente de energía,si bien,el tonelaje consumido de

este último,es mayor que el del primero.

Aparentemente este cambio de combustible debía significar una disminución de la contaminación en la atmósfera,ya que el combustible líquido presenta ventajas que permiten obtener una combustión mas completa.Sin embargo la producción de contaminantes lejos de disminuir,presentó un recrudecimiento.

De este modo ciudades típicamente petroleras como "Los Angeles",caracterizada por su gran número de refinerías,pasaron a ser las de aire más contaminado,desplazando a ciudades carboníferas como Pittsburg.

El fuel oil y el gas natural son quemados con excesos de aire bastante altos,hecho que es garantía de una combustión casi completa.

Según podemos apreciar en la tabla II,las partículas emitidas por una caldera que usa fuel,son la décima parte de aquellas que usen carbón como combustible,y en el caso de quemar gas natural prácticamente no existen.En cuanto al dióxido de azufre emitido, la tabla indica que es levemente mayor en el caso de quemar carbón.

Cuando en 1948,en "Los Angeles",se observó el daño en la vegetación producido por aire contaminado,se culpó al dióxido de azufre,a despecho de que las concentraciones de él medidas,parecían inofensivas.Inmediatamente se tomaron medidas para reducir su concentración en un 50%,a pesar de esto las manifestaciones del smog persistieron con igual intensidad,mostrando que no era el dióxido de azufre el causante de tal daño.

Llamó la atención la alta concentración de oxidantes medida en la atmósfera;se obtuvo un máximo de 42 pphm,y un promedio de 13 pphm.De este oxidante medido la mayor parte era ozono;resultó así sorprendente que la concentración de ozono alcanzara a 0,5 ppm en circunstancias que los informes anteriores arrojaban valores a nivel del suelo de 0,05 ppm o menos.

TABLA II.

CONTAMINANTES PRODUCIDOS POR CALDERAS INDUSTRIALES A: PETRÓLEO, CARBÓN, Y GAS NATURAL.

($lbs/10^7 BTU$).

	Carbón	Petróleo	Gas
PARTÍCULAS.-			
Humo de carbón	10,6	1,26	
Cenizas(volantes)	3,5	0,31	
SO_3	-	0,34	0,14
P_2O_5	-	0,02	
GASES.-			
SO_2	24,4	17,5	0,02
SO_3	-	0,02	-
Oxidos de Nitrógeno	-	8,5	4,7
Aldehidos	-	0,3	0,5
Acidos Orgánicos	-	0,2	0,02
Hidrocarburos	-	0,1	-
Cloruros	2,4	-	-

La explicación del daño a la vegetación y la irritación a la vista,la dió Haagen-Smit en 1952,cuando demostró que estos efectos podían producirse en laboratorio,por acción del ozono sobre los hidrocarburos de la gasolina.El mismo señaló el origen del ozono como producto de una fotolisis del dióxido de nitrógeno.

De los mecanismos de reacción propuestos para explicar el proceso fotoquímico,merece nuestra atención el de Johnston(1956): "El dióxido de nitrógeno,que se forma rápidamente por oxidación del monóxido de nitrógeno proveniente de los procesos de combustión,se disocia por absorción de radiación solar liberando átomos de oxígeno;este oxígeno atómico reacciona con el oxígeno molecular para dar ozono.De la interacción de radicales libres con oxígeno e hidrocarburos,resultan peróxidos,ozono,y otros radicales"

Al analizar las posibles fuentes de hidrocarburos se concluyó que el tránsito automovilístico era una fuente tan importante como las numerosas refinerías que existen en la ciudad de "Los Angeles".Las bajas razones de aire combustible usadas por los motores de estos vehículos,aseguran una combustión incompleta. Como se puede observar en la tabla III,los gases de escape de los automóviles,proveen de todos los elementos necesarios para la formación de smog fotoquímico:hidrocarburos durante el ralentí y la desaceleración,y óxidos de nitrógeno durante la aceleración y el crucero.

La curva de variación diaria de la concentración de oxidante concuerda con su supuesto origen fotoquímico,presentando un valor bajo al salir el sol,creciendo rápidamente hasta alcanzar un máximo poco antes del mediodía,y,decreciendo en la tarde con diferentes velocidades.(Gráfico 1).

La concentración de óxidos de nitrógeno,presenta un comportamiento totalmente diferente;excepto su máximo alrededor de las ocho de la mañana,probablemente debido al tráfico matutino,

TABLA III

EFECTO DE LA OPERACION DEL MOTOR SOBRE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES DE ESCAPE.

	Ralentí	Aceleración	Desaceleración	Crucero
Razón aire/combustible	11-12,5	11-13	13-15	11-12,5
Revoluciones por minuto del motor	400-500	400-3000	1000-3000	3000-4000
Flujo de aire(cu.ft/min)	6-8	30-35	15-35	6-8
Vacío en el cilindro (in.Hg)	16-20	0-7	7-19	20-25
Gases de escape:				
Monóxido de carbono (% en vol)	4-6	0-6	1-4	2-4
Oxidos de nitrógeno (ppm en vol)	10-50	1000-4000	1000-3000	10-50
Hidrocarburos (ppm en vol)	500-1000	50-500	200-300	4000-12000
Combustible no quemado (% de comb.alimentado)	4-6	2-4	2-4	20-50

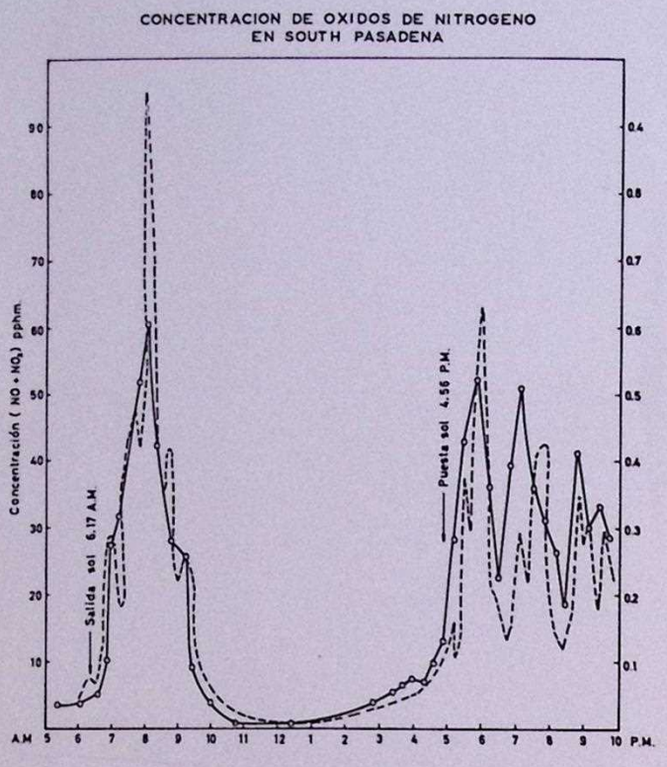


Figura 1.

Concentración de Oxidos de Nitróageno en Pasadena Sur (Los Angeles) a diferentes horas del día. Los dos tipos de trazos corresponden a dos métodos diferentes de determinación.

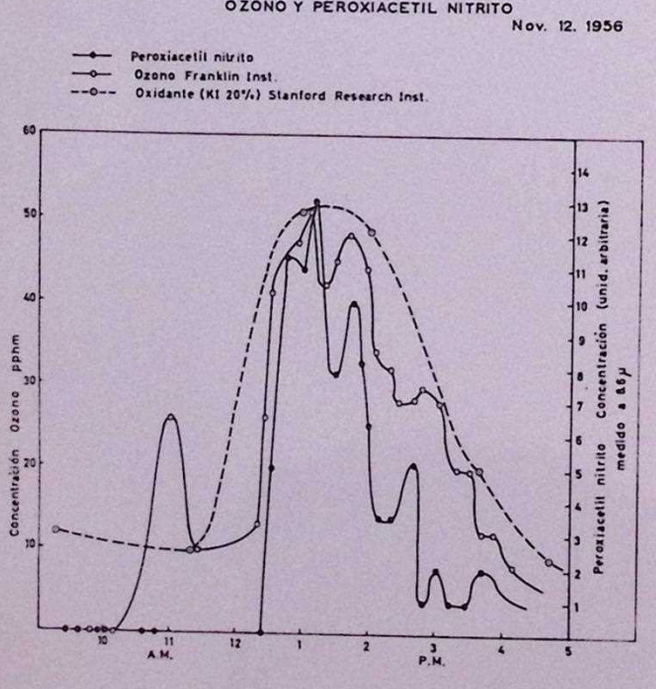


Figura 2.

Concentraciones de Ozono y Peroxiacetil Nitrito en Los Angeles, a diferentes horas del día.

ofrece valores bajos durante el día y altos en la noche. Fig. 2.

2.-INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DEL SMOG.

2.1.-Generalidades.

La contaminación atmosférica comienza con la producción de contaminantes, a menudo como consecuencias indeseables o accidentales de distintos procesos industriales. El ciclo aéreo de los contaminantes comienza con la emisión de ellos; a estas sigue el transporte a través de la atmósfera, y este ciclo es completado por su contacto con la gente, vivienda, vegetación y otros objetos. De este contacto puede resultar la eliminación de los contaminantes de la atmósfera, o puede ser seguido por la repetición de un ciclo similar. Como etapa final podemos considerar un posible daño a la salud y propiedades.

Sobre el mundo entero, en muchas áreas urbanas la contaminación deteriora edificios y materiales, daña plantas y cosechas, reduce la visibilidad, y aumenta la mortalidad. A medida que una comunidad se desarrolla, los períodos de fuerte contaminación se hacen más frecuentes y dañinos, a menos que se tome alguna medida apropiada para controlar o limitar la contaminación en la atmósfera.

Medidas efectivas para reducir la contaminación del aire se pueden aplicar siempre, sin embargo a menudo requieren de equipo complicado y costoso, o de reglamento de zonificación inconvenientes. Los costos e inconveniencias de tales medidas, deben compararse con sus efectos sobre la reducción de la contaminación presente y futura de la comunidad. Estas medidas, sean correctivas o preventivas deben representar necesariamente, un compromiso

ESCUELA DE INGENIERIA - BIBLIOTECA - UNIVERSIDAD DE CHILE

entre los costos e inconveniencias que ellas involucran,y el deseo de aire limpio de la comunidad.

Pueden usarse métodos matemáticos para estudiar varios aspectos del problema en un área industrial.Uno de los objetos de tales estudios,es determinar el modelo probable de contaminación y,las contribuciones de cada fuente de contaminación a la concentración media en cada punto.Para realizar esto,se hace imprescindible disponer de datos de las condiciones meteorológicas,y de la distribución de fuentes.Un análisis teórico podría determinar las contribuciones de contaminantes dispersados de cuatro fuentes generales:1.-vehículos,2.-calefacción,3.-incineradores, 4.-industrias.

Los modelos matemáticos se pueden usar para determinar:

1.-Medidas temporales de emergencia para períodos de alto nivel de contaminación.

2.-Eficacia de diversas medidas para reducir la polución en un área urbana.

3.-Efecto de una nueva fuente de polución sobre las concentraciones medias.

4.-Modelos de contaminación para una ciudad después de futuras expansiones.

Como ya mencionamos las etapas que sigue la contaminación del aire son:producción,emisión,transporte,contacto,y daño.En cada una de estas etapas se puede intentar la reducción del peligro de contaminación,y en la mayoría de los casos ya se cuenta con los medios científicos y tecnológicos adecuados.Estos medios consisten esencialmente en lo siguiente:

1.-Mejora de los procesos químicos o físicos.

2.-Recolección de los contaminantes en sus fuentes.

3.-Transformación de polutantes nocivos en inofensivos.

4.-Mejora de los métodos para evacuar polutantes a la atmósfera.

Cuando estos métodos son suficientes para eliminar los peligros e inconvenientes de la contaminación,y,son economicamente aceptables,el problema puede ser facilmente resuelto.A menudo sin embargo,bajo ciertas condiciones meteorológicas,existe mucha contaminación aún después de aplicar estos métodos.

2.2.-Fuentes de contaminantes.

Las fuentes de contaminantes distribuídas en una gran área tales como motores de vehículos,estaciones de gasolina,incineradores domésticos,y chimeneas de calefacción,pueden representarse como una fuente distribuída en un área que sea considerada como un gran número de fuentes puntuales repartidas sobre la superficie.

La distribución geográfica del tráfico se haría dividiendo la superficie de la ciudad en cuadrantes,y dándole a cada uno una densidad promedio del tráfico que les corresponda.La variación horaria del tráfico se puede medir en un punto de la ciudad,y suponer que esta distribución no cambia para distintos puntos de ella.Otro método para el tráfico es su representación por medio de isolíneas de densidad.

Usando métodos similares,es posible incluir en el modelo los cuatro tipos de fuentes de emisión anteriormente considerados.

Se podría añadir al modelo una fuente superficial representando la incineración de basura.Puesto que normalmente no dispondremos de información acerca de su distribución en el área, podremos utilizar la misma del tráfico,que es aproximadamente comparable a la de población;podemos suponer además,que los incineradores operan entre seis y diez de la mañana,con una variación horaria que presenta un máximo hacia las ocho.En cuan-

to a la calefacción,la podemos considerar distribuída en el área de la ciudad en la misma forma que la población.

En lo que se refiere a la industria,podemos evaluar su emisión de contaminantes de acuerdo a los datos que proporcionan los censos industriales.

2.3.-Factores meteorológicos y orográficos.

La mayoría de los peligros de contaminación se ven limitados a los períodos de tiempo durante los cuales las condiciones meteorológicas son desfavorables para la dispersión de los contaminantes.Puesto que practicamente nada puede hacerse con el tiempo,a menudo se ha considerado beneficioso detener las fuentes de contaminación cuando las condiciones desfavorables prevalecen. Puede ser lo indicado reducir solo parcialmente la operación de las fuentes,y aplicar esta medida sólo a algunas de ellas.Es importante poder predecir las condiciones meteorológicas desfavorables para aplicar las medidas necesarias antes que el daño haya comenzado.Las informaciones más importantes para poder hacer tal predicción son:la velocidad del viento que transporta los contaminantes,las características de turbulencia que los dispersa,y la naturaleza de las inversiones térmicas que los confinan a los niveles inferiores de la atmósfera.Con excepción de las precipitaciones y la radiación solar,estos son los factores mas importantes que guardan relación con el fenómeno.

Es de hacer notar que la topografía del terreno vecino al centro urbano que se estudia,influye también como veremos más adelante en la dispersión de los contaminantes,ofreciendo barreras naturales a los vientos.

3.-QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA CONTAMINADA.

3.1.-Teoría de formación fotoquímica del smog.

3.1.1.-Mecanismo de la fotolisis.-En la contaminación atmosférica,existen dos óxidos de nitrógeno importantes,ellos son el óxido nítrico (NO)y el dióxido de nitrógeno (NO_2).Ya hemos mencionado sus comportamientos al ser expuestos a la luz solar,a bajas concentraciones en el aire.

La oxidación del óxido nítrico a dióxido:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad \text{----------(1).}$$

que se realiza en forma rápida a altas concentraciones,como por ejemplo en los escapes de motores al enfriarse a menos de 200°C; a concentraciones de menos de 1 ppm es tan lenta que pierde su importancia.

El dióxido de nitrógeno absorve fuertemente la radiación ultravioleta solar,disociándose:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \quad \text{--------(2).}$$

Para ésta disociación,la radiación efectiva es aquella más corta de 3.700 A°,en circunstancias que al nivel del mar la radiación solar alcanza a los 2.950 A°.

En ausencia de otras reacciones inversas,o que consuman dióxido de nitrógeno bajo la incidencia de la luz solar,este compuesto tendría vida media de sólo dos minutos,es decir,esta foto disociación es muy rápida.

El óxido de nitrógeno no absorve luz solar y por lo tanto no es afectado por ella.

Puesto que el oxígeno atómico es una especie quimicamente activa,a pesar de no ser un radical libre en el sentido de contener un electrón en exceso,el átomo de oxígeno generado en la

fotolisis,reaccionará con una molécula de oxígeno para producir una de ozono:

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad \text{---------(3).}$$

El ozono sin embargo reacciona muy rapidamente con el óxido nítrico producido por la fotolisis inicial,según:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{-------(4).}$$

El resultado total de las ecuaciones dos y cuatro,es un estado en el cual hay presentes pequeñísimas concentraciones de ozono y óxido nítrico.

$$NO_2 + O_2 \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} NO + O_3 \qquad \text{-------(5).}$$

Si inicialmente existe óxido nítrico,la formación de ozono se ve suprimida.Por otra parte la reacción secundaria:

$$O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2 \qquad \text{-------(6).}$$

da origen a óxido nítrico a expensas del dióxido de nitrógeno y el ozono.

Cuando existen hidrocarburos en la atmósfera mezclados con estos gases,la cadena de reacciones sufre cambios fundamentales. La concentración de ozono llega a valores imposibles de explicar por la reacción cinco,y todo el óxido nítrico inicialmente presente,es convertido en dióxido de nitrógeno.Este segundo hecho explica el primero,ya que involucra la no existencia de la reacción inversa en (5),si suponemos que los hidrocarburos transforman al óxido nítrico en dióxido de nitrógeno,sin destruir una cantidad equivalente de ozono.Se observa que los hidrocarburos desaparecen,dando lugar a una variedad de productos que incluyen irritantes y fitotóxicos.La oxidación de los hidrocarburos es iniciada probablemente por oxígeno atómico y en el caso especial de las olefinas por ozono.

Puesto que las olefinas son los hidrocarburos más activos, han sido objeto de mucho estudio y hay de ellos amplia información.

El proceso de la oxidación del óxido nítrico es aún desconocido,sin embargo se puede indicar que por cada molécula de ozono o átomo de oxígeno que ataca olefinas,debe resultar la conversión de más de una molécula de óxido nítrico,de modo que haya acumulación de ozono.

El ataque sobre la olefina y la oxidación sub secuente del óxido nítrico,son procesos muy lentos;por otra parte,sólo una pequeña fracción del oxígeno atómico producido reacciona con las olefinas,la mayor parte de él se une a oxígeno molecular para formar ozono.

Existe hoy día la evidencia de que la ruptura del doble enlace de las olefinas,es la reacción dominante del sistema fotoquímico,sin importar el que la especie inicial sea oxígeno atómico u ozono.Además se ha encontrado que luego del ataque al doble enlace,se origina un compuesto carbonil que corresponde a un extremo de la molécula de olefina.Otros productos observados incluyendo alquil nitratos y peroxi acil nitratos,corresponderían al otro extremo;a esta altura ya se trabaja sólo con sugerencias.

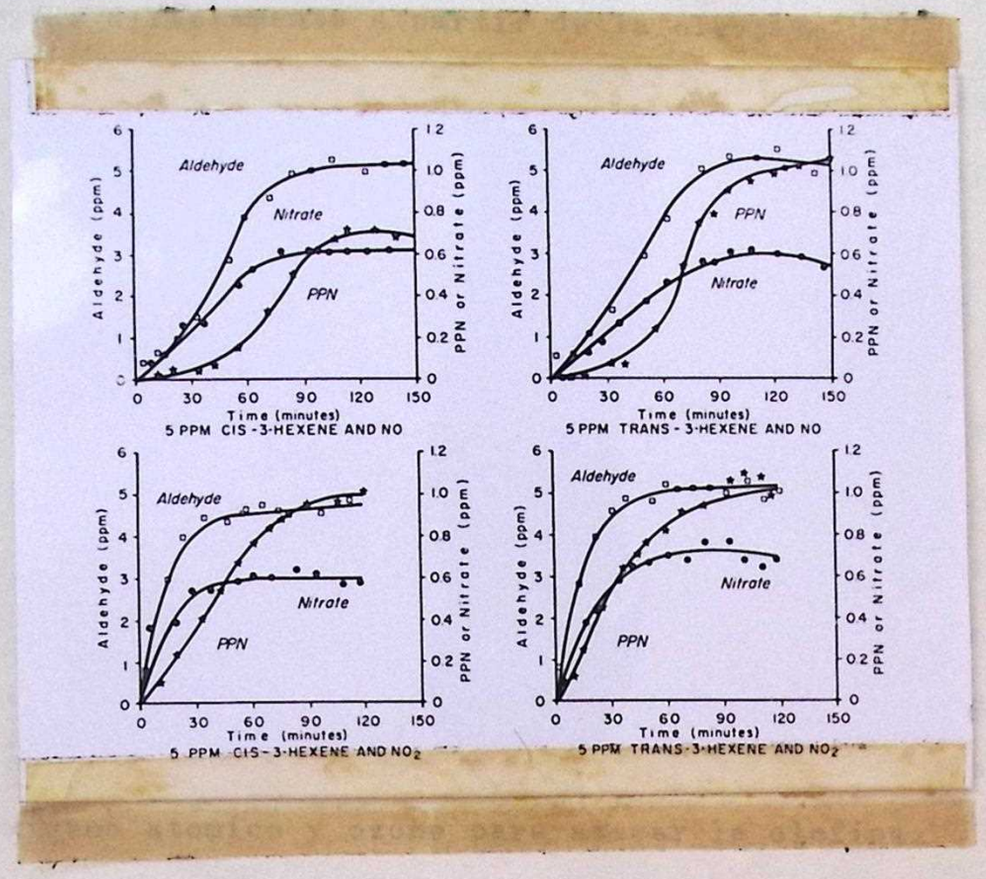
Las velocidades relativas de formación del peroxi acil nitrato y del nitrato,permiten deducir que estos dos compuestos se forman por la reacción del dióxido de nitrógeno con radicales peroxacílicos y radicales alcoxi.

$$RC(=O)OO + NO_2 \longrightarrow RC(=O)OONO_2 \qquad \text{-------(7).}$$

$$RO + NO_2 \longrightarrow RONO_2 \qquad \text{-------(8).}$$

El retardo que se observa en la formación de peroxi acil nitrato,indica que el radical peroxílico se encuentra casi ausente en las primeras etapas de la reacción,mientras que el radical alcoxi se encuentra presente inicialmente y no así en las últimas etapas.

La formación de aldehido relativamente constante,sugiere que



Diagramas de velocidad de aparición de Aldehidos, Peroxi propionil nitrato (PPN), y peroxiacil nitratos durante la oxidación de olefinas con oxidos de nitrógeno.

En este ejemplo las olefinas son hexenos, y cada uno de ellos ha sido fotoxidado con oxido nítrico y dióxido de nitrógeno.

Es de notar que los tres productos formados presentan curvas diferentes. Cuando se usa oxido nítrico la formación de PAN y PPN es demorada. En cambio con dióxido su formación comienza junto con la irradiación de la mezcla.

La formación de aldehido comienza con la irradiación y contínúa aún despues de haber cesado la de nitrato.

se forma directamente a partir de la olefina.

El esquema que se presenta a continuación explica la mayoría de los hechos observados,si bien no es el único que puede hacerlo.Estos hechos son:

1.-Los productos formados:productos carbonílicos cuantitativos,peroxi acil nitratos,y alquil nitratos.

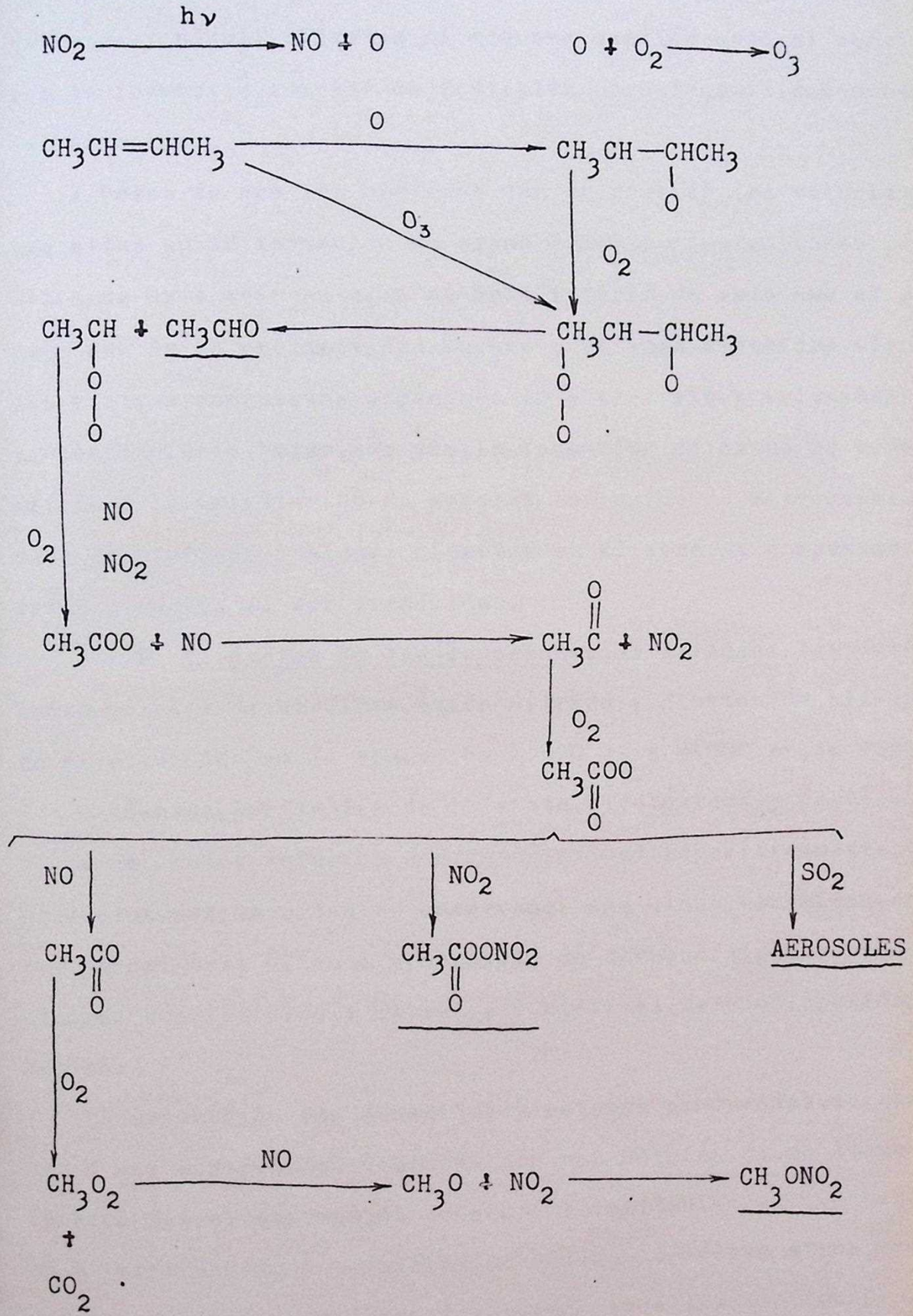
2.-Las curvas concentración vs.tiempo.Los radicales peroxiacílicos reaccionan preferentemente con óxido nítrico mientras éste predomine sobre el dióxido de nitrógeno.Cuando la conversión del óxido nítrico se ha completado,cesa la formación de nitrato y la de peroxi acil nitrato se acelera.La velocidad de formación del aldehido es influenciada sólo por la disponibilidad de oxígeno atómico y ozono para atacar la olefina.

3.-Cuando el dióxido de nitrógeno se usa como material de partida,el período de inducción para la formación de peroxi acil nitrato es casi eliminado.La formación de nitrato no es afectada,pero se debe recordar que algo de óxido nítrico se forma por fotolisis.La formación de aldehidos (acetaldehidos) se acelera también por el uso del dióxido de nitrógeno,puesto que esto aumenta la velocidad de producción de oxígeno atómico.

4.-Varios pasos en el esquema propuesto muestran la conversión de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno que ha sido observada directamente,y es necesario tener en cuenta para la formación de ozono en estos sistemas.De hecho el ataque de una molécula de olefina por un átomo de oxígeno o una molécula de ozono, debe dar origen a la oxidación de más de una molécula de óxido nítrico.El esquema consulta esto.

5.-Experimentos realizados,muestran que la formación de aerosoles,es incrementada por la presencia de dióxido de azufre,y que esta formación se ve demorada cuando el material inicial es óxido nítrico.Esto se puede explicar por la posibilidad que tienen tanto el óxido nítrico como el dióxido de azufre de combi-

ESQUEMA DE FOTOXIDACION DE MEZCLAS DE OLEFINAS Y OXIDOS DE NITROGENO EN AIRE.



Los productos subrayados son los observados en la atmósfera. Las olefinas están representadas por el 2-Buteno.

narse con los radicales peroxiacílicos.

También se ha mostrado que la irradiación de mezclas de aldehido con óxido de nitrógeno en aire,dan origen a peroxi acil nitratos y alquil nitratos,el esquema explica esto al considerar la formación inicial de radicales peroxiacetílicos a partir del aldehido.

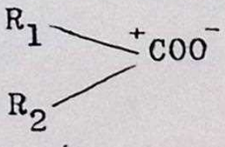
A pesar de que las olefinas dan en general las velocidades más altas en la formación de ozono y,las concentraciones más altas de este compuesto,no se debe inferir de esto que el proceso sea de su exclusividad.Muchas parafinas,aldehidos,alcoholes y otros compuestos orgánicos lo hacen,pero a velocidades y concentraciones bajas,más aún,la formación de ozono no está limitada a la irradiación de mezclas con óxido de nitrógeno;mezclas de olefinas y alquil nitritos en el aire,se comportan en forma parecida al ser irradiadas.

3.1.2.-Productos de las reacciones:Al irradiar las mencionadas mezclas de olefinas,óxido nítrico y dióxido de nitrógeno en aire,con luz en la región de 3.000 Aº a 4.000 Aº,se forman los oxidantes,irritantes de la vista,fitotóxicos y partículas a que nos hemos referido con anterioridad.Específicamente,los productos más importantes observados son ozono,aldehidos,cetonas,peroxi acil nitrato y monóxido de carbono.Algunos productos menores son los alquil nitratos y nitritos,metanol,epóxidos y keteno.

La mayoría de los aldehidos y cetonas producidos,corresponden a una ruptura del doble enlace,con adición de un átomo de oxígeno.Así,el etileno,da origen a formaldehido,el 1,3 butadieno a formaldehido y acroleína,etc.Además aparecen otros aldehidos en pequeñas cantidades,incluyendo aquellos con igual número de carbonos que la olefina original,por ejemplo propionaldehido a partir del propileno.Esto sumado a la formación de epóxido,muestra que la ruptura del doble enlace no es el único

proceso que consume olefinas.

Como responsables de la irritación a la vista,se ha identificado al formaldehido,acroleína y peroxi acil nitrato.Como fitotóxicos al ozono y al peroxi acil nitrato,además,otros dos compuestos no identificados;uno de estos,es producido por la reacción oscura de ozono con olefinas de tres o más carbonos a un lado del doble enlace.Este tóxico tiene una vida corta;producido a partir de ozono y 2 penteno,presenta una vida media de tres minutos,mientras que a partir de ozono y 3 hepteno alcanza quince minutos.Se ha sugerido que puede ser un zwitter ión:



o un complejo ozono-olefina.El otro tóxico no identificado,es producido por la irradiación de aldehidos en la atmósfera;peroxiácidos de tres o más carbonos,parece ser una posibilidad para este producto,a pesar de que el ácido peroxiacético,producido por irradiación de acetaldehido en aire,produce un daño no típico en la vegetación.

Como ya se dijo,la cantidad de partículas de materia,formadas por irradiación de escapes de vehículos,diluídas en aire,es una función del contenido de azufre del combustible,y que el agregado de pequeñas cantidades de dióxido de azufre a las mezclas aire-escape,dan origen a un incremento extraordinario de la velocidad de formación de aerosoles.La naturaleza de las partículas no ha sido establecida,si bien se sabe están compuestas de materias orgánicas,azufre y nitrógeno.

3.1.3.-<u>Velocidad de absorción de los procesos primarios</u>.-La atmósfera inferior recibe radiación solar no sólo directamente del sol,sino también del cielo,y en el rango ultravioleta esta última puede ser la más importante.

El gráfico 3,muestra la radiación recibida por una superfi-

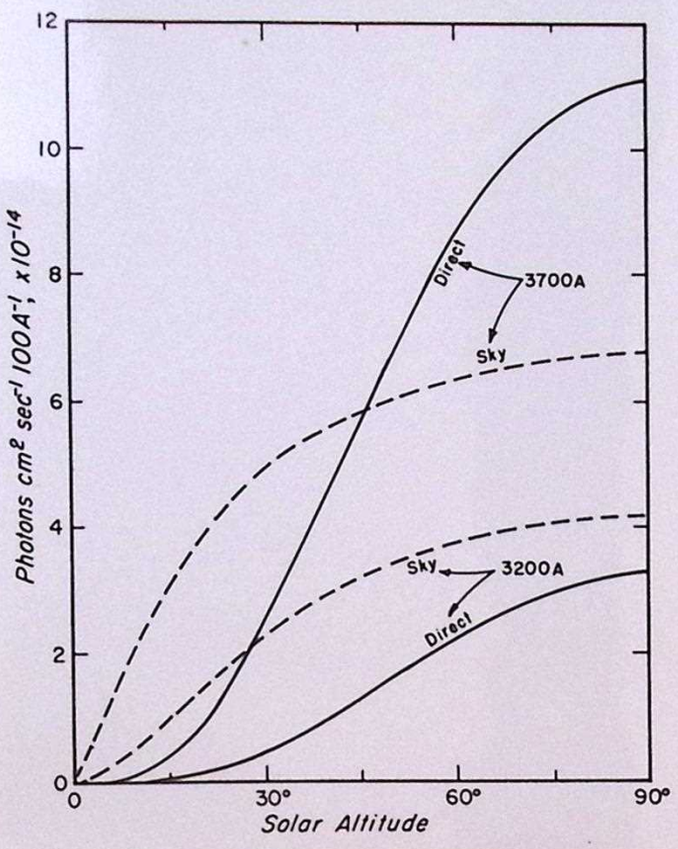


Figura 3.

Radiación directa del sol y del cielo en la atmósfera baja.

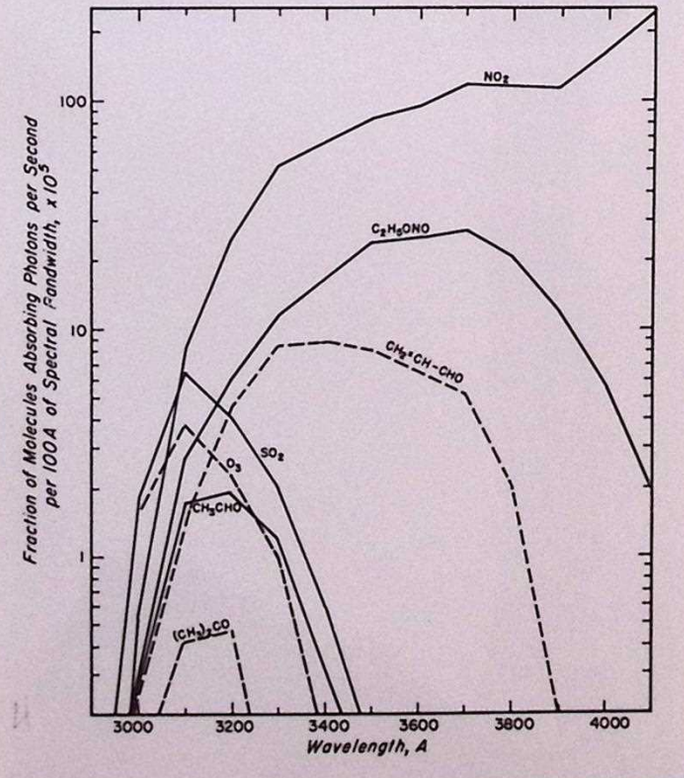


Figura 4.

Velocidades representativas de absorción de la radiación ultravioleta solar por contaminantes en la atmosfera inferior.

Valores para altitud solar de 45°.

cie horizontal,para bandas de 100 A° centradas a 3.200 A° y 3.700 A°,en condiciones representativas de difusión y absorción ozónica de la atmósfera.

Tomando en cuenta los coeficientes de absorción de las sustancias presentes en el aire contaminado,y en base a este gráfico,es posible estimar sus velocidades de absorción(gráfico 4).

Es notable el amplio rango y dominio del dióxido de nitrógeno y de los nitritos (en el gráfico C_2H_5ONO).La absorción de otras sustancias como nitratos y peróxidos,es demasiado débil para aparecer en un diagrama,y,pueden ser eliminados en lo que se refiere a absorción.La velocidad con que absorven las cetonas (acetona en el gráfico) es tan pequeña,que sólo pueden considerarse como contribuyentes menores;aún con los aldehidos puede hacerse igual cosa.

Pero no sólo las velocidades de absorción constituye un factor de eliminación,la acroleína por ejemplo es un fuerte absorvente de ultravioleta solar,pero es fotoquímicamente inerte.El ozono absorve apreciablemente,aún en la baja atmósfera,pero la velocidad de su fotodisociación para dar oxígeno atómico es pequeña en relación a la del dióxido de nitrógeno.Restan así tres o posiblemente cuatro sustancias conocidas,o tipos de sustancias,como posibles absorvedores:dióxido de nitrógeno,nitritos, dióxido de azufre,y talvéz aldehidos.Sin embargo dos de estos cuatro,nitritos y aldehidos,son ya productos en la reacción total.

En la tabla IV tenemos los procesos fotoquímicos primarios con sus rendimientos cuánticos respectivos;como se puede ver existen varios puntos dudosos,así,para el dióxido de nitrógeno el rendimiento cuántico es dudoso en el rango de 3.660 A° a 4.350 A°,lo que impide hablar en forma certera de la generación de oxígeno atómico por fotolisis de este producto.A 4.050 A° parece existir más que una fotolisis,la producción de una mo-

lécula excitada.

TABLA IV.

PROCESOS FOTOQUÍMICOS PRIMARIOS EN EL AIRE.

Reacción	Rendimiento cuántico.
$NO + h\nu \longrightarrow NO + O$	~ 1 a $\lambda \leq 3.660$ A° 0 a 4.350 A°
$RCH_2ONO + h\nu \longrightarrow RCHO + HNO$	? posiblemente 0
$RCH_2ONO + h\nu \longrightarrow RCH_2O + NO$	? posiblemente < 1.
$SO_2 + h\nu \longrightarrow SO_2^*$	
$SO_2^* + O_2 \longrightarrow SO_4$?	$\sim 3 \times 10^{-3}$ - 0,3
$RCHO + h\nu \longrightarrow R + CHO$	0,2 - 0,8.

Para los alquil nitritos hay evidencia que puede interpretarse de dos maneras:como un arreglo intramolecular o una disociación,en ambos casos se desconoce el rendimiento cuántico.

Para el dióxido de azufre,el proceso fotoquímico primario, es la producción de una molécula excitada más que una disociación;su rendimiento cuántico indirectamente estimado,varía en un rango de 100 veces.

Para los aldehidos el proceso es incierto al igual que el rendimiento.

Tomando en cuenta los procesos primarios y su rendimiento, las concentraciones encontradas y las velocidades de absorción, es posible conocer las velocidades de formación de los productos secundarios. (Gráfico 5).

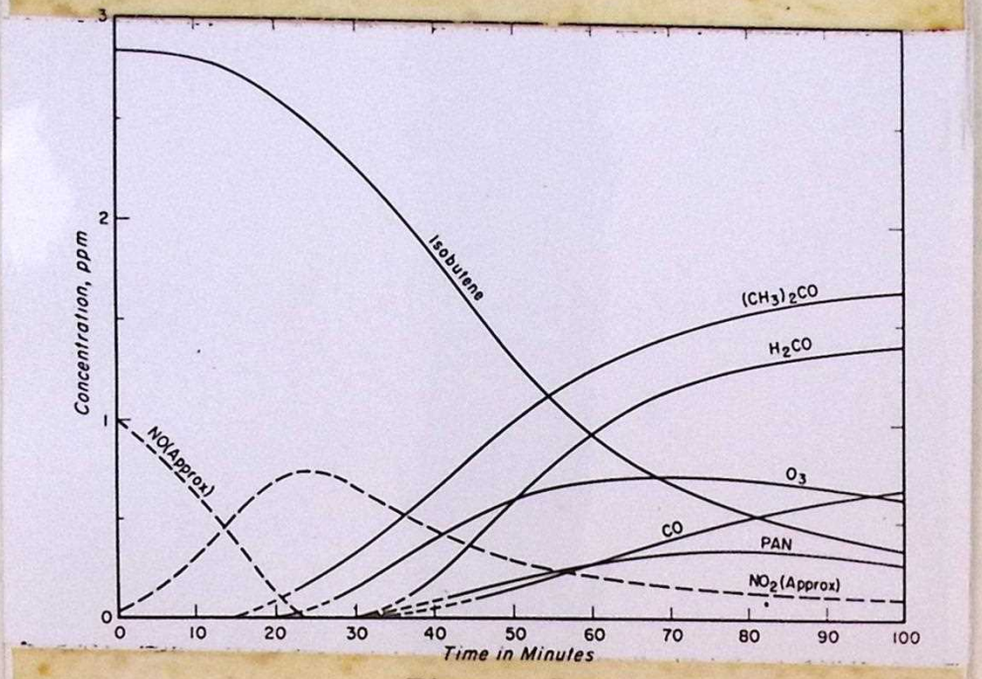


Figura 5.

Cambios de concentración durante la irradiación de una mezcla de Oxido Nitríco (con algo de Dióxido de Nitrógeno) e Isobuteno en aire.

Los tiempos de aparición de los productos son aproximados.

3.1.4.-Reacciones secundarias.-El oxígeno atómico reacciona con casi cualquier sustancia molecular presente,pero sólo dos de ellas nos interesan:oxígeno molecular y olefinas.Una comparación de las velocidades de estas reacciones,indica que a las concentraciones usuales,el 99% de oxígeno atómico reacciona con oxígeno molecular,y sólo algunos décimos con olefinas.

Similarmente,de las muchas reacciones que el ozono puede realizar,sólo dos de ellas tienen importancia;nuevamente las concentraciones que encontramos en la atmósfera,nos hacen concluir que casi todo el ozono reacciona con óxido nítrico.

La prevalencia de las tres ecuaciones:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \quad \text{----------} \quad \phi k_a$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \quad \text{----------} \quad k_2$$

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{----------} \quad k_3$$

significa no sólo que la mayoría del dióxido de nitrógeno fotoquimicamente disociado se vuelve a formar,sino que este conjunto debe controlar las concentraciones de óxido nítrico,dióxido de nitrógeno y ozono,como así también la concentración estacionaria de oxígeno atómico.

Las relaciones aproximadas son:

$$\frac{(NO)\,(O_3)}{(NO_2)} \simeq \frac{\phi k_a}{k_3} \qquad 10^{-2}\text{ppm con sol a } 45^\circ$$

$$(O) \simeq \frac{\phi k_a (NO_2)}{k_2 (O_2)(M)} \simeq \qquad 2 \times 10^{-8}\text{ppm con sol a } 45^\circ\text{, y siendo } (NO_2) \simeq 0{,}1\text{ppm}$$

3.1.5.-Origen de los compuestos iniciales.-El dióxido de nitrógeno necesario,proviene de las combustiones en general.Tanto en los hogares de las calderas,como en los cilindros de las máquinas de combustión interna,debido a las altas temperaturas existentes,se combina nitrógeno con oxígeno para formar óxido

nítrico;al salir los vapores a la atmósfera y enfriarse bajo los 200°C,el equilibrio de la reacción:

$$NO + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons NO_2$$

se desplaza fuertemente hacia la derecha,transformando casi todo el óxido nítrico en dióxido de nitrógeno.

Las olefinas las proporcionan en general,los escapes de máquinas de combustión interna que favorecen la salida de hidrocarburos crudos,por los bajos excesos de aire usados.

Finalmente,el oxígeno molecular,es un componente normal de la atmósfera.

3.2.-Reacciones del ozono.

Antes de continuar,analizaremos brevemente las reacciones que es capaz de realizar el ozono en la atmósfera contaminada. La mayoría de estas reacciones han aparecido más arriba,sin embargo las expondremos de nuevo para tratar de ordenarlas desde este punto de vista.

La descomposición térmica del ozono es de secundaria importancia frente al resto de las reacciones,debido a la temperatura y a las concentraciones que presenta.

Las reacciones principales son el conjunto ya mencionado:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \quad ------\phi \times k_a \times (NO_2)$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_2 + M$$

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad ------k_3 \times (NO)\ (O_3)$$

La velocidad de la primera reacción por tratarse de una fotolisis,será proporcional a la intensidad de la radiación absorvida y a su rendimiento cuántico "ϕ".Si suponemos que todo el dióxido de nitrógeno que hay en la atmósfera,recibe la radiación adecuada y se fotoliza,podremos considerar que la velo-

cidad de la reacción es proporcional a la concentración del dióxido de nitrógeno y quedará representada por:

$$- k_a (NO_2)$$

La velocidad de la tercera reacción será:

$$k_3 (NO) (O_3)$$

Igualando la velocidad de estas dos reacciones tendremos la expresión ya vista:

$$\frac{k_a}{k_3} :: \frac{(NO)(O_3)}{(NO_2)}$$

Como además de estas reacciones existen otras en que participan los mismos elementos, si bien tienen velocidades menores, esta ecuación será aproximada. Sin embargo nos sirve para mostrar que las concentraciones de ozono y óxido nítrico que pueden coexistir a una temperatura dada, están severamente limitadas, ya que esta expresión presenta valores menores que la unidad, lo que muestra la mayor velocidad de la tercera reacción; así por ejemplo, si la $(O_3) = 20$ pphm, $(NO_2) = 5$ pphm, y $\frac{k_a}{k_3} = 1.0$ ppm,

resulta $(NO) = 0,25$. Es decir que la velocidad de la tercera reacción será igual a la de la primera a una concentración de 0,25 pphm de óxido nítrico.

Sin embargo, diversos factores se combinan para hacer que el valor real de las razones de las concentraciones difiera un poco del calculado; por ejemplo no hemos considerado la reacción:

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$$

cuya velocidad es de 300 a 1000 veces más lenta que la reacción del ozono con el óxido nítrico, pero aún así, es lo bastante rápida para tener importancia relativa en el aire, pues la sigue la reacción rápida:

$$NO + NO_3 \longrightarrow 2NO_2$$

que hará decrecer suavemente la razón de concentraciones.

Con las olefinas el ozono lleva a cabo reacciones que analizaremos detenidamente más adelante, sin embargo, haremos notar aquí algunos aspectos de ellas:

a).-Existe acuerdo general respecto al valor de las constantes de velocidad de estas reacciones. (Son reacciones de 2º orden).

TABLA V

TABLA DE CONSTANTES DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN PARA REACCIONES DE OZONO.

Compuesto reaccionante con ozono.	Constante de veloc. según este trabajo.	k (ppm^{-1}, min^{-1}) cadle & Schadt #
2 penteno(cis-trans)	0,24	-
3 hepteno(cis-trans)	0,13	-
Ciclohexeno	-	0,087
2 buteno(cis)	0,072	-
1 hexeno	0,015	0,015
Propileno	0,012	0,0092
1-3 butadieno	0,012	-
1 penteno	0,011	0,0078
Isobutileno	0,009	-
Etileno	0,002	0,0045
Acroleína	0,0011	-
Crotonaldehido	0,0011	-
Acetileno	-	0,0001
Xileno	menor que 0,0003	-
Keteno	" " 0,0001	-
Oxido nítrico	-	32.0
Dióxido de nitrógeno	-	0,077

b).-Estas reacciones son fuente importante de aldehidos.

c).-Se trata de reacciones extraordinariamente exotérmicas.

Las reacciones de ozono con parafinas son tan lentas que no tienen importancia.

Con hidrocarburos aromáticos,las reacciones practicamente no existen debido a las bajas concentraciones de estos.

Con aldehidos y cetonas vale lo dicho para las parafinas.

3.3.-Formación fotoquímica de radicales libres.

Los radicales libres tienen dos orígenes,uno fotoquímico primario,y otro secundario en base a reacciones ozono-olefinas.

Como medio para analizar este aspecto,nos basaremos en la tabla siguiente:

TABLA VI

FORMACIÓN FOTOQUÍMICA DE RADICALES LIBRES.

Radical formado	Origen posible	Conc.mínima del comp.originario para formar 1pphm/hr del radical Z = 45° pphm
Alquilo R·	Aldehidos	8
	Cetonas	40
	Alquil nitritos	0.2
	Peroxiacilos o Acilo nitritos	3
Formilo HĊO	Aldehidos	8
Acilo RĊO	Cetonas	40
	Dicetonas	10
	Acilo nitritos	3
Alcoxilo RO	Peróxidos orgánicos	100
	Alquilo nitritos	0.2
Hidroxilos OH	Peróxido de hidrógeno	7
	Acido nitroso	no conocido
	Acido nítrico	100

de ella podremos decir:

a).-Alquilos se forman a una velocidad mayor de 1 pphm por hora, originados por fotolisis de aldehidos y posiblemente de alquilo nitritos y acilo nitritos; en especial, formilo se genera por fotolisis de diversos aldehidos.

b).-Por fotolisis de alquilo nitritos, se producen radicales alcoxilos a velocidades superiores de 1 pphm por hora.

c).-No se forman fotoquímicamente acilos ni hidroxilos a velocidades de 1 o menos pphm por hora.

Parece muy posible que los radicales libres reaccionen con oxígeno molecular, siguiendo algunas reacciones:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow \text{peroxi alquilo } R\text{-}O\text{-}O\text{-}$$

$$H\dot{C}O + O_2 \longrightarrow \text{peroxi formilo } HCO\text{-}O\text{-}O\text{-}$$

$$R\dot{C}O + O_2 \longrightarrow \text{peroxi acilos } RCO\text{-}O\text{-}O\text{-}$$

$$H\cdot + O_2 \longrightarrow \text{hidroxiperoxilo } H\text{-}O\text{-}O$$

3.4.-Fotoxidación de hidrocarburos.

Como ya fué mencionado, el ozono no reacciona, o lo hace muy lentamente con las parafinas, nos atendremos en consecuencia a sus reacciones con las olefinas. Las olefinas emitidas en las fases de escape de los motores de combustión interna, reaccionan rápidamente con el ozono dando origen a fitotóxicos.

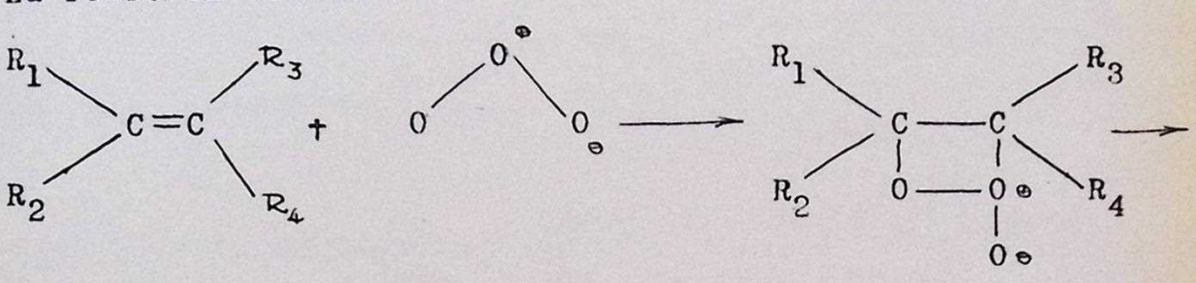
El análisis de los productos de esta reacción por espectrografía al infrarrojo, mostró aldehidos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, trazas de ácidos, y unos productos de transición que en un principio se pensó eran ozónidos, pero consideraciones acerca de las bandas de absorción hicieron abandonar esta posibilidad.

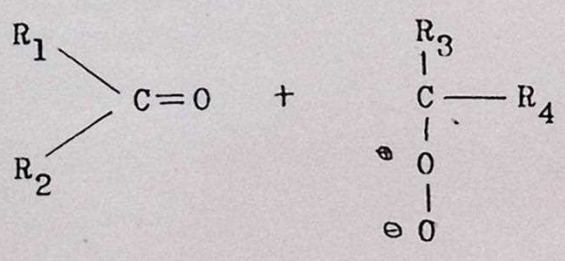
El mecanismo actualmente aceptado basa su interpretación en

darle a estos compuestos la identidad de un zwitter-ión.La idea nació a raíz de la inestabilidad de este compuesto,que aún a bajas concentraciones en el aire,presenta una vida media de algunos minutos,lo que sugiere un complejo ozono-olefinas transitorio,o un zwitter-ión.La prefrencia por este último se funda en consideraciones espectrográficas.

Además el zwitter-ión ofrece una interpretación adecuada a los productos resultantes.

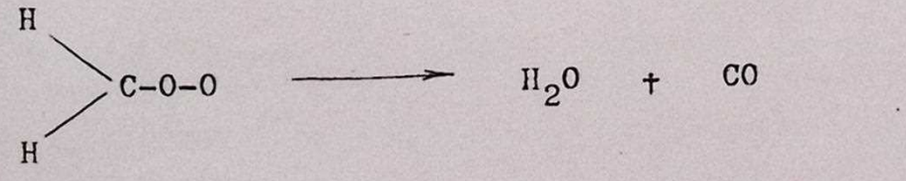
La reacción sería:

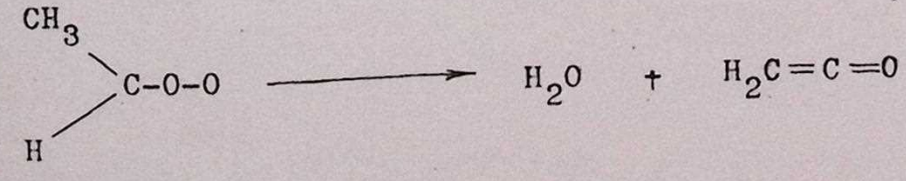


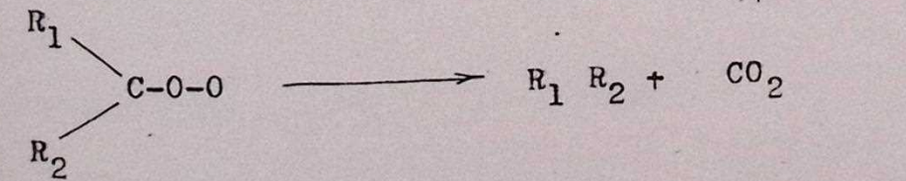


zwitter-ión.

El zwitter-ión resultante puede descomponerse por lo menos de tres maneras:





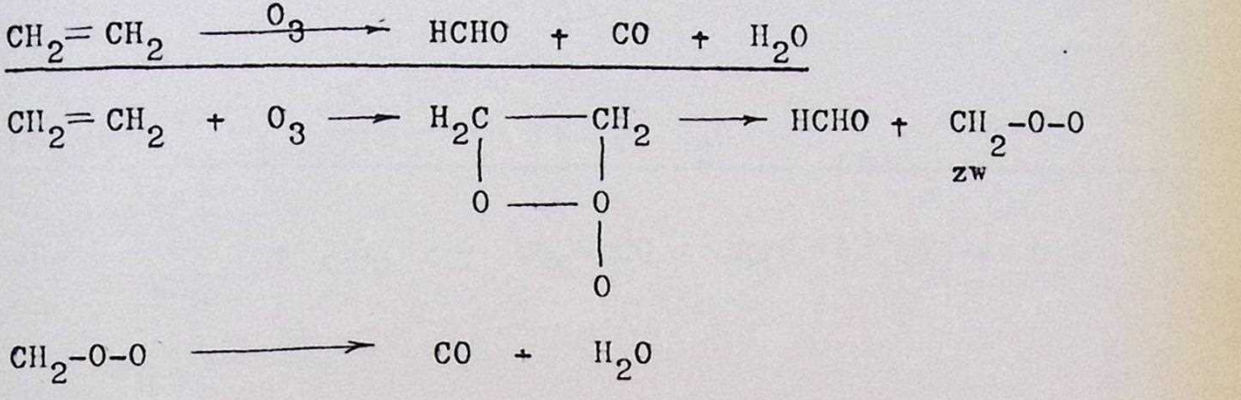


De este modo el monóxido y el dióxido de carbono,sirven como indicadores de la descomposición del zwitter-ión.Según parece la reacción ozono-olefinas deja al zwitter-ión con un exceso de energía que rompe los enlaces,pero cuando la cadena es larga es-

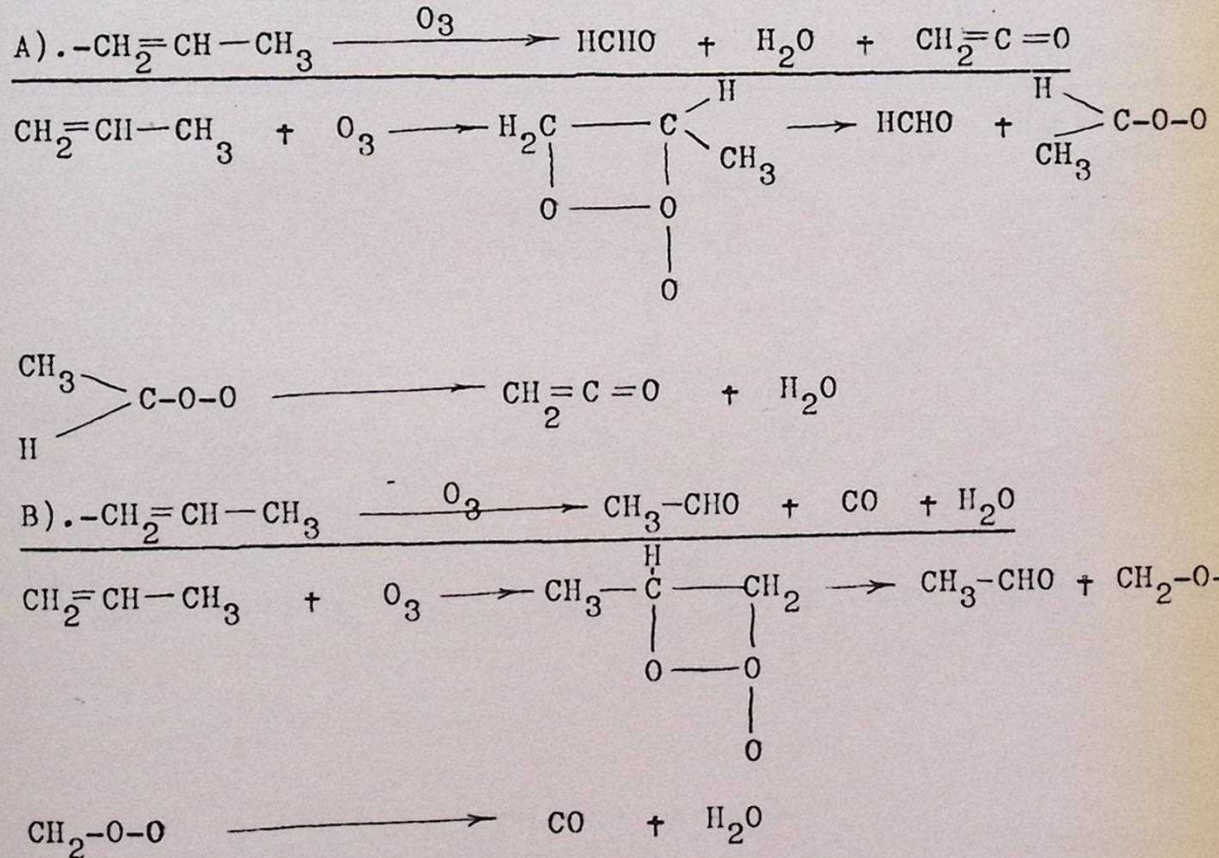
ta energía puede ser absorvida en vibraciones moleculares. Así, si la olefina usada es de cadena larga, el monóxido y el dióxido de carbono producido es poco.

Algunos ejemplos:

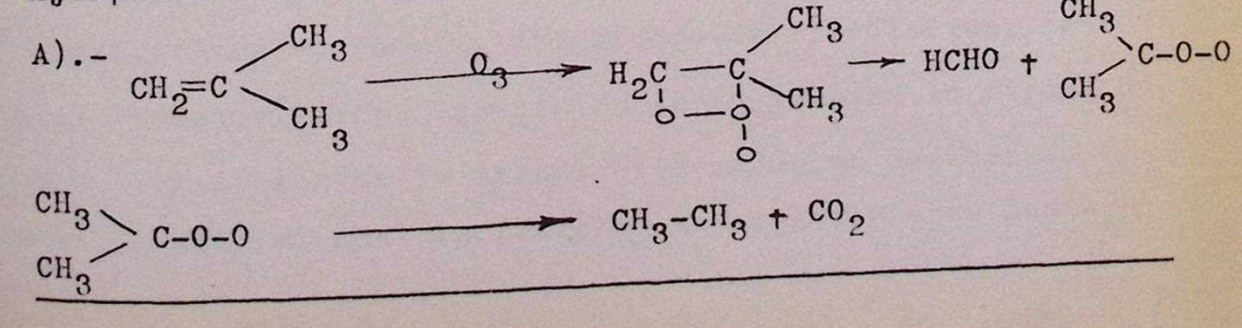
Ejemplo Nº1: ETILENO + OZONO

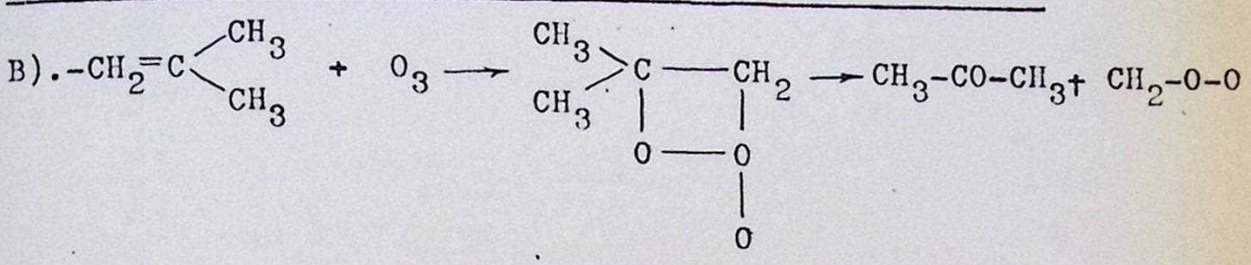


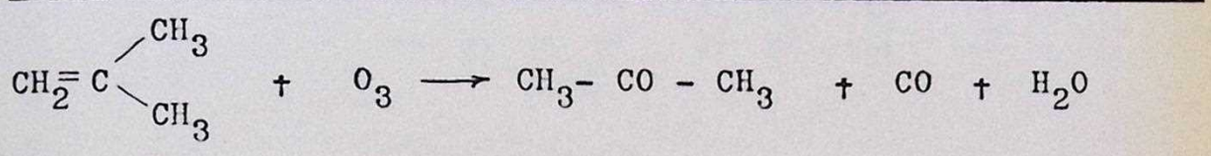
Ejemplo Nº2: PROPILENO + OZONO



Ejemplo Nº 3: ISOBUTILENO + OZONO

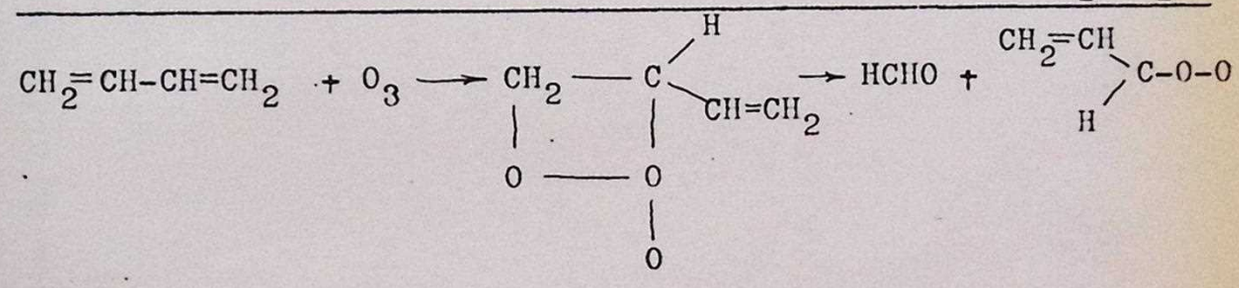


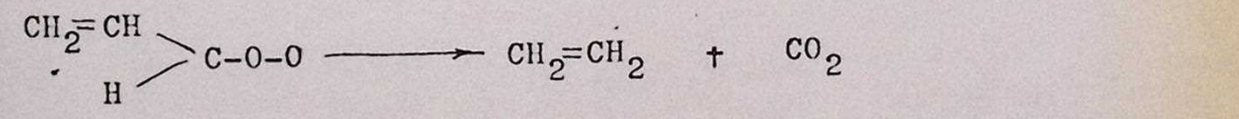




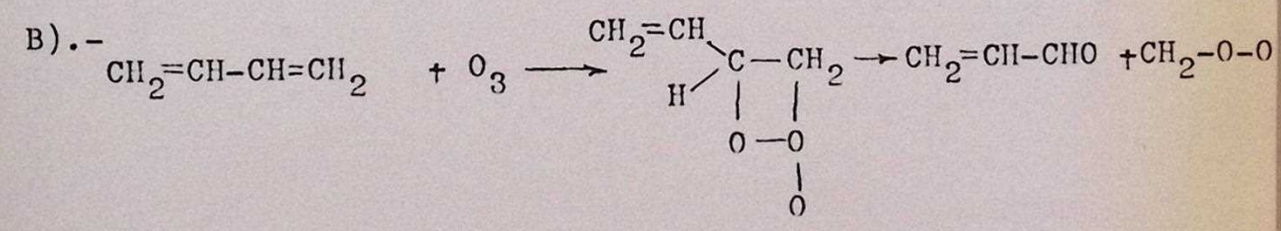
Ejemplo Nº4: 1-3 BUTADIENO + OZONO.

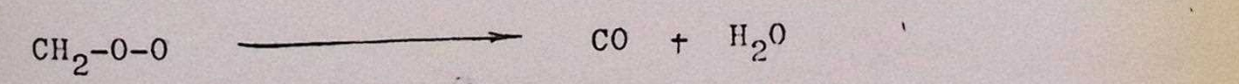
A).-$CH_2=CH-CH=CH_2 + O_3 \rightarrow HCHO + CH_2=CH-CHO + CO_2 + CO + H_2O +$ $CH_2=CH_2$





B).-





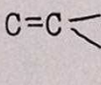
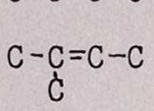
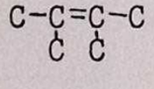
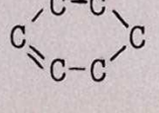
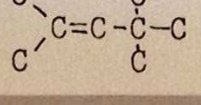
Al irradiar la mezcla la variación de las concentraciones del hidrocarburo en función del tiempo de irradiación, presenta ciertas características especiales según muestra la figura 6.

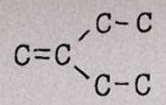
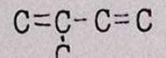
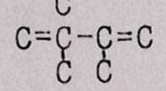
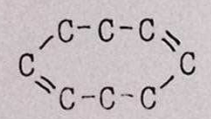
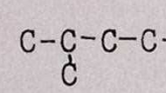
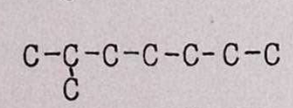
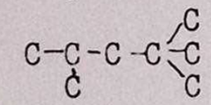
A la iniciación de la irradiación sigue un período de inducción durante el cual la reacción se va acelerando hasta al-

TABLA VII

VELOCIDAD DE DESAPARICION DE HIDROCARBUROS EN FUNCION DE LA ESTRUCTURA.

Fotoxidación de 3 ppm de hidrocarburo con 1 ppm de NO o NO_2.

Nombre	Estructura	Velocidad (pphm/min)	Velocidad normalizada de reacción (min^{-1} 10^{-2})
Etileno	C=C	0,42	0,15
Propileno	C=C-C	3,62	1,91
1-Buteno	C=C-C-C	3,06	1,46
Trans-2-buteno	C-C=C-C	21,60	13,70
Cis-2-buteno	C-C=C-C	9,76	8,13
Isobutileno		8,6	3,36
1-Penteno	C=C-C-C-C	3,72	1,69
2-metil-2-buteno		16,30	9,06
2-3-dimetil-2-buteno		52,90	22,00
Ciclohexeno		6,07	3,19
3-Hepteno	C-C-C=C-C-C-C	3,74	2,20
2-4-4-trimetil-2-penteno		4,43	2,11

2-Etil-1-buteno		4,57	2,86
1-2-Butadieno	C=C=C-C	5,68	2,70
1-3-Pentadieno	C=C-C=C-C	6,27	3,48
2-Metil-1-3-butadieno		8,07	5,04
2-3-Dimetil-1-3-butadieno		5,30	3,79
1-5-Hexadieno	C=C-C-C-C=C	3,54	1,97
1-5-Ciclooctadieno		11,10	5,05
2-Metil pentano		0,22	0,08
2-Metil heptano		0,35	0,14
2-2-4-Trimetil pentano		0,30	0,10
Stoddards solvents		0,50	0,13
Xileno		2,13	1,07
Metil etil cetona		0,30	0,10
Tricloro etileno		0,75	0,28

Velocidad normalizada: a concentración media de hidrocarburo durante la determinación de la velocidad.

TABLA VIII

VELOCIDAD DE DESAPARICION DE HIDROCARBUROS EN FUNCION DE SU ESTRUCTURA.

Fotoxidación de 6 ppm de hidrocarburo con 2 ppm de NO o NO_2.

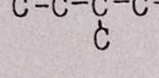
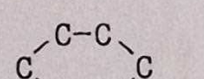
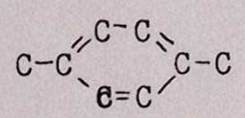
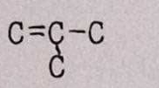
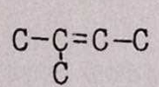
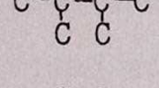
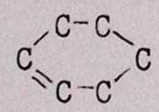
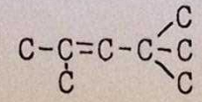
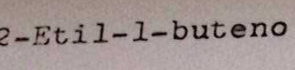
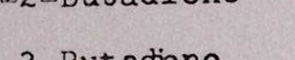
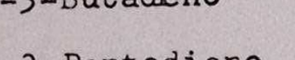
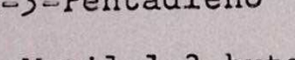
Nombre	Estructura	Velocidad (pphm/min)	Velocidad normalizada (min^{-1} 10^{-2})
Metano	C	0,00	0,00
Pentano n	C-C-C-C-C	0,10	0,02
Isopentano		0,10	0,02
3-Metil pentano		0,70	0,15
Ciclo hexano		0,30	0,05
Etileno	C=C	1,63	0,54
Xileno		7,83	1,82

TABLA IX.

PRODUCTOS DE LA FOTOXIDACION DE OLEFINAS CON OXIDOS DE NITROGENO.

Olefinas	Estructura	Concent. (ppm)	Oxido de N 1 ppm	Productos identificados (ppm) Formaldehido	CO	Acil nitratos	Aldehidos	Otros
Etileno	C=C	6	NO	2,25	2,00	2,00		
Propileno	C=C-C	3	NO	1,20		0,35	1,20	
1-Buteno	C=C-C-C	3	NO_2	1,32	0,08	0,05		Propanal 2,80
Trans-2-buteno	C-C=C-C	3	NO_2		2,20	0,52	4,20	
Cis-2-buteno	C-C=C-C	3	NO		1,00	0,55	2,72	
Isobutileno		3	NO_2	2,05	0,70	0,45		Acetona 1,80
Penteno	C=C-C-C-C	3	NO	1,60	0,80	0,12		Butilaldeh. 1,20
2-Metil-2-buteno		3	NO	1,50	0,60	0,88	2,32	Acetona 1,35
2-3-Dimetil-2-buteno		3	NO	0,80	0,70	1,00		Acetona 3,75
Ciclohexeno		3	NO	1,20	0,60	0,23		
3-Hepteno	C-C-C=C-C-C-C	3	NO_2	2,30	0,80	0,15	3,50	
2-4-4-trimetil-2-penteno		3	NO	1,20	0,80	0,30		Acetona 0,63

2-Etil-1-buteno		3	NO	1,60	0,60	0,16		Dietilket. 1,70 ACROELEINA
DIENOS.								
1-2-Butadieno	C=C=C-C	3	NO_2	0,10	0,20	0,05		
1-3-Butadieno	C=C-C=C	3	NO_2	1,80	0,80	0,05		1,70
1-3-Pentadieno	C=C-C=C-C	3	NO	1,90	1,32	0,30	3,92	1,0
2-Metil-1-3-butadieno		3	NO	1,70	0,90	0,20	2,70	1,2
2-3-Dimetil-1-3 butadieno		3	NO	2,00	1,20	0,55	3,89	
1-5-Hexadieno	C=C-C-C-C=C	3	NO	2,70	0,30	0,03	2,30	
1-5-Ciclo octadieno		3	NO_2	1,05	0,68	0,25	3,35	

Productos identificados después de 100 min de irradiación.

Acil nitratos calculados como acetil nitrato.

Aldehidos calculados como acetaldehido (menos formaldehido).

canzar una velocidad que se mantiene constante,hasta el momento en el cual la mayoría del dióxido de nitrógeno ha reaccionado.A este período se le llama período de exceso para señalar que en el la velocidad es más rápida de lo que se puede explicar por la reacción de la olefina (en este caso isobutileno) con átomos de oxígeno y moléculas de ozono.Este período es seguido por otro de velocidad constante pero menor,que puede justificarse como la reacción de la olefina.

La velocidad de la reacción está estrechamente ligada a la estructura de la olefina,por ejemplo el trans 2 buteno,1-3 butadieno e isobutileno,desaparecen rapidamente,mientras que otros como el etileno lo hacen en forma lenta.Para las primeras olefinas,de cuatro carbonos,la vida media es del orden de 30 min, en cambio para el etileno es de cuatro horas.Vidas aún superiores,talvez de días se evidencian en hidrocarburos saturados(tablas VII y VIII).

La mayoría de los valores presentados en estas tablas,fueron obtenidos en base a una sola experiencia,de modo que no tienen un valor estadístico.Al reproducirse algunos de estos experimentos,se constató un error de reproducción de 10%.

En lo que se refiere a los productos de la fotoxidación de hidrocarburos,como puede apreciarse en la tabla IX,se encontró lo que era de esperar,de este modo se obtuvo del etileno,formaldehido,del propileno,formaldehido y acetaldehido,del isobutileno formaldehido y acetona,del 1,3 butadieno,formaldehido y acroleína.Los esquemas de estas cuatro reacciones,se muestran algunas páginas más adelante.Otro producto que invariablemente apareció fué el monóxido de carbono.

Todos estos productos toman en cuenta de un 60% a un 90% de la olefina reactada y el resto se distribuye entre productos menores como acil nitratos,alquilo nitratos,epóxidos y otros aldehidos.

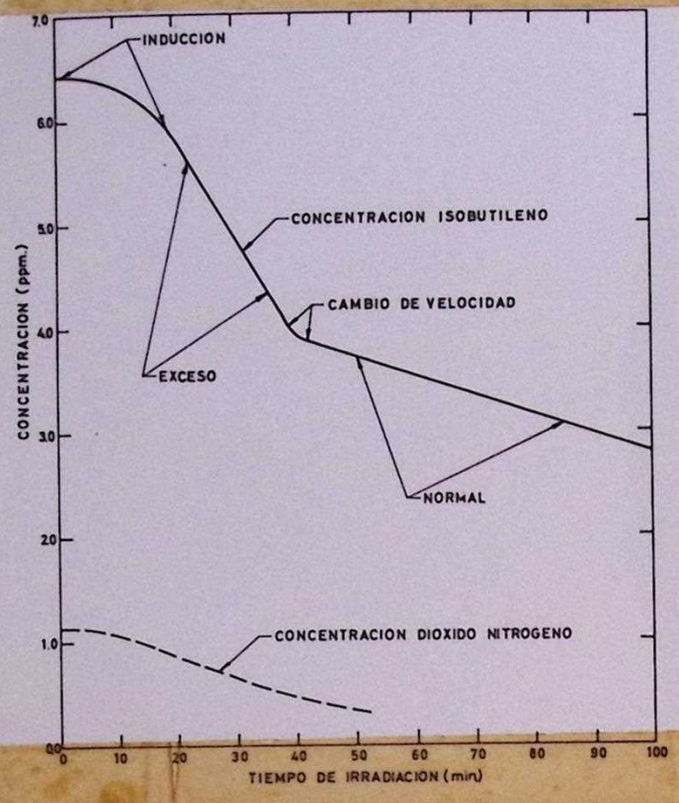


Figura 6.

Experimento típico de fotoxidación que muestra las variaciones de concentraciones de Dióxido de Nitrógeno e Isobutileno en función del tiempo de irradiación.

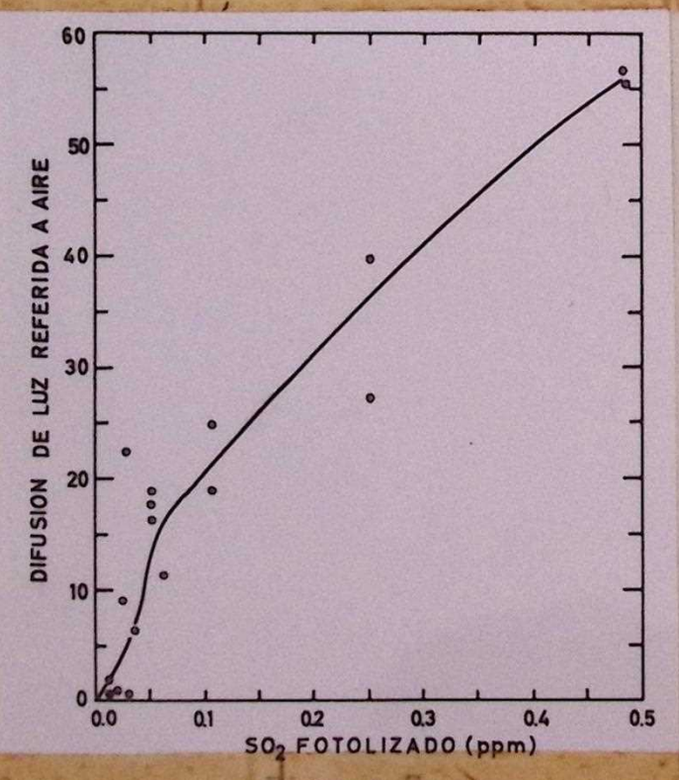


Figura 7.

Difusión de la luz en función de la cantidad de Dióxido de Azufre fotoxidado en aire a una humedad relativa de 50%.

TABLA X.

PRODUCTOS DE FOTOXIDACION DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y SOLVENTES SELECCIONADOS CON OXIDOS DE NITROGENO.

Compuesto	Concentración (ppm)	Oxido de N.	Concentración (ppm)	Formaldehido	CO	Acylnitrato
Metano	6	NO_2	2	0	0	0
n pentano	6	NO_2	2	0	0	0
Isopentano	9	NO_2	3	0	0	0
2 metil pentano	6	NO_2	1	0	0,40	0,10
3 metil pentano	6	NO_2	2	0	0	0
2 metil heptano	3	NO_2	1	0	0,40	0,15
Ciclo hexano	6	NO	1	0	0,10	0
Isooctano (2-2-4 trimetil pentano)	3	NO_2	0,5	0	0,30	0,05
Stoddards solvents	3	NO	1	0	0,70	0,03
Xileno	3	NO	1	0,40	1,10	0,25
Metil etil ketona	3	NO	1	0	0,40	0
Tricloro etileno	3	NO	1	0	0,05	0
Tetracloro etileno	3	NO	1	0	0,05	0

Productos tomados después de 100 minutos de irradiación.

El acylnitrato está calculado como acetil nitrato.

TABLA XI.

INFLUENCIA DEL COMPUESTO NITROGENADO EN LA FOTOXIDACION DE OLEFINAS.

Olefina	Compuesto	Productos identificados (ppm):				
		Formaldehido	CO	Acyl nitratos	Acetona	Acroleína.
1-3 butadieno	NO_2	1,80	0,80	0,05		1,70
1-3 butadieno	NO	1,50	0,40	0,10		1,65
Isobutileno (2 metil 1 propeno)	NO_2	2,05	0,70	0,45	1,80	-
Isobutileno	n butil nitrito	2,20	0,39	0,38	1,40	

NOTA.-Concentración de olefina 3 ppm;concentración de compuesto nitrogenado 1 ppm.

Productos identificados después de 100 minutos de irradiación.

Acyl nitrato calculado como acetil nitrato.

TABLA XII.

CONCENTRACION DE OZONO EN FUNCION DEL COMPUESTO NITROGENADO.

Olefina	Compuesto	Cc.estable de ozono (ppm)	Tiempo necesario para alcanzar la concentración estable.(min).
Isobutileno	NO_2	1,00	28
Isobutileno	n butil nitrito	1,00	35
1-3 butadieno	ninguno	0	--
1-3 butadieno	NO	0,60	55
1-3 butadieno	NO_2	0,65	45
Trans 2 buteno	NO	0,75	38
Trans 2 buteno	NO_2	0,73	35

NOTA.-Concentración de olefinas 3 (ppm).

Concentración de compuestos nitrogenados 1 (ppm).

TABLA XIII

CONCENTRACIONES DE OZONO DURANTE LA FOTOXIDACION DE COMPUESTOS CON OXIDOS DE NITROGENO.

Compuesto	Cocentración de O_3 estable (ppm)	Tiempo requerido para alcanzar la concent. estable (min)
Etileno	1,10	140
Isobutileno (2 metil 1 propeno)	1,00	28
2 metil 1-3 butadieno	0,80	45
Trans 2 buteno	0,73	35
3 hepteno	0,72	60
2 etil 1 buteno	0,72	80
1-3 pentadieno	0,70	45
Propileno	0,69	75
1-3 butadieno	0,65	45
2-3 dimetil 1-3 butadieno	0,65	45
2-3 dimetil 2 buteno	0,64	70
1 penteno	0,62	45
1 buteno	0,58	45
Cis 2 buteno	0,55	35
Di iso butileno (2-4-4 trimetil penteno)	0,55	50
1-5 hexadieno	0,52	85
2 metil pentano	0,50	170
1-5 cicloctadieno	0,48	65
Ciclohexeno	0,45	35
2 metil heptano	0,45	180
2 metil 2 buteno	0,38	38
Isooctano (2-2-4 trimetil pentano)	0,26	80
3 metil pentano	0,22	100
1-2 butadieno	0,20	60
Ciclohexano	0,20	80
n pentano	0,18	100
Xileno	0,18	55
Isopentano	0,15	120
Stoddards solvents	0,05	100

Los solventes e hidrocarburos saturados,presentan velocidades de reacción lentas,lo que es importante ya que por ejemplo a velocidad normalizada de fotoxidación de 4ppm de formaldehido o acetaldehido en aire conteniendo menos de 0,1 ppm de óxido de nitrógeno,es del orden de 0,1 x 10^{-2}/min.Esta velocidad crece a 0,35 cuando la fotoxidación se realiza en presencia de 1 ppm de dióxido de nitrógeno.Estos valores son del mismo orden de las velocidades de reacción de los hidrocarburos saturados y solventes,de este modo los aldehidos formados por ellos son destruídos inmediatamente y no es posible detectarlos en cantidad.(Tabla X).

La naturaleza del compuesto nitrogenado no parece afectar la velocidad de reacción del hidrocarburo,como tampoco la distribución de los productos más importantes.(Tabla XI).

Las concentraciones de ozono,al fotolizar olefinas,alcanzan un máximo y se estabilizan en valores que parecen no ser afectados por el compuesto nitrogenado que se use;sin embargo,el tiempo requerido para que aparezcan cantidades detectables de ozono si que lo es;así por ejemplo,con óxido nítrico,el ozono tarda alrededor de 10 minutos en hacerse detectable,en cambio con dióxido de nitrógeno aparece inmediatamente después de comenzada la irradiación.(Tabla XII).

La concentración de ozono depende sí del tipo de compuesto orgánico,como se puede apreciar en la tabla XIII.

3.5.-Problema de la irritación a la vista.

La naturaleza de los irritantes de la vista provenientes de la fotoxidación de mezclas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno,ha merecido la atención de los investigadores,y podemos en este momento dar aquí algunos de los resultados obtenidos.Como la irritación mencionada se presenta sólo en sistemas

reactados,los productos causantes deben ser resultantes de las reacciones.Es fácil suponer que los irritantes se encuentran entre los productos de mayor concentración,ya que de no ser así, la débil concentración de los otros les obligaría a tener un poder irritante intensísimo.

Se realizaron tests de irritación por cada uno de los productos de las fotoxidaciones por separado,a concentración bien determinada,y se pudo observar que sólo el formaldehido y la acroleína dieron índices de irritación altos.

TABLA XIV

VALORES DE IRRITACIÓN A LA VISTA OBSERVADOS PARA CIERTOS PRODUCTOS RESULTANTES DE LA FOTOXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS CON ÓXIDOS DE NITRÓGENO.

Compuesto		Indice de irritación(unidades arbitrarias).	
Nombre	Concentración	Para la concentración	Por ppm
Acroleína	1,5	15,2	10,1
Formaldehido	4	16,2	4,1
Propionaldehido	3	2,4	0,8
Oxi etileno	3	2,0	0,7
Etil nitrato	3	2,2	0,7
Acetil nitrato	3	1,8	0,6
Keteno	10	6,0	0,6
Oxi butilenos	3	1,6	0,5
Acetaldehido	10	2,0	0,2

Como estos compuestos se presentan en concentraciones altas en el aire contaminado se les adujo el poder irritante.

Haciendo uso de la tabla mencionada,se trató de calcular el poder irritante de una mezcla de productos,y para ello se supuso que este era proporcional a la concentración en ppm de cada producto;por ejemplo 1 ppm de formaldehido produce 4,1 unidades de irritación,y 1 ppm de acroleína produce 10,1 unidades.Se calculó el potencial de irritación de los productos en base a la concentración de cada uno de los componentes,y se sumó,es decir se supone que el poder irritante de una mezcla es la suma de los poderes irritantes de sus componentes.

Los índices varían desde una irritación muy suave (2-6),hasta una fuerte de índice 16 o mayor.En una primera oportunidad se experimentó con concentraciones de isobutileno que variaron de 1 a 12 ppm,que se fotoxidaron en presencia de 1 ppm de dióxido de nitrógeno con intensidades de luz variables.Los resultados obtenidos por cálculo (en base a concentraciones de formaldehido ya que fué el único componente mayor detectado) al contrastarlos con los medidos en test de irritación hechos a la mezcla de productos resultantes,dió un factor de correlación de 0,86 que estadísticamente es indistinguible de 1,0 por lo que no se intentó corrección alguna.

En otro estudio se fotoxidó 1-3 butadieno con óxidos de nitrógeno.Entre los productos resultantes aparece formaldehido y acroleína,de modo que el poder irritante calculado será la suma de los poderes de estos dos productos.

Finalmente la tabla XVI,presenta valores calculados y medidos de índices de irritación para los productos de la fotoxidación de diversos compuestos.Nuevamente el factor de correlación fué de 0,86 y los cálculos basados en las concentraciones de acroleína y formaldehido solamente.

TABLA XV

COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES OBSERVADOS Y LOS CALCULADOS PARA ÍNDICES DE IRRITACIÓN VISUAL EN LA FOTOXIDACIÓN DE BUTADIENO CON ÓXIDOS DE NITRÓGENO.

(En base a las concentraciones de formaldehido y acroleína).

Indices calculados (unidades arbitrarias)			Indice observado
De formaldehido	De acroleína	De formaldehido y acroleína.	
7,2	18,0	25,2	22,0
3,2	10,0	13,2	12,4
3,2	9,8	13,0	12,4
4,0	8,2	12,2	14,4
6,4	7,8	14,2	11,6
6,8	10,9	17,7	14.0

TABLA XVI

COMPARACION ENTRE IRRITACION OBSERVADA Y CALCULADA EN BASE A CONCENTRACIONES DE FORMALDEHIDO Y ACROLEINA DURANTE LA FOTOXIDACION DE VARIOS COMPUESTOS.

Compuesto Nombre	Concentración. (ppm)	Concentración de Oxidos de Nitrógeno. (ppm)	Indices de irritación Calculado	Observado
Etileno	3	1	2,8	2,4
Etileno	6	2	8,8	8,8
Propileno	3	1	8,0	7,9
1-buteno	3	1	5,6	5,6
Trans 2 buteno	3	1	4,0	7,6
2 metil 2 buteno	3	1	6,0	4,0
2-3 dimetil 2 buteno	3	1	4,4	7,6
1 penteno	3	1	10,8	14,8
2 etil 1 buteno	3	1	6,8	8,8
3 hepteno	3	1	9,2	7,6
Ciclohexeno	3	1	6,0	8,0
2-4-4 trimetil 2 penteno	3	1	8,0	10,8
1-2 butadieno	3	1	3,6	2,4
1-3 pentadieno	3	1	17,8	16,4
2 metil 1-3 butadieno	3	1	19,9	16,8
2-3 dimetil 1-3 butadieno	3	1	8,8	12,8
1-5 hexadieno	3	1	10,4	10,8
1-5 ciclooctadieno	3	1	4,8	10,8
Isopentano	9	3	0,8	3,2
n pentano	6	2	0,8	2,8
3 metil pentano	6	2	0,8	2,4
Metano	6	2	2,0	3,2
2-2-4 trimetil pentano	3	1	0,8	3,6
Ciclohexano	6	1	0,8	2,0
Fuel 3	4	1	14,6	10,8
Fuel 1	6	1	8,2	11,2
Fuel 4	6	1	0,8	2,0
Fuel 2	6	1	2,8	3,2
Metil etil ketona	3	1	0,0	1,6
Solventes stoddards	3	1	0,0	6,3
Tricloro etileno	3	1	0,0	3,2
Xileno	3	1	0,8	5,2

Tetracloroetileno	0,05	80
Metil ketona	0	
Tricloroetileno	0	
Metano	0	

NOTA.- Concentraciones del compuesto 3 ppm.
Concentraciones del óxido de nitrógeno 1 ppm, salvo:

Etileno	comp: 6 ppm;	NO o NO_2: 2 ppm.
Xileno	6	1
Isopentano	9	2

3.6.-Problema de la producción fotoquímica de aerosoles.

Los aerosoles se originan por dos mecanismos: fotoxidación de dióxido de azufre, o por reacción fotoquímica de mezclas de olefinas y óxidos de nitrógeno en aire.

Al experimentar con diversas concentraciones de dióxido de azufre, fotoxidadas en aire con un 50% de humedad relativa, se obtuvieron los resultados indicados en la tabla XVII.

TABLA XVII

VELOCIDAD DE FOTOXIDACIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE EN AIRE CON 50% DE HUMEDAD RELATIVA.

Concentración de SO_2 (ppm)		Tiempo usado (min)	Velocidad de fotoxidación (min^{-1}) #
Antes	Después		
0,61	0,52	27	0,006
0,52	0,47	17	0,006
0,28	0,27	17	0,002
0,22	0,20	27	0,004

$$\# : \frac{\text{ppm antes - ppm después}}{\text{TIEMPO USADO}} \times \frac{1}{\text{promedio de entrante + ppm saliente}}$$

Como se vé el dióxido de azufre desapareció al ser irradiado, apareciendo como polvo de ácido sulfúrico en forma de aerosol y produciendo reducción de la visibilidad.

La velocidad media de fotoxidación obtenida según la tabla es de $4,5 \times 10^{-3} (min^{-1})$. La importancia para la visibilidad de esta pérdida de dióxido de azufre por minuto, se puede evaluar

por medio de la fig.7,que muestra la difusión de luz en función de la concentración de dióxido de azufre fotolizado;según ella, se tendrá una pérdida de visibilidad de 55 unidades por cada 0,5 ppm consumido.Suponiendo un contenido constante de 0,5 ppm en la atmósfera,la velocidad mencionada indica que al final de 4 horas la visibilidad se ha reducido una milla.(60 unidades de difusión de luz corresponden aproximadamente a una milla de visibilidad).

La formación de aerosoles por fotolisis de mezclas de olefinas y óxidos de nitrógeno en aire,es de un conocimiento más reciente;en general sólo olefinas complejas (altamente sustituídas, cíclicas o di-olefinas) dan cantidades significativas de aerosoles al ser irradiadas,sin embargo,el agregado de dióxido de azufre aumenta enormemente la cantidad de aerosoles producidos por mono-olefinas de cadena recta.Será lógico pensar que existen aquí los dos mecanismos de producción de aerosoles que actúan por separado,pero la cantidad de aerosoles producidos,supera en mucho la adición de los dos procesos.

TABLA XVIII

VELOCIDAD DE FOTOXIDACIÓN DEL SO_2 AUMENTADA POR LA PRESENCIA DE 2-METIL-2-BUTENO CON ÓXIDO DE NITRÓGENO.

Tiempo (min)	Concentraciones (ppm) HC	NO	SO_2	Veloc.de desaparic.del SO_2 ppm/min.	Veloc.# calculada ppm/min.	Razón de aumento
17	0,49	0,98	0,11	0,0059	0,00046	13
17	2,9	0,96	0,52	0,0070	0,0022	3,2
44	1,0	1,0	0,10	0,0022	0,00038	5,8
44	3,0	1,0	0,10	0,0022	0,00038	5,8
44	3,0	1,0	1,0	0,012	0,0038	3,2

: Calculada en base a la velocidad de fotoxidación y la concentración de dióxido de azufre.

En la tabla XVIII presentamos los resultados obtenidos con el 2-metil-2-buteno, la razón de aumento de velocidad varía de 3 a 13 veces.

Es de notar que cuando el óxido de nitrógeno presente, es el dióxido, la producción de aerosoles se inicia inmediatamente de comenzada la radiación, en cambio si se trata del monóxido, la producción demora hasta que el NO es convertido en NO_2.

Puesto que el dióxido de azufre aumenta la producción de aerosoles en la forma mencionada, es fácil suponer que debe reaccionar con "algo"; éste no puede ser ozono porque su reacción con dióxido de azufre a estas concentraciones es muy lenta. Por otra parte, ya que el óxido nítrico inhibe la formación de aerosoles, no es absurdo suponer que el "algo" no se produce cuando dicho óxido está presente, o bien, es rápidamente removido por el. La primera idea no parece posible ya que la desaparición de las olefinas y formación de productos, ocurre en forma rápida cualquiera que sea el óxido empleado inicialmente. Concluimos así que el óxido nítrico, reacciona rapidamente con algo desconocido, que además es capaz de reaccionar con el dióxido de azufre (más lentamente) para formar aerosoles; es lógico suponer que esta reacción es la misma que convierte el óxido nítrico en dióxido.

El estudio se extendió a una comparación entre los efectos producidos en la difusión de la luz por productos de fotoxidación de mezclas de 3 ppm de varios hidrocarburos y 1 ppm de óxido nítrico con y sin dióxido de azufre. Los resultados aparecen en la tabla XIX. La difusión de la luz se vió aumentada fuertemente en general, por la adición de dióxido de azufre, excepto en el caso del ciclo-hexeno en que el valor ya alto de la difusión no se vió aumentado. El etileno produjo un caso raro debido seguramente a su baja velocidad de fotoxidación; los hidrocarburos saturados y el para-xileno, aparentemente no producen aerosoles.

TABLA XIX

DISIPACION DE LA LUZ DURANTE LA FOTOXIDACION DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS Y OXIDO DE NITROGENO CON DIOXIDO DE AZUFRE.

Hidrocarburo	Disipación de la luz referida al aire.	
	Sin SO_2	Con SO_2
Metano	0,0	0,0
n-pentano	0,0	0,0
2-metil butano	0,0	0,0
2-2-dimetil propano	0,0	0,0
Ciclo pentano	0,0	0,0
Etileno	0,0	1,4
1-penteno	0,1	10,7
2-metil 1-propeno	0,0	4,5
Trans 2-buteno	0,0	16,0
2-metil 2-buteno	0,4	10,7
Ciclo hexeno	11,1	11,7
1-3-butadieno	0,4	16,7
1-butino	0,0	0,1
Benceno	0,0	0,5
Tolueno	0,0	1,0
Etil benceno	0,0	1,4
p-xileno	0,0	0,0

3.7.-Problema del daño oxidante a la vegetación.

La acción que ejerce un aire contaminado sobre los vegetales se debe fundamentalmente a dos reactivos.Uno de ellos,es el ozono,cuyo ataque a las hojas lo encontramos en la cara superior.El otro agente no ha sido identificado,ataca sí a los vegetales en forma oxidante y lo hace por la cara inferior;este agente es producido en las reacciones de hidrocarburos con ozono y se ha comprobado que su estructura no corresponde a un ozónido ni a ningún producto de su descomposición o hidrolisis;este oxidante presenta además como característica,una alta inestabilidad (vida media de 5 minutos)que contrasta con el carácter estable de los ozónidos.

La tabla XX muestra algunas experiencias y sus resultados.

TABLA XX

DAÑO A TOROTOS POR EXPOSICION DE 30 MINUTOS A REACCIONES DE OZONO CON CUATRO OLEFINAS.

Olefinas	Conc. Iniciales. olfs. ppm	Conc. Iniciales. O_3 ppm	Tiempo	Daño Ox.	Daño O_3
1 hexeno	15	1	19	1,9	0,4
2 penteno	15	1	19	0,0	0,0
3 hepteno	15	1	19	1,7	0,4
1 penteno	15	1	19	0,9	0,2
1 penteno	35	0,9	19	0,1	0,3
2 penteno	10	2,0	19	0,0	0,0

El daño a los vegetales se ha medido por medio de un índice que representa la fracción atacada de la superficie de la hoja, (a un índice 10, corresponde toda la superficie). El comportamiento un tanto extraño del 2-penteno, puede ser explicado en base a su alta velocidad de reacción con el ozono.

Con el fin de identificar el fitotóxico mencionado, se realizaron numerosas experiencias que no produjeron resultados positivos debido a la inestabilidad del compuesto; se sospechó que se tratara del complejo ozono-olefina o del zwitter-ión, y basado en esto se intentó infructuosamente eliminarlo por el agregado de aldehidos. Se estima posible que el aldehido reaccione con el zwitter-ión o el complejo para formar ozónido, pero la poca seguridad de tal afirmación, no permite excluir la posibilidad, en base al fracaso del intento.

Ultimamente se ha atribuído a este fitotóxico la identidad de peroxi acil nitrato.

BIBLIOGRAFIA.

DARLEY Ellis F.,Stephens Edgar R.,Middleton John T.,Hanst Philip L.-"Oxidant Plant Damage From Ozone-Olefin Reactions".-Pergamon Press.-1959.

FRENKIEL Francois N.-"Atmospheric Pollution in Growing Communities".-John Hopkins University.-Annual Report of the Smithsonian Institution.-1956,

HAAGEN-SMIT A.J.,Fox M.M.-"Ozone Formation in Photochemical Oxidation of Organic Substances".-California Institute of Technology.

LEIGHTON Philip A.-"Photochemical Reactions in Contaminated Atmospheres".-Stanford University.-1961.

NEIBURGER M.-"Meteorological Aspects of Oxidation Type Air Pollution".-Rossby Memorial Volume.-1959.

PRAGER Manfred J.,Stephens EdgarR.,Scott William E.-"Aerosol Formation fromGaseous Air Pollution".-Franklin Institute.-Philadelphia.-1958.

SCOTT W.E.,Stephens E.R.,Hanst P.L.,Doerr R.C.-"Further Developments in the Chemistry of the Atmosphere".-Franklin Institute. Philadelphia.-1957.

STEPHENS E.R.,Hanst P.L.,Doerr R.C.,ScottW.E.-"Reactions of Nitrogen Dioxide and Organic Compounds in Air".-Franklin Institute.-Philadelphia.-1957.

STEPHENS E.R.,Schuk E.A.-"Air Pollution Efects of Irradiated Auto Exhaust as Related to fuel Composition".-Franklin Institute Philadelphia.-

AIR POLLUTION FOUNDATION.-"First Technical Progress Report".- Los Angeles.-California.-1955.- Marzo.-

AIR POLLUTION FOUNDATION.-"Second Technical Progress Report".- Los Angeles.- California.-1955.-Noviembre.-

AIR POLLUTION FOUNDATION.-"Third Technical Progress Report".- Los Angeles.-California.-1957.-Marzo.-

AIR POLLUTION FOUNDATION.-"Fifth Thecnical Progress Report".- Los Angeles.-California.-1959.-Marzo.-

AIR POLLUTION FOUNDATION.-"Sixth Thecnical Progress Report".- Los Angeles.-California.-1960.-Marzo.-

AIR POLLUTION CONTROL DISTRIT.-"Technical Progress Report".- Vol II.-Country of Los Angeles.-1960.-

4.-METEOROLOGIA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA.

4.1.-Factores meteorológicos que afectan a la contaminación.

En términos generales,el problema de una atmósfera contaminada,se produce por la concurrencia de dos hechos básicos:la emisión de contaminantes,y la poca o nula dispersión de ellos en la atmósfera;el primero de estos factores será analizado más adelante,y al segundo dedicaremos este capítulo.

Los gases emitidos,al encontrarse en la atmósfera,pueden moverse vertical u horizontalmente;de manera general,el movimiento vertical es una turbulencia o una convección,y,el movimiento horizontal es un viento.

Tomando en cuenta el nuevo punto de vista fotoquímico de la contaminación,se hace necesario agregar a los factores meteorológicos que inhiben la dispersión,uno que no guarda relación con ellos,o mejor,la presenta en forma muy indirecta,la radiación ultravioleta.Por otra parte,el hecho de que en el seno mismo de la atmósfera se vayan a efectuar reacciones fotoquímicas y oscuras,hace más importante la poca dispersión,para que los reactantes tengan el tiempo y las concentraciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones.

Como ya mencionamos,un contaminante puede dispersarse en el sentido vertical o en el horizontal;la dispersión horizontal guardará relación con los vientos reinantes en la zona y con los obstáculos que en el curso de estos se presenten.

La dispersión vertical,estará afectada básicamente por la estabilidad atmosférica,y en forma muy particular por las inversiones térmicas.

A los dos aspectos meteorológicos mencionados,debemos agregar la radiación solar,que en su banda ultravioleta tiene rela-

ción directa con el aspecto químico,y,además en forma secundaria la temperatura superficial,la humedad y las precipitaciones.

A continuación analizaremos más detenidamente cada uno de estos factores meteorológicos.

4.1.1.-Vientos.-De los vientos nos interesa conocer su dirección y velocidad.La dirección de un viento tiene importancia en relación a los obstáculos orográficos que se pueden presentar;de este modo un viento cuya dirección no este orientada contra obstáculo alguno,será un agente valioso para el barrido de los contaminantes.Inversamente,un viento que se dirige contra una montaña tiene un valor muy relativo en el citado aspecto,ya que este dependerá de las dimensiones del obstáculo y de su velocidad.

Para estudiar los vientos podemos dividirlos en generales y locales.Entre los primeros tenemos:geostrófico,de gradiente e isalobárico;entre los segundos,las brisas de montaña y valles y las de mar y tierra.

De un índole diferente a los mencionados consideramos a los vientos que acompañan a las perturbaciones,ya que no se presentan en forma periódica y su existencia no se puede preveer con mucha anticipación.(Vientos ciclónicos).

4.1.2.-Inversiones térmicas.-Es normal que a medida que ascendemos en la atmósfera la temperatura del aire disminuya con una gradiente de 9,8ºCº por kilómetro (lapso adiabático) debido a la expansión a que se vé sometido un aire que asciende.Es de notar que en la atmósfera todas las expansiones son adiabáticas dado el bajo coeficiente de conductividad calórica que tiene el aire.De este modo un aire que asciende se vé sometido a una expansión adiabática que hará descender su temperatura;analogamente,un aire que desciende se calentará por la compresión adiabática.La estabilidad de la atmósfera se puede establecer por comparación entre el lapso real que presenta el aire,y el lapso adiabático de 9,8º Cºpor km.

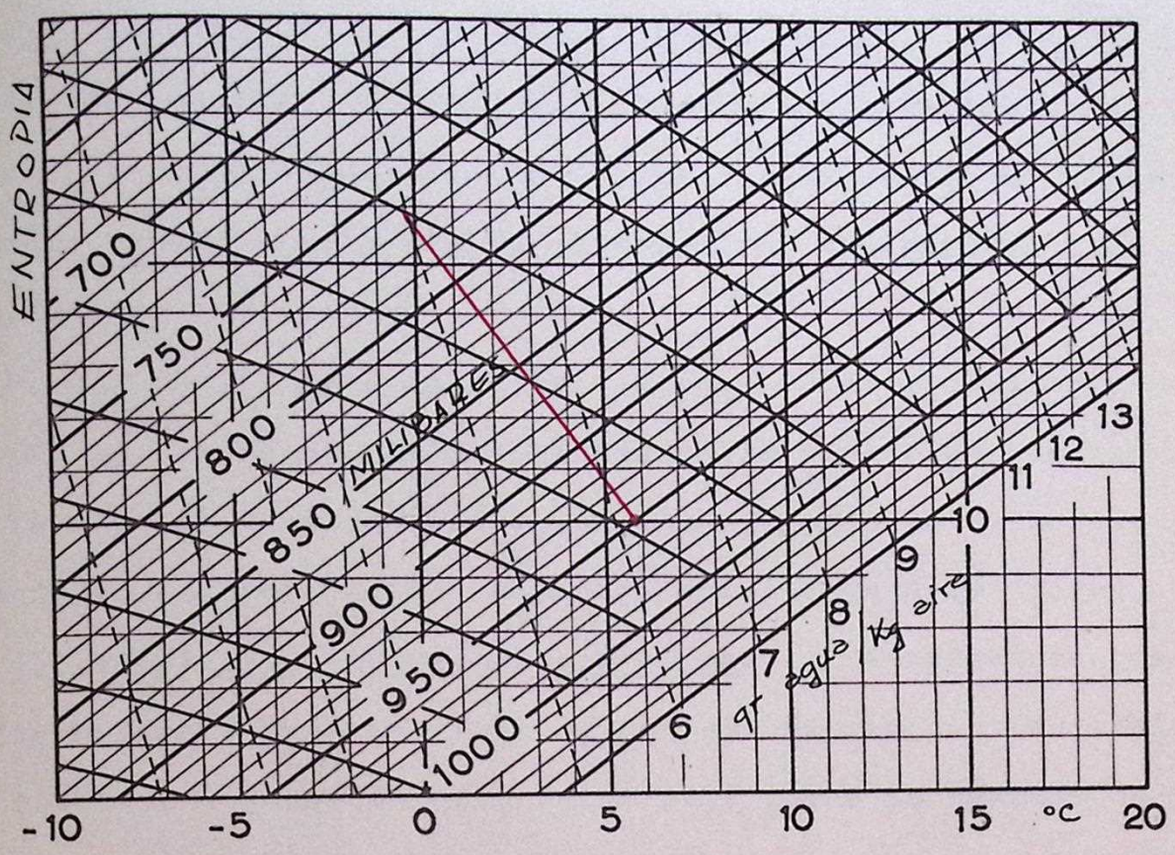
Un aire que presenta un lapso mayor que el adiabático en valor absoluto,es inestable,ya que cualquier desplazamiento que sufra tenderá a continuar indefinidamente.Por otro lado,un aire que presenta un lapso menor que el adiabático,es un aire estable ya que si desplazamos una partícula de él,tenderá a volver a su posición inicial.

Se define como capa de inversión térmica,una zona de la atmósfera en la cual la temperatura en vez de disminuir con la altura,aumenta.De lo anterior se deduce que una inversión térmica es"un grado máximo de estabilidad".

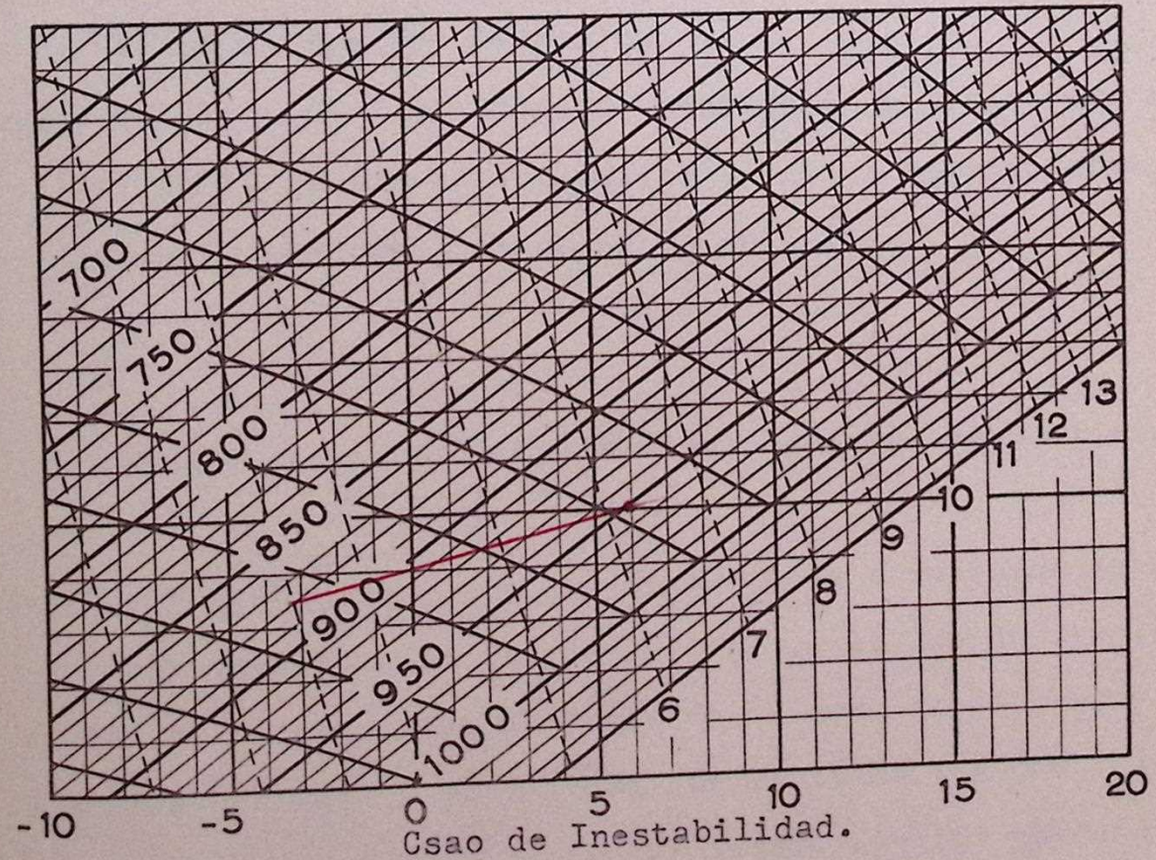
Si para representar el estado de la atmósfera usamos un diagrama que lleve en abscisa la temperatura,y en ordenada la entropía (Tephigram)el área encerrada entre una curva adiabática y la curva real de la atmósfera,nos medirá la energía que será necesario entregar a un gramo de aire para ascender.Si la curva real es inferior a la adiabática,el trabajo será positivo,en otras palabras,el aire dispone de esa energía para moverse.Si la curva real queda más arriba de la adiabática,el área encerrada medirá el trabajo que es necesario entregar a la partícula de aire para que ascienda.Si existe la inversión de temperatura esta área crece desmesuradamente en el sentido de energía que es necesario proporcionar.(Fig.8).

De este modo la inversión térmica representa una barrera energética que trata de impedir la dispersión hacia la atmósfera superior.

Las inversiones se producen en condiciones anticiclónicas, de noche y en invierno.La primera de las causas,debido a que un anticiclón es una fuente de aire descendente enfriado adiabáticamente;la segunda,debido al enfriamiento nocturno de la tierra que hace descender la temperatura en las capas bajas.La tercera condición,guarda relación con el reducido calentamiento de la corteza durante el día.



Caso de Estabilidad.



Csao de Inestabilidad.

Figura 8.

4.1.3.-Radiación solar ultravioleta.-Sobre la radiación ultravioleta que llega a la superficie terrestre,influyen dos factores.Primero,el ángulo de incidencia del sol (altitud solar), que como sabemos varía con la estación del año para un lugar determinado de la tierra.

Puesto que la mayoría de la radiación ultravioleta que sale del sol es absorvida por la ozonósfera,la variación que tenga ésta en cuanto a su concentración también será un factor determinante en la cantidad de radiación que llegue a la tierra.

4.1.4.-Otros factores meteorológicos.-La temperatura presenta dos aspectos contradictorios;una temperatura elevada acelera las reacciones químicas por una parte,y por otra aumenta la probabilidad de que se rompa la inversión,dicho en otras palabras, una alta temperatura superficial,es una causa de inestabilidad atmosférica.

La humedad del aire juega un papel de importancia en algunas reacciones químicas,como por ejemplo la generación de ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre.

Las precipitaciones son de una importancia extraordinaria en el problema de la contaminación,ya que si ellas existen,arrastran las partículas y absorben los gases en su caída.

4.2.-Introducción a la meteorología general de Santiago.

4.2.1.-Orografía de Santiago.-Según puede apreciarse en la fig.9 que representa un perfil de Chile a la altura de Santiago, esta ciudad se encuentra en el fondo de un gran valle y al pie de los montes del Este a una altura que varía de los 500 a los 600 metros sobre el nivel del mar.Las alturas de los cordones son 1.500 mt.por el Weste y 4.000 mt.por el Este.

En una vista en plano (fig.10),Santiago se vé rodeado de

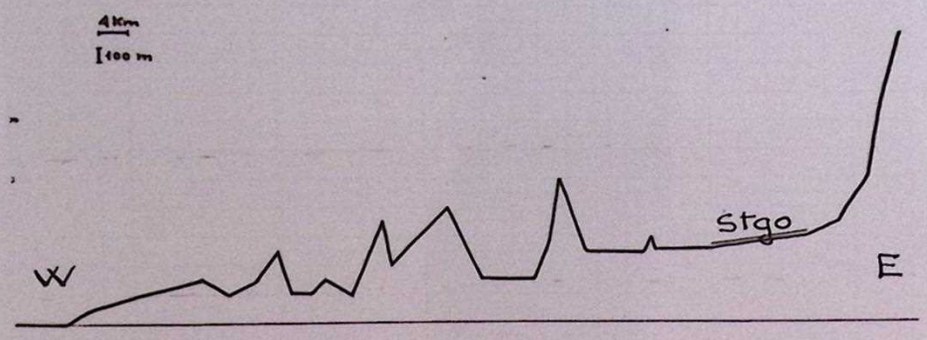


Figura 9.

Perfil W-E de Chile por el paralelo 33°27'S.

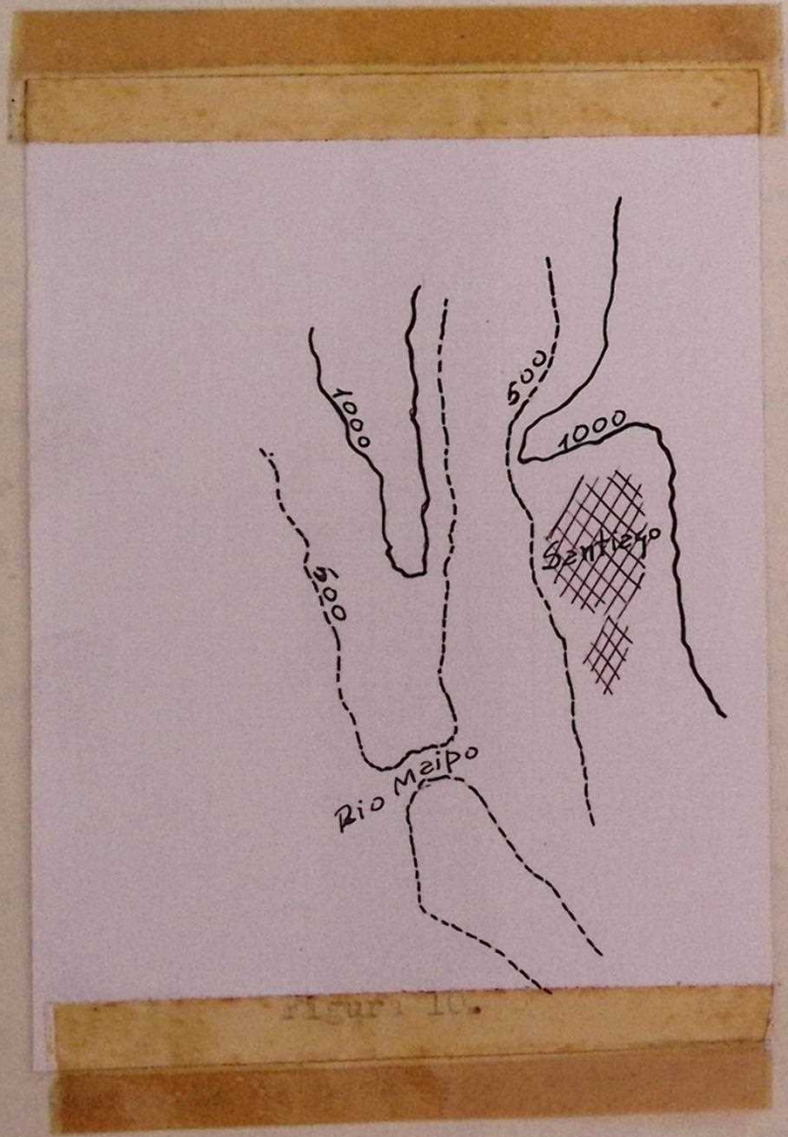


Figura 10.

Esquema que muestra las curvas de los niveles 500 y 1000 mts en los alrededores de Santiago.

cordones montañosos.Por el Este en forma continua e ininterumpida,tenemos la Cordillera de los Andes con alturas de 4.000 mt. Por el Norte,la cadena del Manquehue y Huechuraba con alturas de 1.000 o más metros.Por el Weste,la Cordillera de la Costa,con alturas del orden de 1.500 mt,y,el Sur que se presenta como el único paso expedito de ancho considerable.

Existen además dos salidas de menor importancia,una por el Surweste en la dirección de Santo Domingo (valle del río Maipo), y otra por el Norweste.

A todo esto debemos agregar con menores alturas,los cerros de Renca y Colorado que pretenden continuar el cordón de Huechuraba,y el Cerro Los Ratones al Sur.

(Ver copia,carta 100.000 de Santiago).

4.2.2.-Vientos.-Los vientos generales de la zona son comandados por el anticiclón sub tropical,situado al Weste del continente Sud Americano.Las isobaras de esta Alta,son de este modo tangentes a la costa de Chile,y en consecuencia,los vientos predominantes de esta zona al nivel del mar,serán Sur y Surweste.

El anticiclón mencionado se mueve en la dirección Norte Sur a lo largo del año,alcanzando en verano la latitud de 40°S,y en invierno de 30°S.

Este viento normal suele presentarse afectado por vientos térmicos que hacen variar su dirección y magnitud,sobre todo en los meses de verano y en niveles superiores a 800 mt.Estos vientos que son característicos en condiciones normales,son alterados por las perturbaciones;estas son mucho más frecuentes en invierno que en verano,y pueden originarse por vaguadas o centros de baja provenientes del frente polar.Característica de estos dos tipos de perturbaciones,son los vientos Norte,Nordeste y Norweste.Es de notar por hallarse Santiago en un valle longitudinal,cerrado hacia el Weste por la Cordillera de la Costa y hacia el Este por la de los Andes,sólo llegan a él,

vientos generales orientados en el sentido del valle.

Los vientos locales los podemos dividir en dos clases,vientos de mar y tierra,y vientos de montaña y valle.Estos dos tipos de vientos se presentan a lo largo de todo el año,pero con mayor continuidad en los meses de verano,debido a las perturbaciones invernales ya mencionadas.

Los vientos de valle se hacen sentir más o menos desde la 1 hasta las 7 de la tarde,con una velocidad de 10 a 15 nudos,y en la dirección Surweste.

Los vientos de montaña comienzan a soplar alrededor de las 2 de la mañana y terminan a las ocho de la mañana,presentando velocidades de 2 a 5 nudos en una dirección Noreste.

Los vientos de mar y tierra deben afectar sólo a la parte del país al Weste de la Cordillera de la Costa,ya que este accidente orográfico es una barrera suficiente para detener el viento del mar y el de tierra,que en una situación normal deben presentar una dirección perpendicular a la costa,es decir, Weste.Sin embargo,cuando el viento de mar,afectado por otro tipo de vientos tiene la dirección Surweste del valle del río Maipo (más o menos la de una recta que une Santo Domingo con Santiago),puede alcanzar a la ciudad,ya que a esa altura la Cordillerabde la Costa está interrumpida y el obstáculo no existe.En tal situación se suman los efectos del viento del mar y el del valle,produciendo como resultado un viento que puede alcanzar velocidades de 30 nudos.Este tipo de viento viene acompañado normalmente por una espesa neblina que suele invadir la capital de preferencia en los meses de invierno.

Es de notar,la diferencia de velocidad que existe entre el viento de montaña (2-5 nudos) y el de valle (10 a 15 nudos) que significa que el primero de ellos sólo desplaza algunos kilómetros hacia el Surweste el aire de la ciudad,y que el segundo lo vuelve a arrinconar contra la cordillera de los Andes.

Además los vientos generales que dominan la zona son del Surweste y con fuerzas medias que empujan el aire de la ciudad contra la cadena de cerros del Norte y el Weste.

Los vientos Norte son precursores de perturbaciones que llegan a Santiago una o dos horas después de hacerse sentir aquellos.

Los vientos del Weste o Este que pudieran existir no llegan al fondo del valle,ya que serán impedidos por los cordones de ambas cordilleras.

4.2.3.-Inversiones térmicas.-Para su estudio podemos dividirlas en dos tipos:climáticas y diarias.

Nuestro país presenta en general,una inversión térmica climática,que se puede aducir a la existencia de la corriente fría de Humboldt.Esta corriente alcanza a la costa de Chile más o menos a los 40ºS.de latitud,y por tratarse de una corriente de origen polar enfría las masas de aire en contacto con ella generando la inversión térmica mencionada.Esta inversión se hace sentir hacia el interior del país y puede constatarse por medios indirectos.Elías Almeyda Arroyo cita el siguiente ejemplo:" Mientras Valparaíso tiene 14,5ºC,Jahuel situado a 1.200 mt.de altura tiene 15,7ºC,esto significa una anomalía de alrededor 7,2ºC,ya que el aire debería disminuir su temperatura a razón de 5ºC/km.aproximadamente.

Esta inversión climática de Humboldt parece encontrarse hasta 1.000 mt.de altura,y avanza desde la costa hacia el interior manteniendo su altura sobre el nivel del mar,de modo que si en el litoral presenta alturas del orden de 300 mt.no llegará a Santiago,pero si como suele ocurrir,su altura sobrepasa los 600 mt,puede hacerlo.Es importante observar que tal inversión alcanzará a la zona de la ciudad sólo cuando la dirección de los vientos de la costa concuerden con el relieve en el sentido de permitir su entrada por la discontinuidad de

la Cordillera de la Costa alrededor de Melipilla.

Además de la inversión mencionada, tenemos que se produce diariamente otro tipo de ellas. El enfriamiento que sufre la corteza terrestre durante la noche, se hace sentir también en las capas de aire más bajas, generando una inversión que normalmente debe ser destruída por el calentamiento de la radiación solar diurna.

Así si imaginamos que a las 8 P.M. de un día cualquiera el perfil de temperaturas es adiabático, el enfriamiento nocturno romperá este perfil en la zona inferior produciéndose una faja de inversión que podrá alcanzar niveles de 900 mb. (50 mb. sobre Santiago) y que debe ser destruída por el calentamiento diario (si este es suficiente).

Este tipo de inversión debe existir durante todo el año, pero sólo en las estaciones frías tendrá posibilidades de permanecer durante la mayor parte del día.

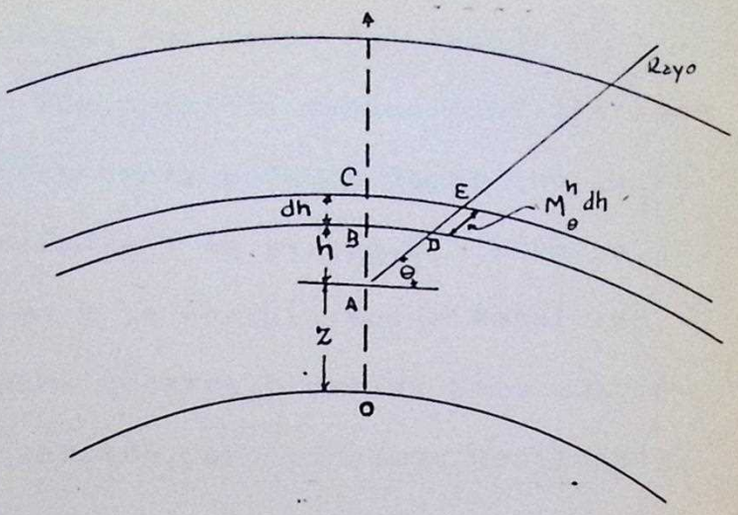
Como se puede deducir este último tipo de inversiones juega un papel de gran importancia en el problema que nos procupa debido a su mayor posibilidad de concurrencia y a las alturas bajas a que se producen.

Es de notar que los meteorólogos de Santiago hablan de una inversión casi constante alrededor de los 350 mt. de altura, sin embargo, como podrá apreciarse en la parte experimental del presente trabajo, no fué posible detectarla en forma continua. Bajo esta inversión sólo se hacen sentir los vientos de montaña y valle, y los de tipo general actúan sobre ella.

4.2.4.-<u>Radiación solar ultravioleta</u>.-La cantidad de radiación solar total que llega a la tierra, depende de las condiciones de absorción que se presenten en el camino de las ondas. En la figura tenemos un rayo solar de altitud θ que alcanza la vertical a una altura z después de haber atravesado una capa delgada dh, a una altura $z + h$ del suelo.

Tendremos para la energía absorvida:

$$dI_\lambda = I_\lambda \alpha_\lambda n_{z+h} M_\theta^h dh$$



Integrando para toda la atmósfera tendremos:

$$I_\lambda = I_{o\lambda}\, e^{-\int_o^\infty \alpha_\lambda M_\theta^h n_{z+h}\, dh}$$

en donde:

$I_{o\lambda}$: energía que llega en la banda $d\lambda$ al exterior de la atmósfera.

α_λ: coeficiente de absorción.

n_{z+h}: concentración del absorvedor (cm PTN) por unidad de vol. a z + h.

M_θ^h: factor que modifica la longitud del camino seguido a través de la atmósfera, tomando en cuenta la oblicuidad del rayo por el ángulo θ de inclinación. Este factor también es función de z, pero dado a las alturas bajas que estudiamos, no tiene significación (15-70 km.).

La energía absorvida por unidad de volumen en el intervalo es:

$$\frac{dI_\lambda\, d\lambda}{M_\theta^h\, dh} = I_\lambda \alpha_\lambda n_{z+h}\, d\lambda = I_{o\lambda} \alpha_\lambda n_{z+h}\, e^{-\alpha_\lambda N_\theta^z}\, d\lambda$$

en donde:

$$N_\theta^z = \int_o^\infty n_{z+h} M_\theta^h\, dh$$

es la cantidad total de absorvedor atravesada por los rayos antes de llegar a la altura z.

La energía absorvida por unidad de volumen por segundo al nivel z es:

$$E_\theta^z = \int_o^\infty \frac{dI_\lambda\, d\lambda}{M_\theta^h\, dh} = n_z \int_o^\infty I_{o\lambda} \alpha_\lambda e^{-\alpha_\lambda N_\theta^z}\, d\lambda$$

como se puede apreciar, la ecuación por medio del factor M_θ^h toma en cuenta la altitud solar que presenta variaciones diarias y estacionales, (fig.11). Intuitivamente podemos decir que la radiación solar será mayor a mediodía y en verano. Sin embargo, estas consideraciones se refieren a la energía solar total (en todo el espectro) de la que para nuestro problema sólo nos interesa el rango ultravioleta cercano, como ya hemos mencionado, alrededor de 3.600 Aº.

El mayor absorvedor de ultravioleta es el ozono, que se encuentra entre los 15 y 70 km. de altura. La ecuación (1) ha sido integrada en las tres bandas de mayor absorción: 3.200-3.600 Aº, 2.000-3.000 Aº y 4.500-6.500 Aº, y sus resultados son el punto de partida para el análisis que sigue. Como se puede apreciar, la longitud de onda que nos interesa está muy próxima a una de ellas.

La función E_θ^z / n_z ha sido integrada como una función de N en los tres rangos mencionados, dando origen a la fig.12.

Para poder continuar los cálculos, se supuso una distribución de ozono standard (tabla XXI) y en base a ella se calculó la masa de ozono atravesada por un rayo que llega a una altura dada. Del gráfico obtenido estractamos los valores para una altura de 1 km.

	90º	60º	45º	30º	10º	6º	3º	0º
N cm O_3 NTP	0,48	0,54	0,62	0,76	1,22	4,0	5,4	6,6

Así tenemos N_θ^z y aplicando la fig.12 podemos obtener la dependencia angular de energía absorvida a varias alturas en la atmósfera (fig.13).

En todos estos cálculos no hemos mencionado el hecho de que la concentración de ozono varía con la latitud y estación del año. Para obviar este problema tenemos dos posibilidades,

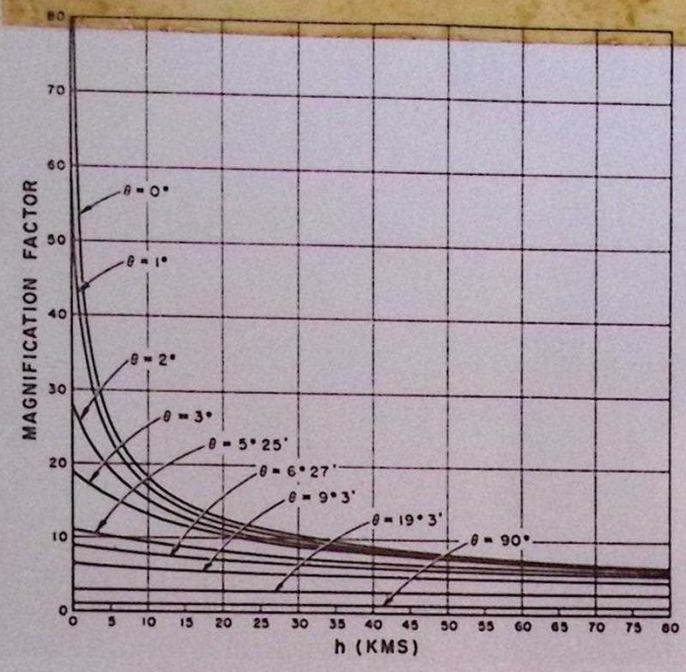


Figura 11.

Abaco que da el valor del factor M_h^a en función de la altitud solar y de la altura.

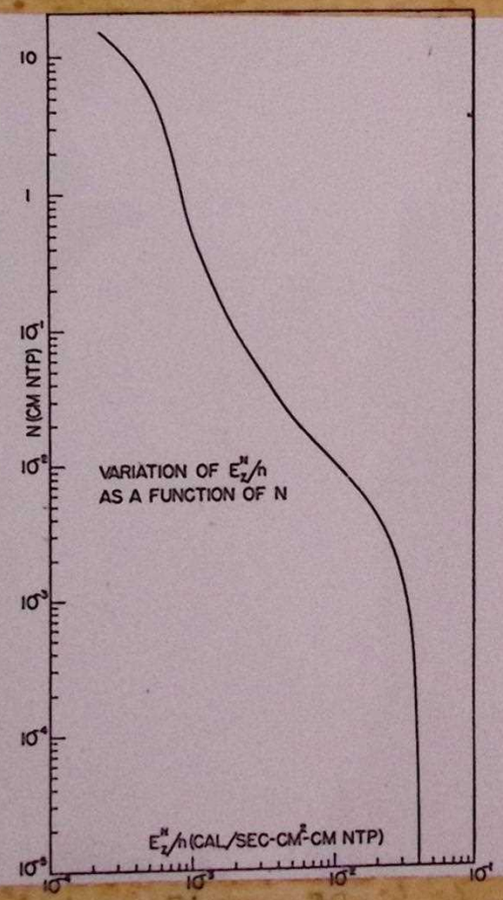


Figura 12.

TABLA XXI

DISTRIBUCION STANDARD DE OZONO.

Número de capa	Ancho de capa z	Altura media	Concentración de O_3
	km.	km.	n_z(cm O_3 NTP) /Km.
I	70-80	75,0	$9,65\ 10^{-6}$
II	60-70	65,0	$1,40\ 10^{-5}$
III	55-60	57,5	$2,04\ 10^{-5}$
IV	50-55	52,5	$4,05\ 10^{-5}$
V	45-50	47,5	$1,45\ 10^{-4}$
VI	40-45	42,5	$6,12\ 10^{-4}$
VII	36.25-40	38,1	$3,16\ 10^{-3}$
VIII	33.75-36.25	35,0	$9,59\ 10^{-3}$
IX	31.25-33.75	32,5	$2,17\ 10^{-2}$
X	28.75-31.25	30,0	$3,19\ 10^{-2}$
XI	26.25-28.75	27,5	$2,04\ 10^{-2}$
XII	23.75-26.25	25,0	$1,41\ 10^{-2}$
XIII	21.25-23.75	22,5	$8,70\ 10^{-3}$
XIV	18.75-21.25	20,0	$4,16\ 10^{-3}$
XV	16.25-18.75	17,5	$1,38\ 10^{-3}$
XVI	13.75-16.25	15,0	$2,24\ 10^{-4}$

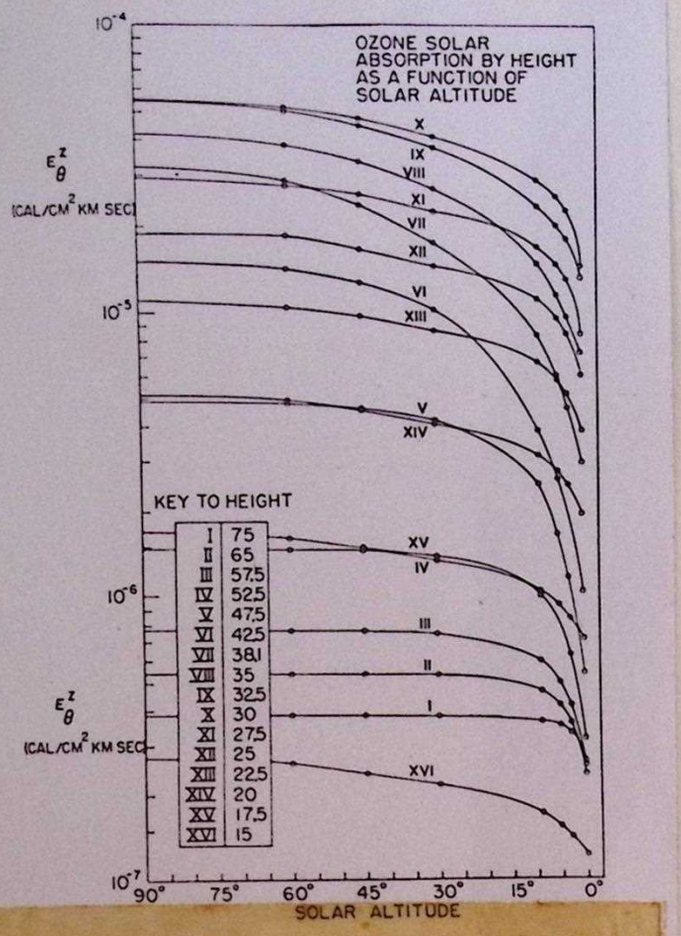


Figura 13.

Absorción del Ozono en función de la altitud solar y de las capas de la distribución standard.

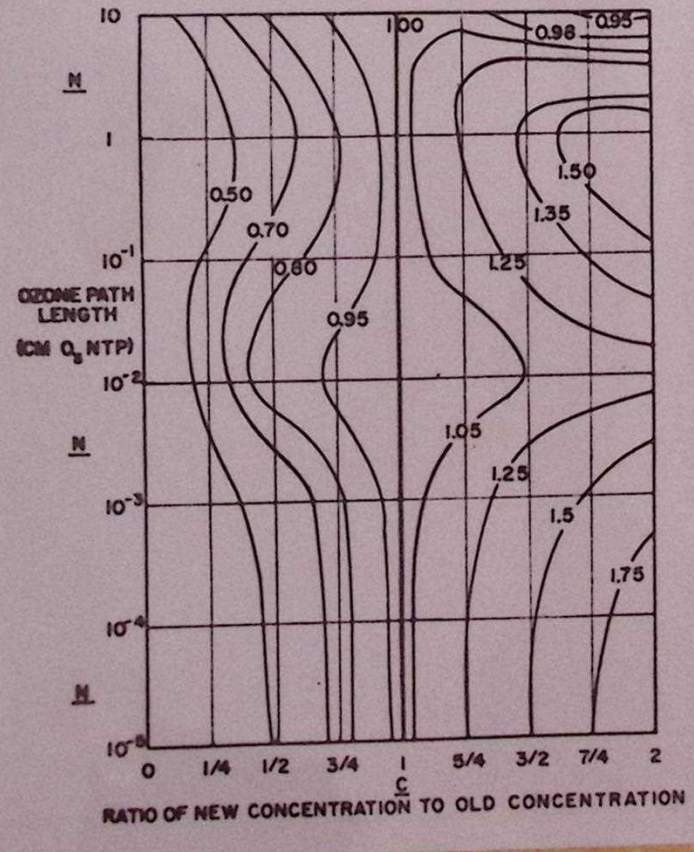


Figura 14.

o elegimos una distribución standard para cada mes,o determinamos un factor de corrección que varíe con la latitud y el mes y que al multiplicar la distribución que mencionamos nos dá el valor real establecido por Götz.(Compendium of Meteorology):

$$n_z(\phi, T) :: c(\phi, T)\ n_z(S)$$

En donde:

ϕ: es la latitud.

T :día del año.

c :factor de corrección.

S :referente a la distribución standard.

En lo que se refiere a las variaciones de la energía absorvida,podemos calcularla aproximadamente.Los factores:

$$A_z^N :: \frac{E_z^N}{n} \quad ; \quad A_z^{cN} :: \frac{E_z^{cN}}{cn}$$

podemos obtenerlos de la fig.12,conociendo c.La razón de energía absorvida,corregida por variación de ozono a energía absorvida sin tomar en cuenta esta variación es:

$$R_N^c(z) :: \frac{E_z^{cN}}{E_z^N} :: \frac{c\ A_z^{cN}}{A_z^N}$$

Existe un gráfico de R_N^c calculado por este método para distintos valores de c y N,en la fig.14 se le presenta.

Se puede apreciar que para pequeños valores de N,el cambio de absorción es proporcional al cambio de concentración de ozono,pero para valores de N mayores de 0,001 cm,la variación es más compleja a pesar de que si la concentración decrece también lo hace la absorción y viceversa.

Para un día y latitud dados a una altura conocida,N varía aproximadamente un orden de magnitud,durante la parte del día en que ocurre casi toda la absorción.Como la variación de $R_N^c(z)$, correspondiente a un orden de magnitud de N,es en general pe-

queña,se seleccionó un valor medio de $R_N^c(z)$,para el rango de N en cuestión.Haciendo uso de este valor se han calculado gráficos de isopletas de absorción.

Para apreciar más facilmente la variación estacional,se presentan cartas a alturas determinadas (fig.15) en que aparecen en abscisa los meses del año y en ordenada las latitudes,y en ellos se muestra curva de igual absorción;las unidades de ésta son: 10^{-1} Cal/cm^2 día km.

Encontrándose Santiago a 33º de latitud Sur,podemos apreciar que en general para esa ordenada,tenemos absorción mínima en los meses de Mayo,Junio y Julio,y máxima en los meses de Noviembre,Diciembre,Enero y Febrero.Desde este punto de vista las condiciones óptimas de radiación para la formación de un smog fotoquímico se tendrán a fines de otoño y principios de invierno.

4.2.5.-Otros factores meteorológicos.-El análisis de las temperaturas superficiales lo omitiremos por no conocer su consecuencia,por lo demás es lógico que las variaciones de la temperatura serán la superposición de un ciclo anual y un ciclo diurno.

En lo que se refiere a la humedad,es sumamente difícil hacer un análisis de ella,nos limitaremos en este punto a destacar el hecho de que nuestra capital presenta ocho meses del año con una ausencia casi total de precipitaciones.

Las precipitaciones presentan tres orígenes:conveccionales, orográficas y de perturbaciones.Las precipitaciones convecccionales no existen en forma casi absoluta en la región,es rara la oportunidad en que se produce su chubasco local típico.Los vientos del Weste o Surweste que pueden producir precipitaciones orográficas existen,pero,la Cordillera de la Costa se encuentra muy alejada de Santiago como para permitir que estas lluvias alcancen a la ciudad.Un aire casi saturado proveniente

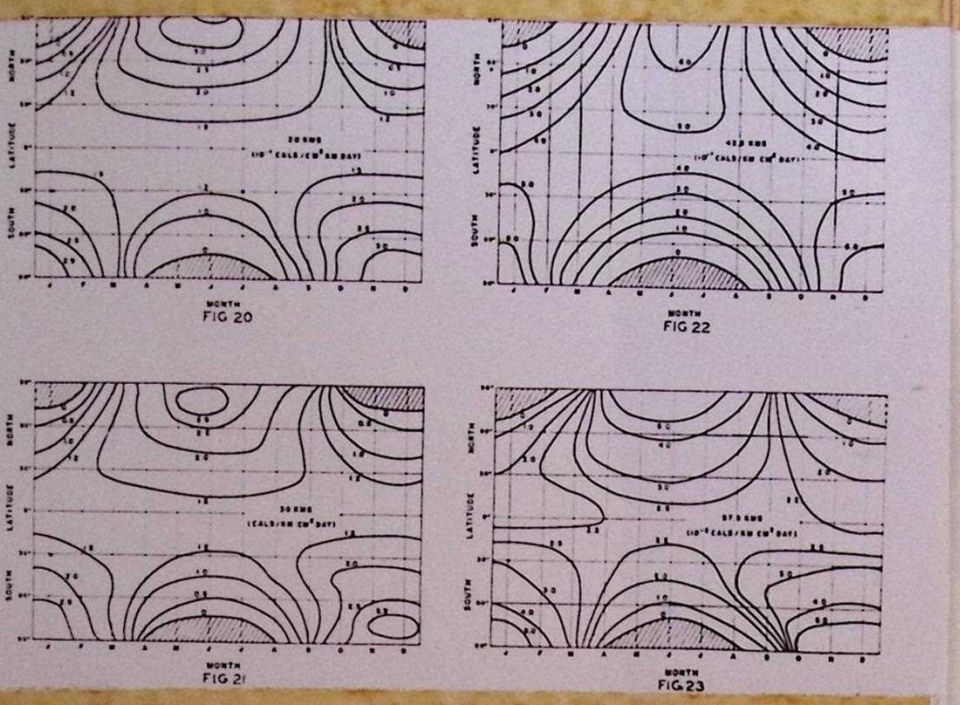


Figura 15.

Isopletas de absorción del Ozono en función de la latitud y el mes del año;para alturas de 20;30; 42,5 y 57,7 km.

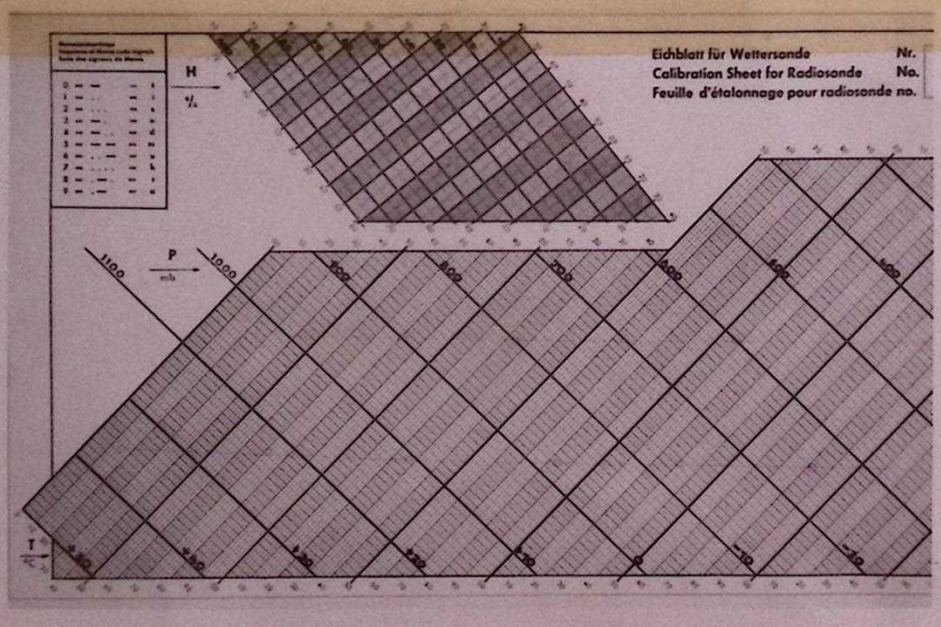


Figura 16.

Hoja de calibración de radiosonda.

del mar y que avanza en el sentido Weste Este,se vé despojado de parte de su humedad al ascender la Cordillera de la Costa, el resto del agua que pudiera llevar lo deja al ascender la Cordillera de los Andes.Lo único que se puede esperar es la formación de neblina que usualmente acompaña al aire marítimo que llega a Santiago.

El tercer tipo de precipitaciones,las de perturbaciones, son las únicas normales en la región,se presentan en invierno y muy ocasionalmente en verano.Esto tiene su origen en la posición del anticiclón sub tropical que arrastra consigo a la zona de conflicto donde se generan las perturbaciones.Recordemos que el anticiclón en verano desciende hasta los 40° latitud Sur,y en invierno se encuentra a 30°.

5.-TRABAJO EXPERIMENTAL: RADIOSONDAJES.

5.1.-Ausencia total de medidas sobre Santiago.

Cuando se decidió estudiar en nuestra Universidad, el problema de la contaminación del aire en la ciudad de Santiago, y se consultó la literatura del caso, se encontró que la medida de la altura de la inversión térmica tiene una importancia fundamental; inmediatamente se procedió a solicitar al organismo pertinente (Observatorio Meteorológico de Chile) la información correspondiente. Constatamos en esta oportunidad que si bien, era de dominio general la importancia de la inversión en el problema que tratamos, no existía medida alguna de ella, directa o indirecta. Frente a un vacío de esta especie, se intentó hacer una estadística en base a medidas indirectas, de este modo se realizó una tentativa de determinarla por medio de la altura de los stratus de radiación matinales. Este método fué abandonado debido a que sólo es posible de ser aplicado en días con un grado de humedad muy especial y teniendo buena visibilidad.

La manera directa de determinar la inversión, es por medio de radiosondajes y a su realización nos dedicamos después del intento infructuoso mencionado.

5.2.-Datos que proporciona un radiosondaje.

La realización de un radiosondaje, básicamente consiste en la elevación de un instrumento que mide presión, temperatura y humedad y que transmite estas medidas a una estación en tierra. De este modo permite obtener la medida de los tres parámetros

a diversas alturas,que van desde el nivel del suelo hasta 30 o 40 mil metros.La determinación de la altura se hace normalmente por medio de la integración gráfica,para la cual nos valemos de los registros de presión,temperatura y humedad.

5.3.-Interpretación de radiosondajes.

Del aparato receptor se obtiene una secuencia de señales Morse que vienen agrupadas en número de seis,y un lapso de silencio relativamente prolongado que separa a dos de estos conjuntos.Dentro de cada una de estas secuencias,las seis señales vienen separadas en grupos de a dos por medio de intervalos de tiempo menores que los antes mencionados.Las dos primeras señales de una secuencia,corresponden a la medida de la temperatura, la tercera y la cuarta señal se refieren a la humedad y las dos últimas a la presión.Se dispone así de dos dígitos para la medida de cada parámetro,con ellos se entra en la abscisa de calibración;los ejes son ortogonales e inclinados con respecto al formato de la hoja (fig.16),obteniéndose en la ordenada correspondiente el valor de la temperatura,humedad o presión según sea la curva de calibración que usemos.

Con el conjunto de estos tres valores,que nos dá la presión en mb.,la temperatura en grados C.,y la humedad en tanto por ciento de humedad relativa,es posible analizar la estabilidad del aire.

5.4.-Modo de realizar un radiosondaje.

Para realizar las experiencias que reportamos en este trabajo,se contó con un total de 19 radiosondas y 30 globos (faci-

litados por el I.G.S a través de su Departamento Antártico),el reducido número de ellos hizo imposible que fueran usados en la forma que se acostumbra.

Un radiosondaje realizado en forma normal significa el gasto de:una radiosonda,un globo,5 Kg.de aluminio y 12 Kg.de soda cáustica.Este hecho significa que con el material disponible sólo sería posible realizar un máximo de 19 medidas.

Limitados en esta forma se decidió hacer elevaciones cautivas,a una altura máxima de 1.000 mt.Este método permite usar repetidas veces una radiosonda y según pensamos en primera instancia,también un globo;requiere sí,disponer de 1.200 mt.de un hilo resistente y liviano,y de un aparato para enrollarlo..

Al realizar un radiosondaje lo primero que se debe disponer es un globo inflado con hidrógeno de un tamaño suficiente para tener un poder ascendente fuerte (de 4 a 5 m^3).La radiosonda que va a elevarse debe haber sido previamente calibrada,y,en el momento de realizarse la elevación,por medio de una "cámara de ventilación",se ambienta comunicándole a los instrumentos de medida de humedad y temperatura,los valores que presenta el aire. Fué imposible disponer de tal accesorio,debido a las condiciones en que se realizaron los trabajos,sin ningún recurso de dinero que permitiera adquirir aparato alguno.

Es conveniente hacer notar en este punto,que la falta del instrumento mencionado puede inducir a error sólo en la medida de superficie.

Por medio de una antena de 5 mt.se une la radiosonda al globo y se pone en marcha el transmisor.Una vez sintonizada la señal se va dando hilo,elevándose el instrumento.En la mayoría de las elevaciones que se realizaron se utilizó una grabadora de cinta magnética en la que se registraron las señales que más tarde eran descifradas con calma.

Alcanzada una diferencia de 100 mb.,entre la primera y la

última señal de presión se detenía el instrumento y se procedía al descenso enrollando el hilo mediante un torno (fig.17) accionado por un motor eléctrico.

Hubo ocasiones en que debido al fuerte viento reinante fué imposible alcanzar los 100 mb.de diferencia de presión,ya que en cierto punto la entrega posterior de hilo sólo contribuía a inclinar el globo respecto del punto de elevación.

Los radiosondajes se llevaron a cabo en la terraza del Museo de Historia Natural (Quinta Normal) por las conveniencias que presentaba el lugar tanto para la generación de hidrógeno, como para la elevación misma.

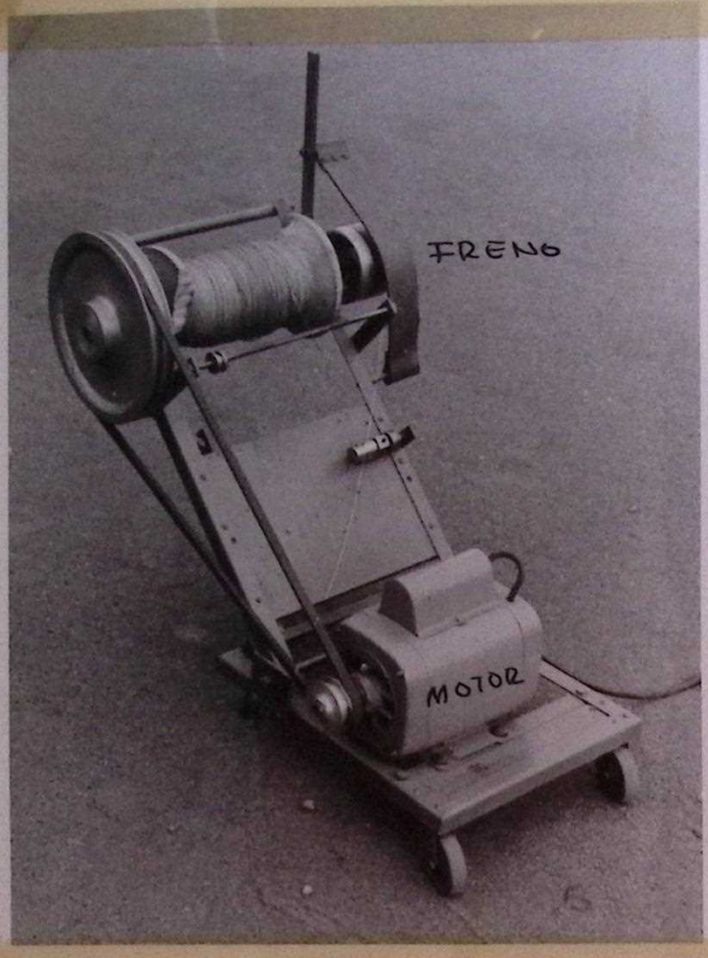
5.5.-Funcionamiento y descripción de la radiosonda.

La sonda meteorológica contiene tres mecanismos de medición: uno para la presión,uno para la temperatura y uno para la humedad.

Las posiciones de estos mecanismos medidores son palpadas sucesivamente por un cilindro indicador que gira (fig.18).Con esto se producen golpes de contacto que tienen la forma de signos del alfabeto Morse.A cada posición de una aguja palpadora sobre el cilindro,corresponde una cierta señal.

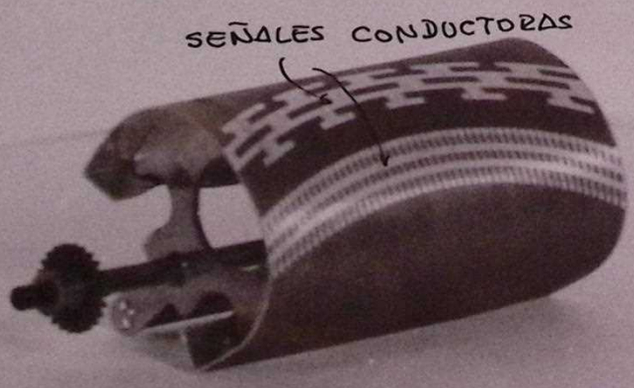
Los valores pertenecientes a la presión,temperatura y humedad pueden verse en el gráfico de calibración que tiene cada sonda meteorológica.Los golpes de contacto accionan por un pequeño relais,una emisora de ondas cortas que transmite las señales a una estación instalada en tierra.

Mecanismo de medición para la presión.-Cada radiosonda posee una caja doble Vidie para medir la presión del aire.La deformación de la caja se transmite mediante palancas al eje de la aguja indicadora de la presión,que está provista de una punta de



Aparato enrolla-
dor de hilo.

Figura 17.



Cilindro indicador
de radiosonda.

Figura 18.

contacto.El rango de medición para presión es de 1.050 a 0 mb. (fig.19).

Mecanismo de medición para la temperatura.-Para medir la temperatura se emplea una hoja bimetálica doblada cilindricamente,la cual se desdobla si la temperatura se reduce.Esta hoja está sobre un soporte calorífugo;la aguja indicadora provista de una punta de contacto es fijada sobre el cabo libre del soporte mencionado.El rango de medición para la temperatura es de 35 a -70°C.(Fig.20).

Mecanismo de medición para la humedad.-La medición de la humedad del aire se hace mediante el cambio de longitud de un cabello preparado en conformidad con el contenido en humedad del aire.El cabello higrométrico empleado se distingue por una inercia especialmente exigua;está acoplado por una palanca con el eje de la aguja indicadora para la humedad,la cual tiene una punta de contacto en su extremo.El rango de medición para la humedad es de 0 a 100% de humedad relativa.(Fig.21).

Equipo para indicar las señales.-Las agujas están colocadas alrededor del cilindro indicador,de tal manera que sólo una haga contacto con el cilindro alojado excentricamente.La sucesión es:temperatura-humedad-presión.Entonces sigue una pausa.Al oír es posible así reconocer facilmente el mecanismo medidor que dá señal en ese momento.

El cilindro indicador contiene en su superficie aislante conductores eléctricos vacíos,en la forma de signos del alfabeto Morse,que son los que hacen el contacto con las puntas de las agujas.Cada señal correspondiente a un valor de medición,consiste en dos signos Morse palpados en corta sucesión. El segundo signo cambia con un desplazamiento de la aguja de cerca de 0,12 mm sobre el cilindro,lo que corresponde aproximadamente a un cambio de temperatura de 0,25°C.,o de 2,5 mb., o de 1% en la humedad relativa;el primer signo Morse cambia

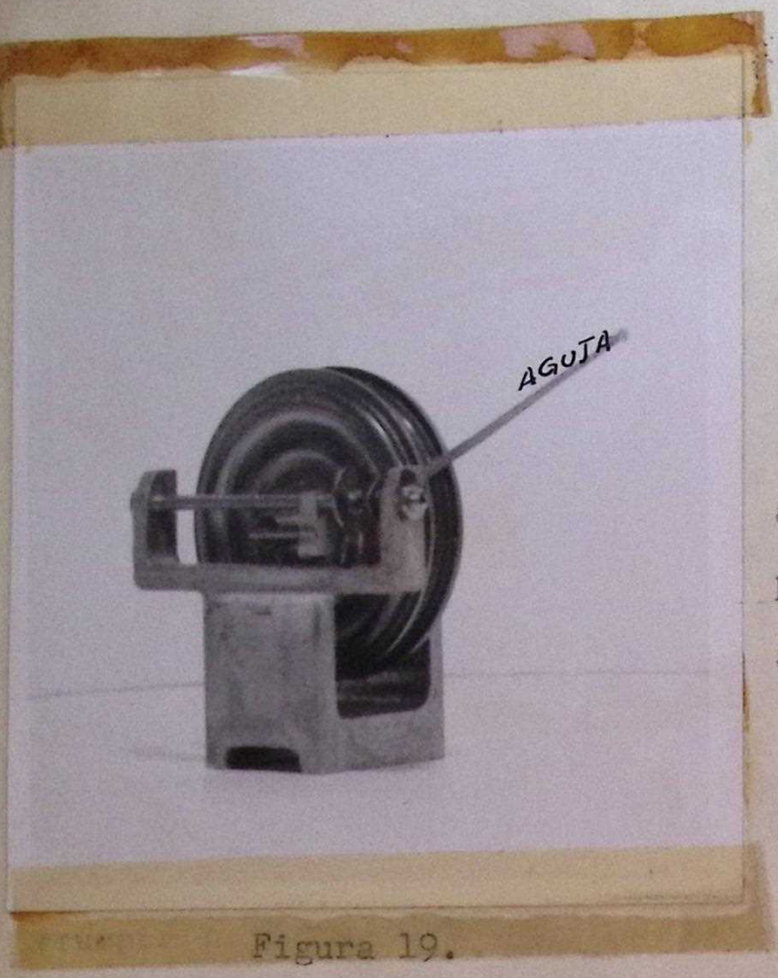


Figura 19.

Cápsula aneroide y aguja indicadora de presiones de radiosonda.

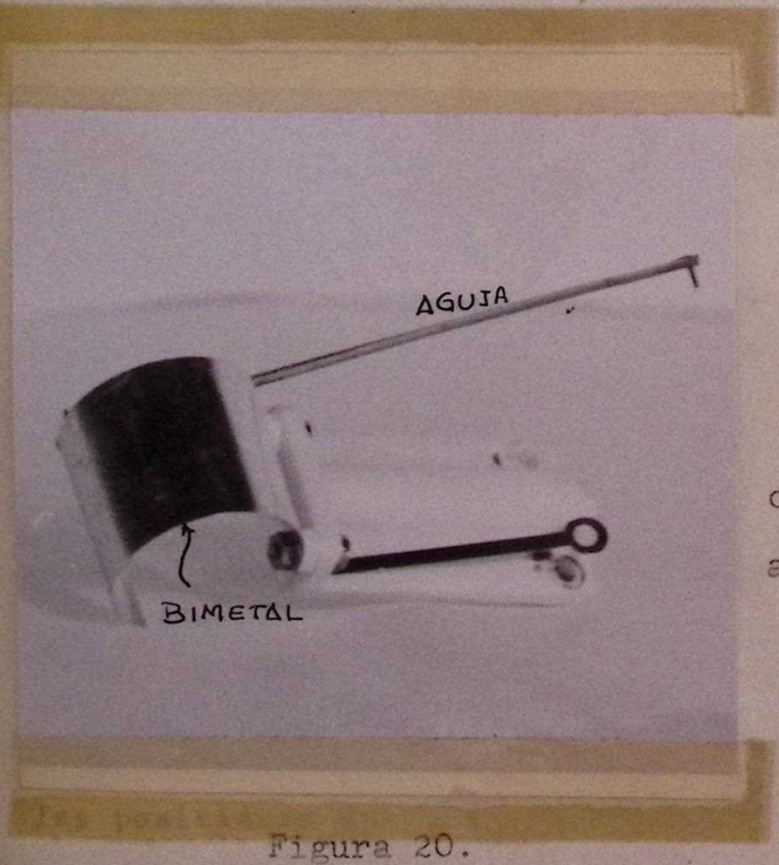


Figura 20.

Termómetro bimétalico de radiosonda y su aguja.

después de diez de las etapas mencionadas,de manera que hay un sistema de lectura por décadas con los números de 00 a 99.Los números de los signos se usan para entrar en el gráfico de calibración.(Fig.16).

En la superficie del cilindro existen ranuras que conducen con exactitud las puntas de contacto durante el proceso de palpación.

Un pequeño electromotor (fig.22) acciona el cilindro indicador por engranajes sin fin.Para alimentar el motor (y la emisora) hay que servirse de una pila seca especial con tres células o una pila acumuladora con dos células (4,5 voltios) la cual deberá colocarse en el piso superior de la sonda.Después de interrumpir la corriente,el motor continuará automáticamente girando hasta que el cilindro indicador tenga una posición fuera del alcance de las agujas indicadoras.

Emisora.-El circuito oscilante de la emisora con ondas ultracortas para la transmisión de las señales a la estación instalada en tierra,tiene una bobina arrollada sobre un cuerpo cerámico, un condensador ajustable y una válvula del tipo RV 2,4 P 700.La corriente para la válvula es suministrada directamente por la pila arriba mencionada;la tensión del ánodo se produce por un vibrador que interrumpe la corriente continua y un pequeño transformador que eleva el voltaje.El vibrador para la corriente continua está sobre el motor de mando para el cilindro indicador. (Fig.23).

Sobre el chasis de masa aislante de la emisora hay una clavija de conexión para la antena y un aparato de conexiones para las posiciones de:"AUS" (desconectado),"MOT" y "SEND".En la posición de "MOT" trabaja solamente el cilindro indicador;en la de "SEND" trabaja también la emisora.

Sobre el chasis de la emisora están los alambres de conexión para la pila y las láminas de conexión para trabajar con la son-

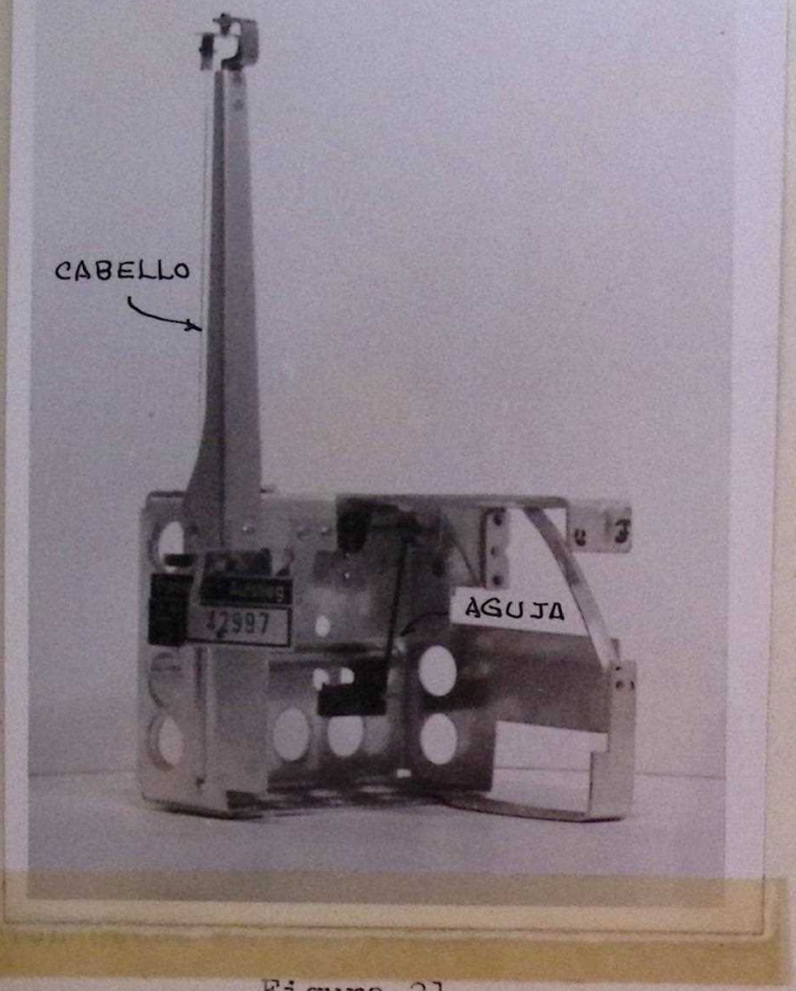


Figura 21.

Higrómetro de la radiosonda.

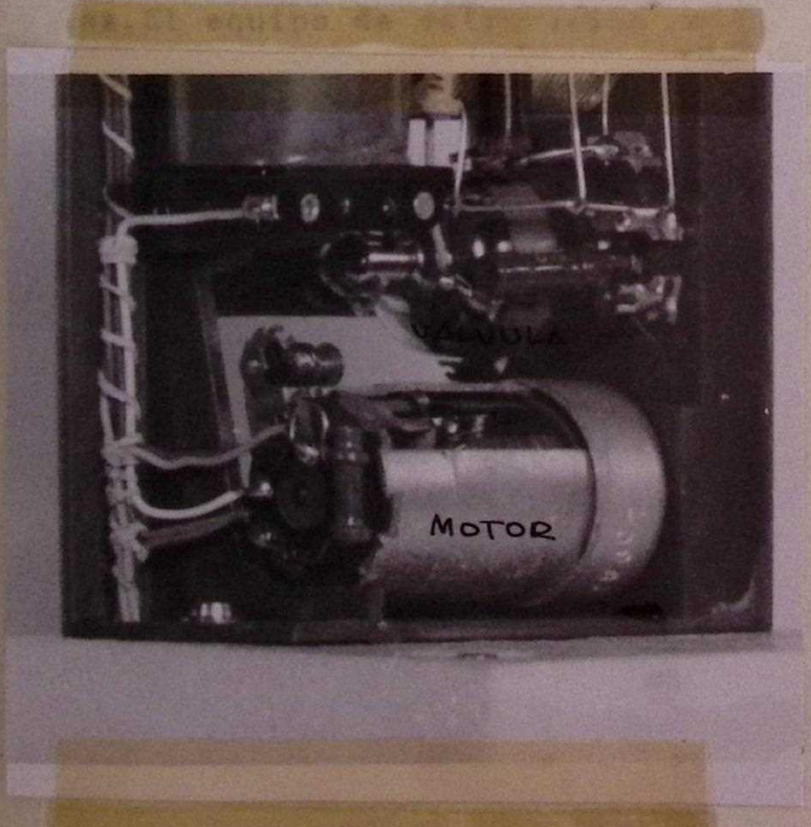


Figura 22.

Electromotor de radiosonda.

da en las instalaciones calibradoras.

Caja.-La sonda está encerrada en una caja de cartón cubierta por una hoja de aluminio.Las partes salientes del termómetro y el cabello higrométrico,están protegidas contra la radiación por cubiertas de aluminio liso con doble pared.La emisora y la pila tienen una caja especial de protección impidiendo así un enfriamiento demasiado fuerte de estas partes al ascender.

Antena.-Se emplea una antena de media longitud de onda,con una resistencia a la tracción tal que puede soportar cerca de 15 veces el peso de la sonda.

5.6.-Calibración de radiosondas.

A pesar de que las radiosondas usadas traían una calibración hecha en fábrica,debido al largo almacenamiento que habían sufrido (tres o más años),se procedió a comprobar el estado de ellas.El equipo de calibración si bien existía no había sido usado jamás y al habilitarlo hubo que hacerle algunas reparaciones.Se comprobó en forma inequívoca que el barómetro patrón y el termómetro de temperatura de rango medio,tenían desperfectos que hacían imposible su utilización.Solucionados estos problemas fué posible hacer calibraciones en las radiosondas con que se iba a trabajar.

El aparato calibrador consta de tres partes:

Un calibrador de presiones (fig.24),que básicamente consiste en una bomba de vacío accionada por un motor eléctrico que produce presiones bajas,hasta 25 mb,en una cámara hermética donde están colocadas las radiosondas que se calibran;un barómetro aneroide patrón,dá la presión interna que corresponde a la señal que en ese momento lanza la radiosonda.

Un calibrador de temperaturas (fig.25),en el que por medio

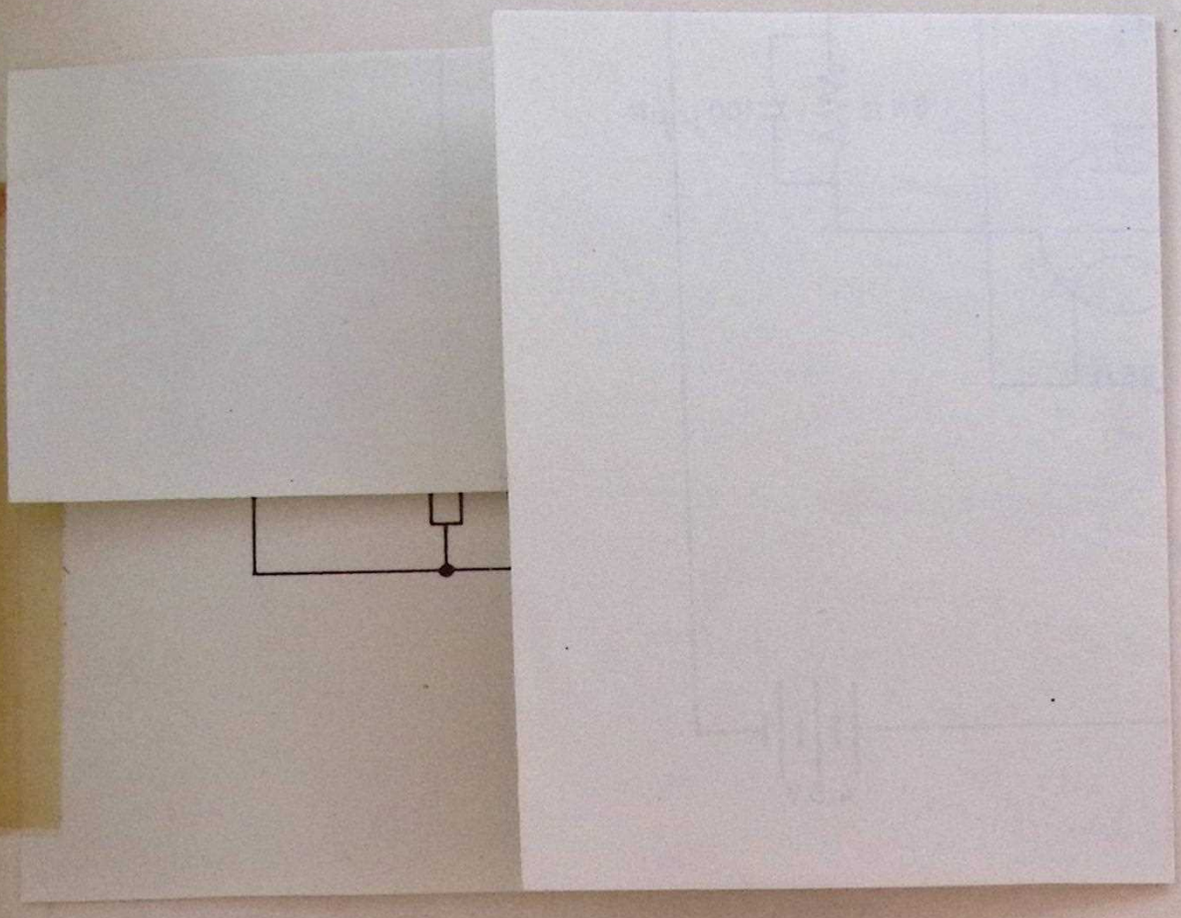


Figura 23.

Circuito eléctrico de radiosonda.

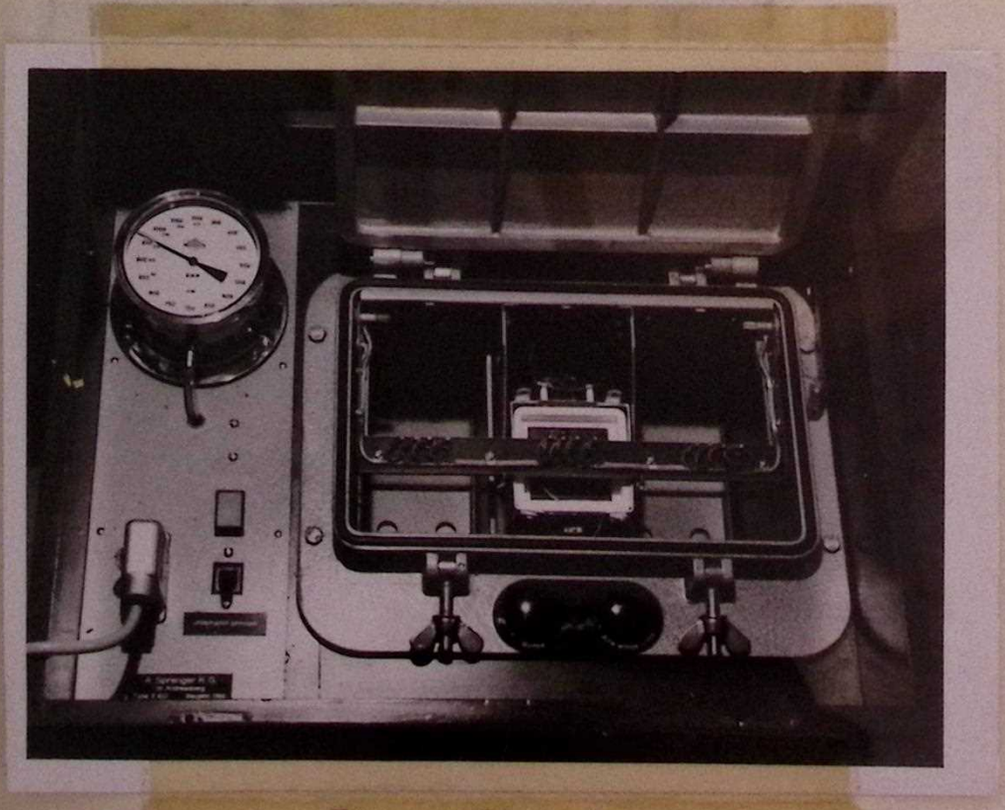
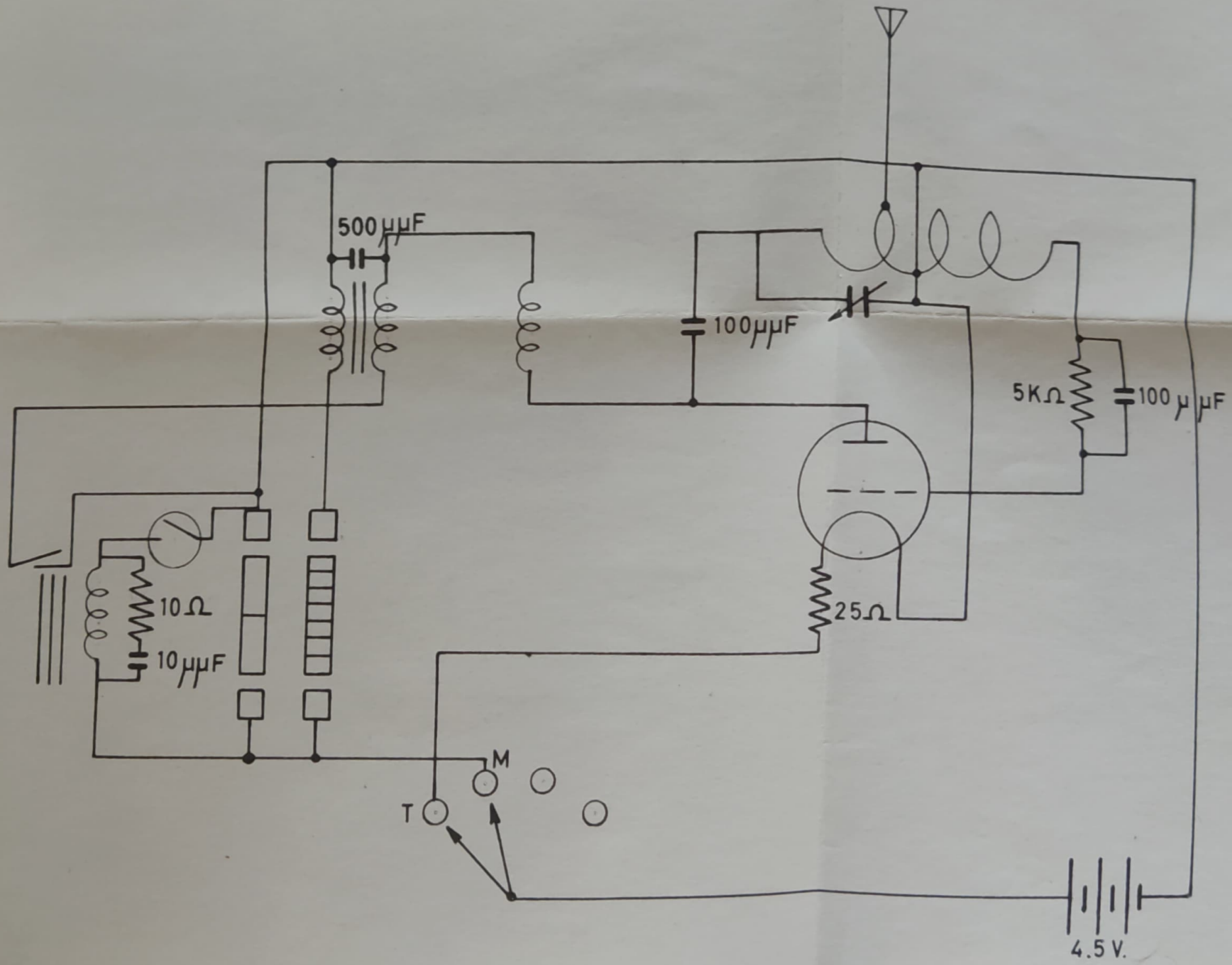


Figura 24.

Calibrador de presiones.


500 μμF
100 μμF
5KΩ
100 μ μF
10Ω
10 μμF
25Ω
M
T
4.5 V.

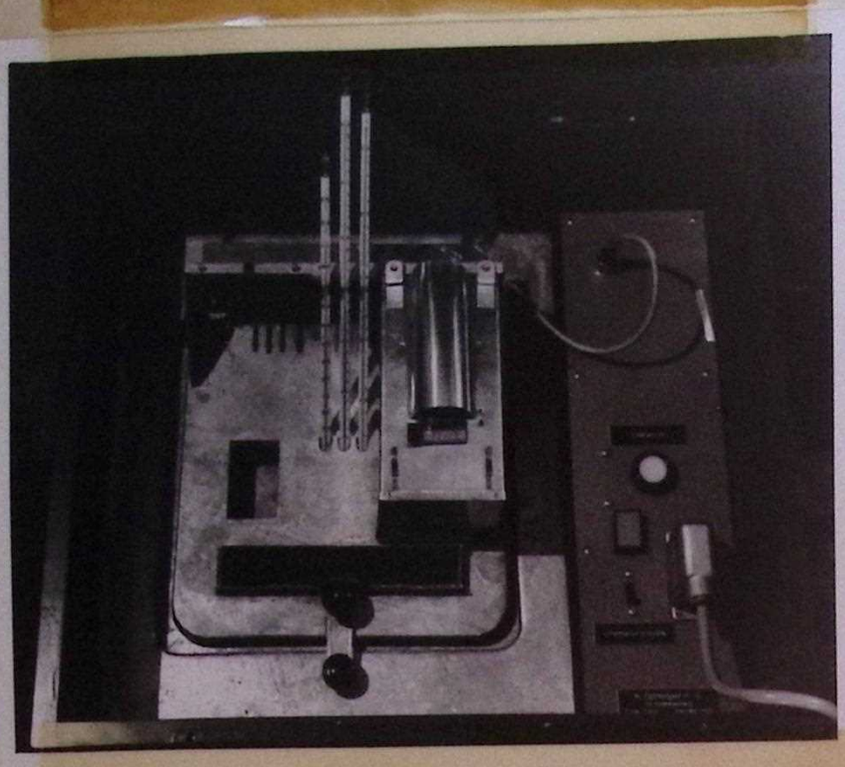


Figura 25.

Calibrados de temperaturas.

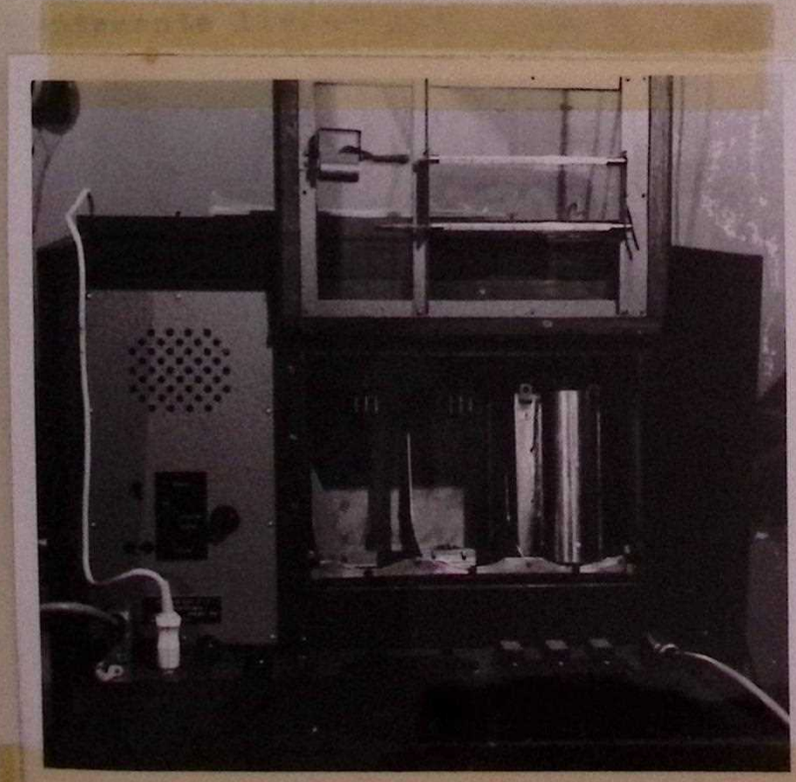


Figura 26.

Calibrador de humedades.

de una mezcla frigorífica (alcohol etílico y dióxido de carbono) se generan temperaturas bajas,hasta -70°C;estas temperaturas son medidas en un termómetro y contrastadas con las señales de las radiosondas.

El calibrador de humedades (fig 26),se compone de una cámara en la que por acción combinada de un humidificador y un congelador,se obtienen diversos grados de humedad.Las humedades relativas,se obtienen por medio de un termómetro de bulbo seco y otro de bulbo húmedo.Con el uso de este instrumento es posible trazar las tres curvas de calibración que corresponden a cada radiosonda en su hoja respectiva.(Fig.16).

5.7.-Generación de hidrógeno.

El mayor obstáculo que encontramos en la realización de este trabajo,fué sin lugar a dudas la obtención de un gas suficientemente liviano para elevar el instrumento.Resulta imposible pensar en el uso del gas de alumbrado,ya que se requerirían volumenes mayores de los que puede contener un globo.Es de notar que la radiosonda con la antena tiene un peso de 1.248 gramos y el globo de 800 gramos.

Los gases más adecuados para este tipo de trabajo son:el helio y el hidrógeno.En la actualidad no hay en el país disponibilidad del primero de ellos;nos vemos así obligados a usar en las experiencias hidrógeno,gas que tiene la desventaja de ser fácilmente inflamable.

En los primeros intentos de medición,se pretendió obtener el gas envasado en cilindros a altas presiones.La idea consistía en llenar un globo y mantenerlo el mayor tiempo posible, haciendo radiosondajes cautivos.

La compañía "A.G.A.",nos facilitó la cantidad suficiente

para llenar un globo,el que reventó a las pocas horas de haber sido inflado.Es de notar que el procedimiento encierra un peligro potencial bastante serio durante las faenas de vaciado de los cilindros,debido a la electricidad estática que se produce al salir por la válvula el gas comprimido.

En la siguiente tentativa se usó un generador de hidrógeno electrolítico hechizo;la idea fracasó debido a que por medida de seguridad,es inconveniente usar corrientes altas que permitan una generación a la debida velocidad;en nuestro caso en específico,se precisaba de un funcionamiento continuo del aparato durante 20 a 30 días para llenar un globo,suponiendo que no existieran escapes.

Finalmente el Instituto de Geofísica y Sismología,facilitó un generador de hidrógeno ad hoc (fig.27) que mantenía en bodega,así como también los accesorios y materiales necesarios para su funcionamiento.Este aparato genera hidrógeno en base a la reacción del aluminio con solución de soda cáustica concentrada. Fué necesario hacer algunos arreglos al instrumento,debido a que de él se habían sacado piezas de repuesto para los generadores que se mantienen en la base antártica.

El instrumento mencionado requiere funcionar en un lugar ventilado,donde no exista posibilidades de tipo alguno de fuego en las cercanías;necesita además estar colocado sobre tierra de modo de disponer de un hoyo donde vaciar los restos de soda cáustica.Estas condiciones son difíciles de cumplir dentro de la ciudad de Santiago,pese a lo cual se obtuvo autorización para hacerlo en el Museo de Historia Natural.

El consumo de materiales para llenar un globo es aproximadamente 5 kg.de aluminio y 12 kg de soda cáustica,requiere además de 150 litros de agua por cada generación.

Generador de Hidrógeno.

ESCUELA DE INGE
BIB. CIEN. A
UNIVERSIDAD DE CHI

Figura 27.

5.8.-Plan de radiosondajes.

Inicialmente,en forma totalmente especulativa se consideró, debían realizarse dos radiosondajes diarios,uno a las 8 de la mañana y otro a mediodía.Sin embargo,la vida útil de un globo con hidrógeno,que varía entre dos o tres días en invierno a tres o cuatro horas en verano debido al efecto del sol sobre la goma,hizo imposible la realización de tal programa.Se puede aducir que bastaba generar una vez al día,pero si tomamos en cuenta que cada generación de hidrógeno tiene una duración mínima de tres horas,se vé que para tal plan se necesitaría un personal dedicado exclusivamente a ello.Por otra parte,la cantidad de globos con que se contaba,no hubiera permitido más de veinte días de observación.

Ante la imposibilidad de realizar este programa,se pensó en hacer radiosondajes continuados por 24 horas,una vez a la semana, para registrar así las variaciones diarias,si bien las variaciones mensuales no resultarían fáciles de deducir.

El sistema funcionó en forma relativamente adecuada,hasta la aparición de los vientos,que empujando los globos contra los techos de las casas y las ramas de los árboles,provocaron la pérdida de numerosas radiosondas.De este modo en los datos presentados reaparecen sólo tres radiosondajes en Julio,ya que en este mes recién se comenzaba con las experiencias,y una seria "panne" en el aparato enrollador de cable paralizó las observaciones.

En el mes de Agosto se realizaron tres radiosondajes en forma muy precaria por no disponer aún del aparato enrollador (fué necesario construir uno totalmente nuevo).

Ya en Septiembre presentamos tres secuencias de 24 horas y en Octubre se realizaron dos.En este punto por falta de globos, de radiosondas y por la proximidad del verano que hace muy dificultuosas las elevaciones cautivas,se suspendieron las experien-

cias.

Es conveniente dejar claro también,que debido a la inestabilidad típica de la estación,no es muy importante hacer mediciones en esta época.

5.9.-Datos obtenidos.

Se realizaron en la parte experimental,un total de 68 radiosondajes,de los que se reproduce la mayor parte.Para su presentación se eligió la forma gráfica,que ofrece ventajas indudables. Se omiten las tablas de valores obtenidos,que representan un volumen importante de páginas,éstas se encuentran a disposición en el archivo del Departamento de Meteorología del I.G.S.

Para llevar al gráfico las observaciones se eligieron puntos correspondientes a niveles de presión redondos (de 10 en 10 mb), lo que no significa de modo alguno que ellos sean los únicos;en general las observaciones hechas van de 3 en 3 mb.

Se eligió para la representación el "Tephigram",que como ya hemos dicho lleva en abscisa la temperatura y en ordenadas,entropías.En este diagrama aparecen además curvas de presión constante,adiabáticas (horizontales),pseudo adiabáticas y de humedad absoluta constante.

En el modelo de diagrama usado,1 cm^2 de área equivale a una energía de $2,5 \times 10^5$ erg/gramos de aire.

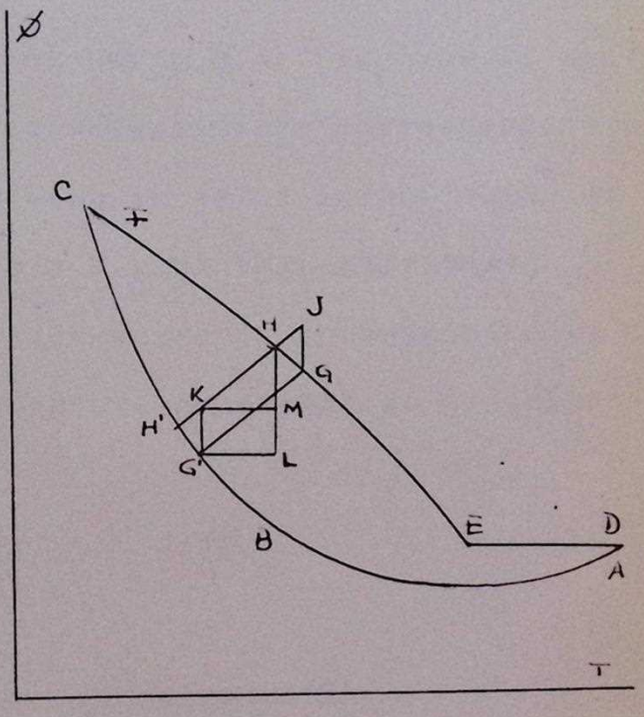
Cada radiosondaje lleva la fecha y hora correspondiente a su realización.

Como regla para reducir las unidades de presión a altura aproximada,podemos indicar para los niveles en que hemos trabajado,que 1 mb.de diferencia de presión corresponde a 9 mt.de diferencia de altura.

En el"Tephigram",las isobaras aparecen inclinadas en la di-

rección inferior izquierda;las pseudo adiabáticas son líneas llenas que descienden hacia la derecha del diagrama en forma curva;las humedades absolutas a la saturación,son líneas rectas segmentadas que descienden hacia la derecha y su unidad es: gr.de agua/kilo de aire.Como consecuencia del tipo mismo de diagrama,las adiabáticas secas y las isotermas son rectas horizontales y verticales respectivamente.

A continuación analizaremos el método seguido para avaluar la inestabilidad atmosférica.



En la figura,ABC representa la curva real de una atmósfera;en otras palabras es un radiosondaje llevado al "Tephigram"; DEF es la curva que debe seguir un aire que asciende.Esta curva está compuesta en su primera parte por la transformación adiabática que pasa por el punto de ubicación inicial del aire que asciende.Este aire que supondremos de masa unitaria,al ascender,se enfría adiabáticamente alcanzando un punto de saturación.A partir de este momento,un ascenso posterior del aire significará una condensación parcial de su humedad.Este cambio de estado,pone en libertad calor latente de vaporización con lo que el aire ya no se moverá según la adiabática seca,sino que lo hará según otra curva que conocemos con el nombre de pseudo adiabática.

Calculemos la energía necesaria para elevar esta masa unitaria de aire entre dos niveles.Una de las formas del primer principio de la Termodinámica es:

$$dQ = (C_v + AR)\,dT - Avdp$$

Por otra parte de la definición de entropía tenemos:

$$d\phi = \frac{dQ}{T}$$

Luego, combinando las ecuaciones:

$$d\phi = (C_v + AR)\frac{dT}{T} - Av\frac{dp}{T}$$

Usando la ecuación característica de los gases, la expresión queda:

$$d\phi = C_p\frac{dT}{T} - AR\frac{dp}{p}$$

Un aire que asciende desde el punto D, al alcanzar el punto G, se encuentra en un medio de características correspondientes al punto G', a la misma presión. Después de un infinitésimo de tiempo G y G' se han trasladado a H y H' respectivamente.

Ahora bien, G'K es el cambio de entropía correspondiente a un cambio de presión dp, a temperatura constante; se deduce entonces que:

$$G'K = -AR\frac{dp}{p}$$

por lo tanto:

$$-AR\,(T - T')\frac{dp}{p} = \text{área } MG'KL$$

$$= \text{área } GG'KJ$$

$$= \text{área } GG'H'H \text{ ----------(1).}$$

puesto que los dos triángulos G'KH' y GJH difieren en una cantidad de segundo orden. Por otra parte tenemos que la fuerza que actúa sobre una masa unitaria de aire de volumen v y densidad ρ rodeada de un ambiente de densidad ρ' es:

$$F = \rho v a = (\rho' - \rho) v g$$

$$a = g\left(\frac{\rho'}{\rho} - 1\right)$$

pero : $p = R\rho T = R\rho' T' \quad \therefore \quad \frac{\rho'}{\rho} = \frac{T}{T'}$

Luego:

$$a = g\left(\frac{T}{T'} - 1\right) = g\,\frac{T - T'}{T}$$

El trabajo que realiza esta masa al desplazarse en una altura dz es:

$$dW \simeq Fdz \simeq g \frac{T - T'}{T'} dz$$

o bien

$$dW \simeq g\rho' dz \frac{T - T'}{\rho' T'}$$

que aplicando

$$dp \simeq -\rho' g dz \text{ (ecuación barométrica)}$$

y $$p \simeq R\rho' T' .$$

$$dW \simeq -R (T - T') \frac{dp}{p}$$

Aplicando el factor de corrección de unidades térmicas

$$dW \simeq -AR (T - T') \frac{dp}{p} \quad \text{----------(2).}$$

Comparando las ecuaciones 1 y 2 :

$$dW \simeq \text{Area } GG'H'H$$

Integrando desde D a un nivel cualquiera tendremos que la energía liberada por el aire al ascender es igual al área encerrada entre la adiabática y la pseudo adiabática y el radiosondaje.

Si el radiosondaje queda colocado por encima de las otras curvas, la energía será absorbida por el aire al ascender y si no dispone de ella no podrá subir.

6.-USO DE LOS DATOS OBTENIDOS.

6.1.-Determinación de las inversiones.

6.1.1.-Altura de su base.-En general se obtuvieron dos tipos de inversiones,unas altas radicadas en capas muy delgadas (20 mt.) típicas de los meses de Julio y Agosto,y,otras que comienzan desde el mismo suelo,en los meses de Septiembre y Octubre.Llamaremos a las primeras inversiones altas y a las segundas,bajas.

Las inversiones altas se presentan a niveles del orden de 300 a 500 mt.,y posiblemente su duración supera las 24 horas, pudiendo permanecer varios días.

Las inversiones bajas probablemente son el producto del enfriamiento nocturno,su duración rara vez pasa más allá de las 20 horas.(Tabla XXIV).

6.1.2.-Gradiente.-La gradiente de la inversión está dada en °C/10 mb.,lo que significa aproximadamente °C/90 m .El valor dado en la tabla XXIV es la gradiente media.En el rango en que trabajamos,la gradiente adiabática es de -9,6 °C/100 mb,y la pseudo adiabática del orden de -5,0 °C/mb.

6.1.3.-Espesor.-El espesor de la capa de inversión rara vez pudo ser anotado ya que en la mayoría de las oportunidades continuaba más allá de la altura alcanzada por la radiosonda.

Sus valores se presentan en la tabla XXIV.

La variación diaria de la base de la inversión parece obedecer a las consideraciones teóricas sólo en capas del orden de los 200 mt. y es alterada en general por las masas de aire que arrastran los vientos.

Parece más justo hablar de altura promedio durante el día que de variación diaria.

El sistema obligado de radiosondajes no permite hablar de una variación mensual, sin embargo es posible advertir una disminución en la constancia de las inversiones hacia los meses cálidos lo que es perfectamente explicable.

6.1.4.-Estabilidad.-Para medir la estabilidad se tomó como parámetro la energía necesaria para hacer subir la unidad de masa de aire y se la evaluó a dos niveles: 50 y 100 mb. de diferencia de presión. lo que significa alturas de 450 y 900 mts.

Como se puede apreciar en la tabla, existen estabilidades formidables en los meses de Julio y Agosto a las 10 de la mañana, lo que no sucede en los meses posteriores a la misma hora. Estos datos también aparecen en la tabla XXIV.

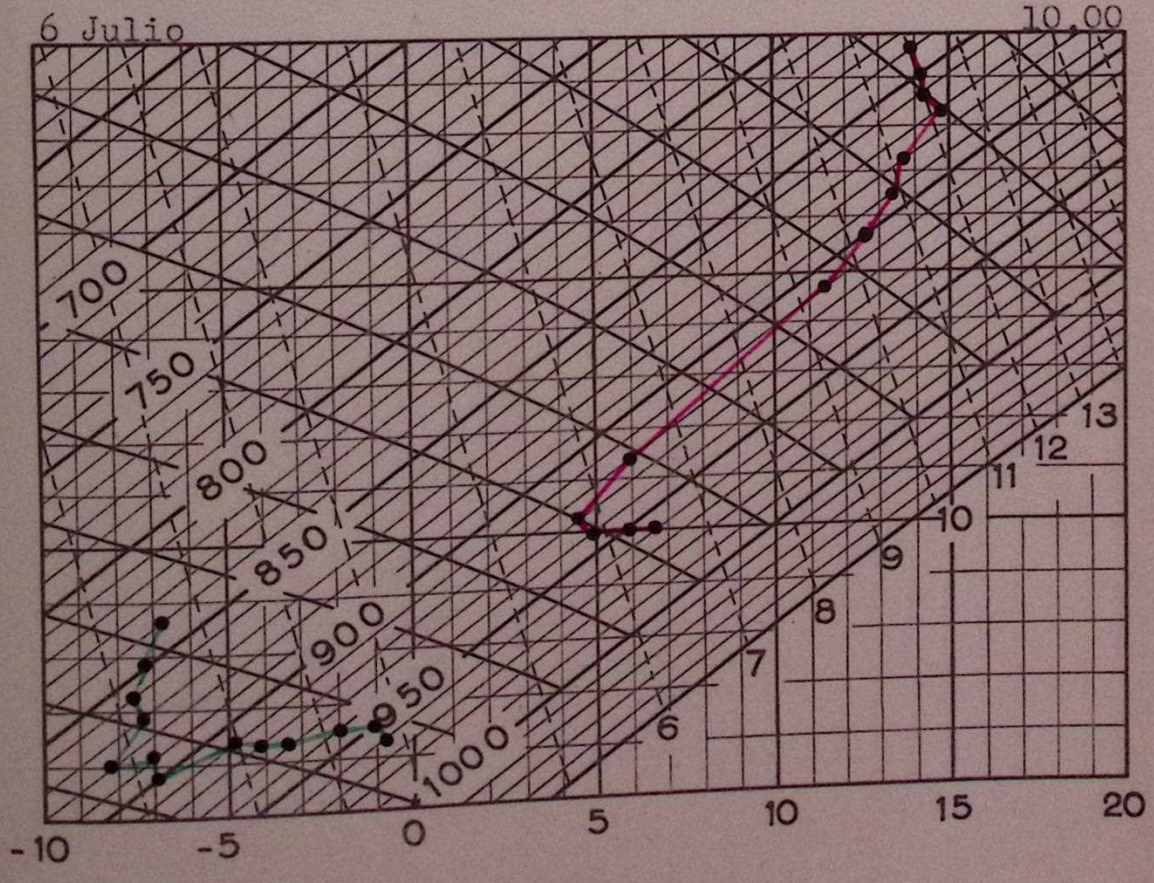
TABLA XXIV.

DATA OBTENIDA.

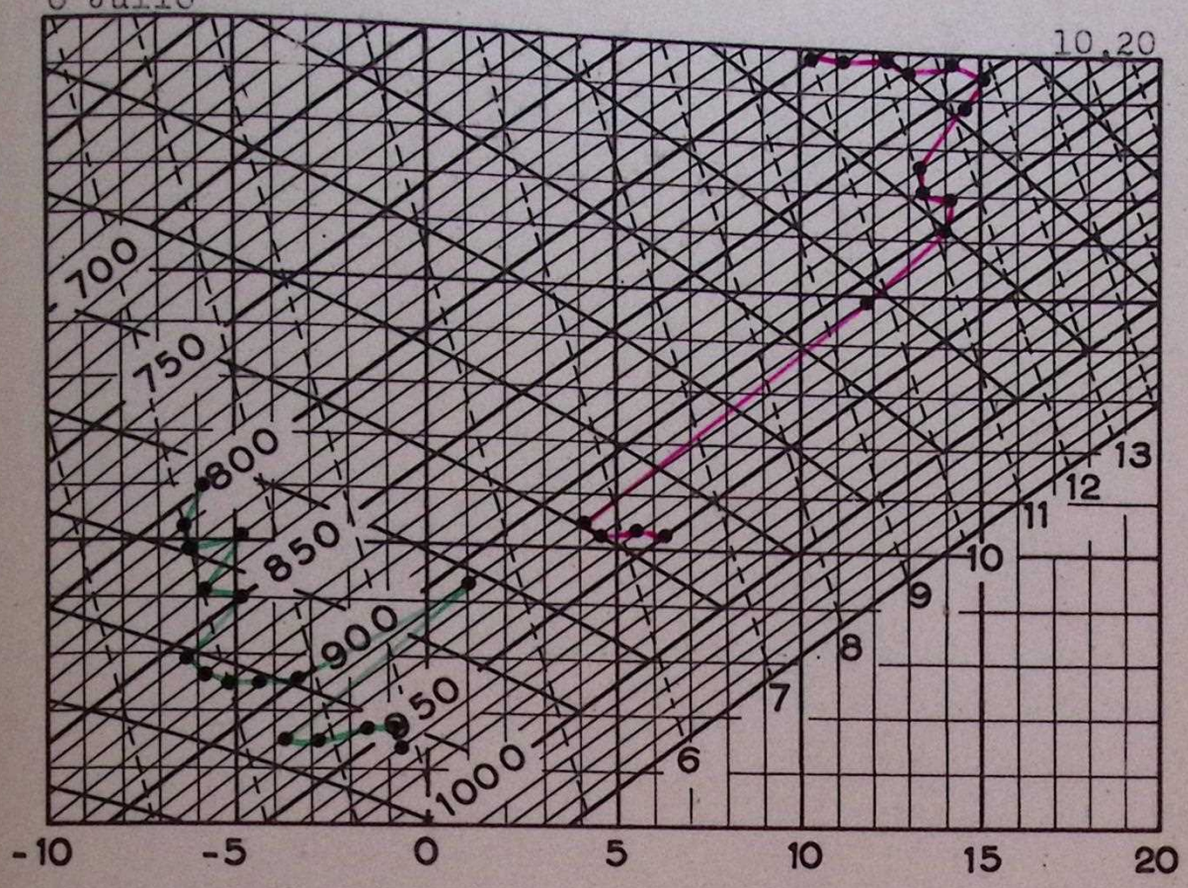
Fecha	Hora	Inversión			Estabilidad	
		Alt. Base	Gradiente	Espesor	a 50 mb	a 100 mb
		m	°C/10 mb	m	ergs 10^{-5}	ergs 10^{-5}
6-VII-61	0950	360	+ 7,5	-	- 0,25	-17,5
	1000	270	+ 6,5	-	- 2,5	-23,2
	1020	300	+ 8,0	630	- 2,5	-24,8
10-VIII-61	0840	270	+ 7,5	-	- 3,0	-29,3
11-VIII-61	1210	90	+ 8,0	-	+ 0,75	- 1,5
17-VIII-61	1000	450	0,0	-	- 2,5	-24,8
8-IX-61	2000	0	- 0,5	720	- 2,25	- 7,25
	2400	0	- 0,27	-	- 3,75	-12,5
9-IX-61*	0100	0	+ 3,0	180	- 5,75	-16,75
		500	0,0	-	- 5,75	-16,75
	0200	0	+ 0,1	-	- 4,5	-15,25
	0300	0	- 0,1	-	- 2,5	-11,5
	0400	0	+ 1,2	270	- 7,25	-18,5
	0500	0	+ 0,15	-	- 6,5	-18,5
	0600	0	+ 0,2	-	- 6,0	-17,7
	0700	0	+ 0,5	-	- 7,25	-19,0
	0800	0	+ 0,15	-	- 4,25	-15,25
	1000	0	- 0,3	-	- 2,0	- 9,75
	1100	0	0,0	-	- 4,0	-16,25
	1200	100	- 0,1	-	- 2,0	- 8,75
15-IX-61	1900	0	+ 0,5	-	- 5,25	-22,0
15-IX-61	2030	270	- 0,4	-	- 1,25	- 2,75
	2200	0	- 0,4	-	- 1,5	- 3,5
	2300	0	- 0,4	-	- 1,75	- 5,75
	2400	0	- 0,4	-	- 1,75	- 3,75
16-IX-61	0230	0	- 0,4	-	- 1,75	- 7,0
	0300	360	- 0,5	-	- 1,25	- 2,0
	0430	90	- 0,45	-	- 1,0	- 4,0
	1000	90	- 0,6	-	- 1,0	- 1,75
	1100	-	-----	-	+ 1,25	+ 0,25
	1200	540	- 0,45	-	- 2,0	- 0,75
	1300	-	-----	-	0,0	+ 0,1
	1400	-	-----	-	+ 1,6	+ 2,3
	1500	-	-----	-	+ 1,25	+ 2,3
	1600	-	-----	-	- 0,25	+ 0,5
	1700	-	-----	-	0,0	+ 3,25
22-IX-61	2100	-	0,0	-	- 1,0	-
	2200	-	-----	-	0,0	-
23-IX-61	0100	270	- 0,32	-	+ 1,5	-
	0200	450	- 0,45	-	+ 0,5	- 2,0
	0400	360	- 0,5	450	+ 1,25	- 2,0
	0600	360	- 0,5	-	- 0,75	-
	0700	90	- 0,5	270	- 1,0	-
	0800	-	- 0,5	-	- 1,75	-
	0900	-	-----	-	+ 2,25	+ 2,0
	1000	-	-----	-	+ 2,25	-
	1100	-	-----	-	+ 5,0	-
	1200	-	-----	-	+ 4,75	-
	1400	-	-----	-	+ 1,75	-
	1500	-	-----	-	+ 1,75	-
6-X-61	2100	0	+ 0,1	-	- 2,5	-
	2200	0	+ 0,2	450	- 4,0	-
	2300	0	+ 0,28	-	- 4,75	-16,75
	2400	0	+ 0,25	-	- 5,25	-19,25
7-X-61	0100	0	+ 0,4	-	- 5,0	-20,25
	0200	0	+ 0,3	-	- 5,0	-19,0
	0300	0	+ 0,6	-	- 5,25	-22,75
	0400*	0	+ 1,8	90	- 3,75	-18,0
		180	+ 0,5	-	- 3,75	-18,0
	0500	0	+ 0,3	-	- 6,25	-19,75
	0600	0	+ 0,35	-	- 7,75	-25,0
	0700	0	+ 0,5	-	- 6,0	-21,5
	0800	0	+ 4,6	-	- 5,5	-20,25
	0900	90	+ 2,6	-	+ 0,5	-
20-X-61	2200	90	- 0,16	-	- 2,25	- 8,5
	2300	0	- 0,5	-	- 2,25	- 7,25
	2400	0	- 0,5	-	- 1,0	- 5,5
21-X-61	0100*	0	- 0,18	180	- 1,25	- 4,25
		540	- 0,3	-	- 1,25	- 4,25
	0300	0	- 0,4	-	- 3,75	- 8,75
	0500	90	- 0,15	540	- 1,75	- 8,25
	0800	0	- 0,5	540	- 1,75	- 4,5
	0900	360	- 0,2	180	- 0,5	- 2,5

* : Radiosondajes que presentaron inversión doble.

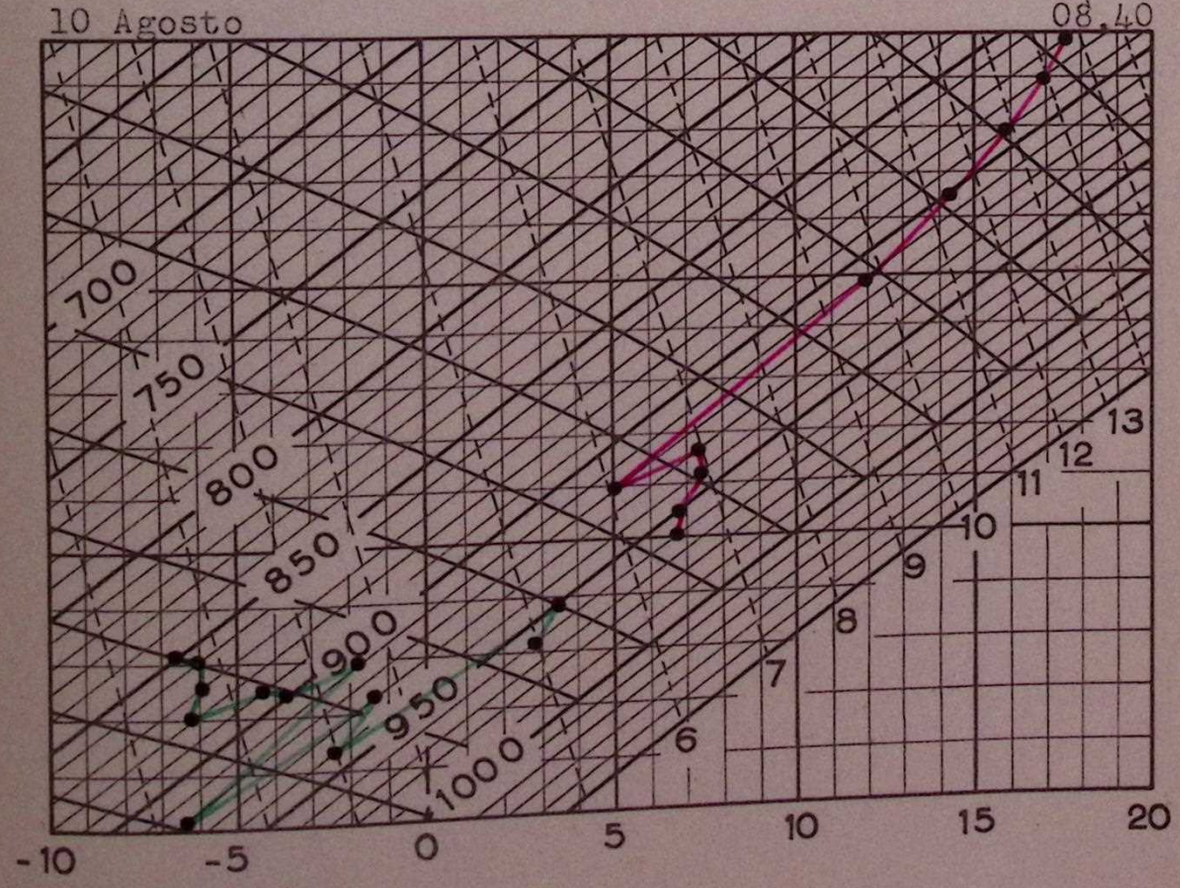
6 Julio
09.50
700
750
800
850
900
950
1000
6
7
8
9
10
11
12
13
-10
-5
0
5
10
15
20

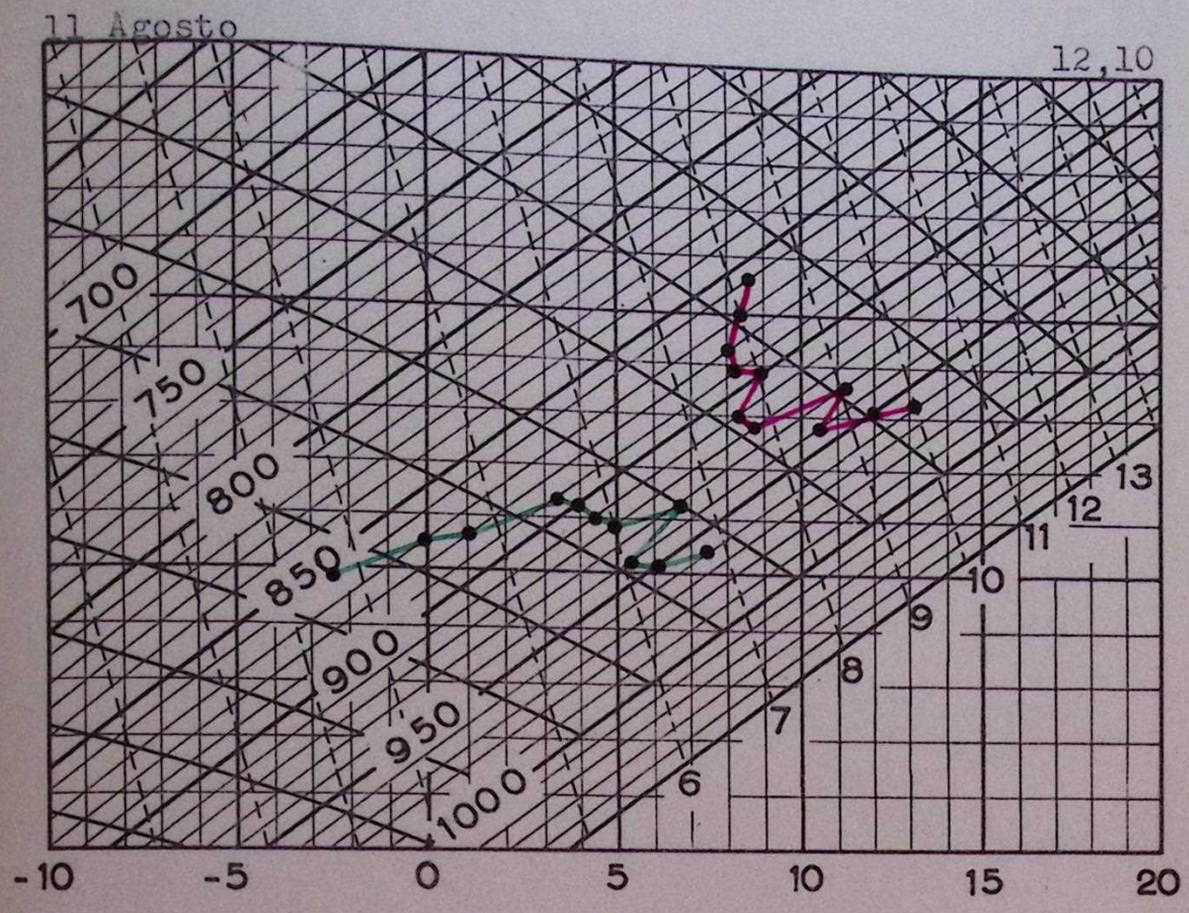

6 Julio
10.00
700
750
800
850
900
950
1000
6
7
8
9
10
11
12
13
-10
-5
0
5
10
15
20

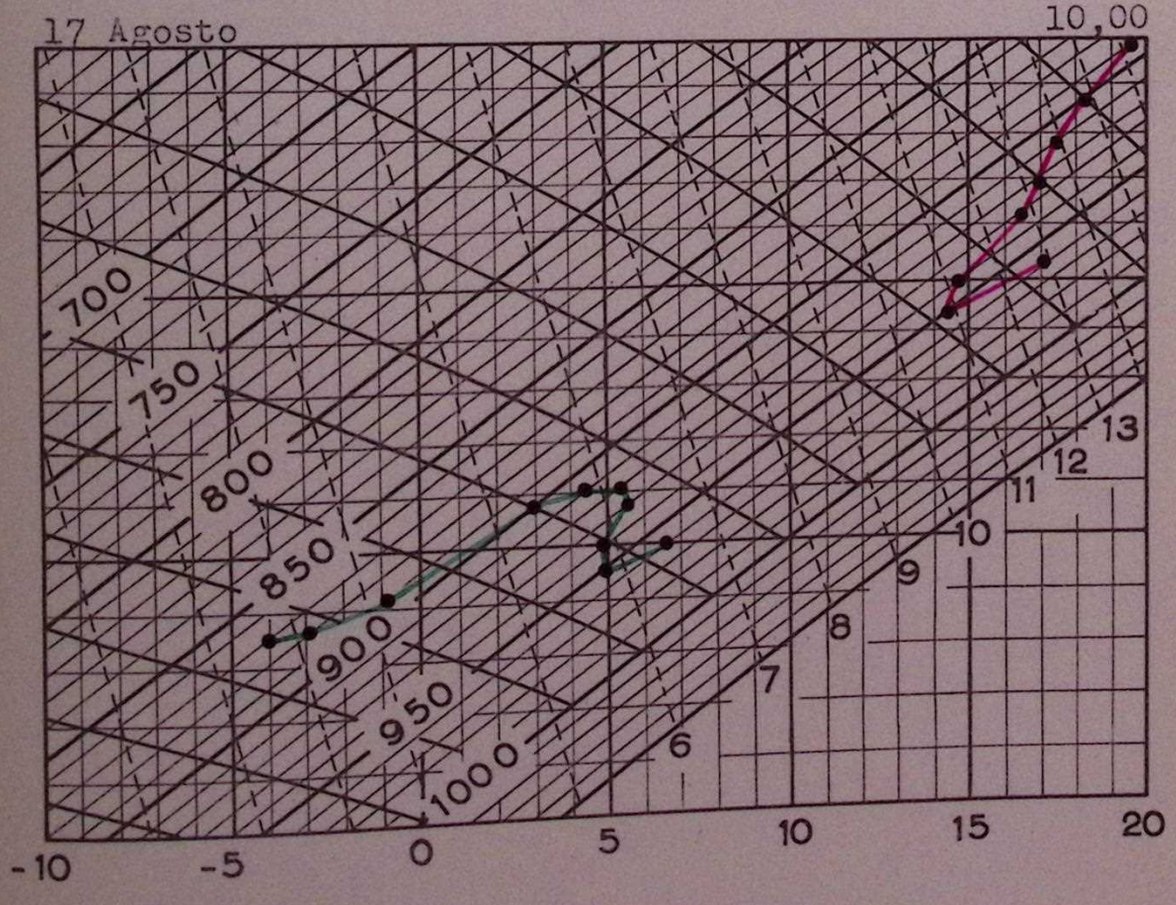
6 Julio



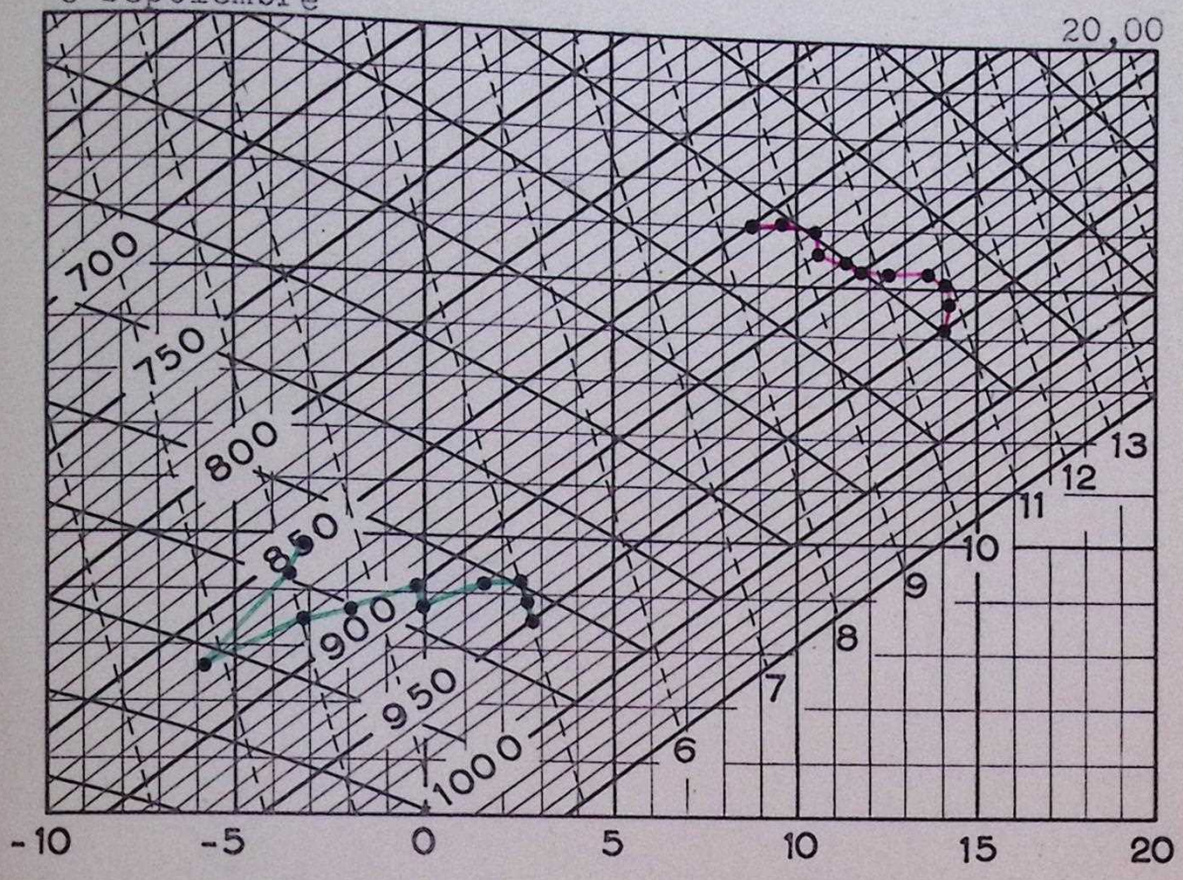
10 Agosto



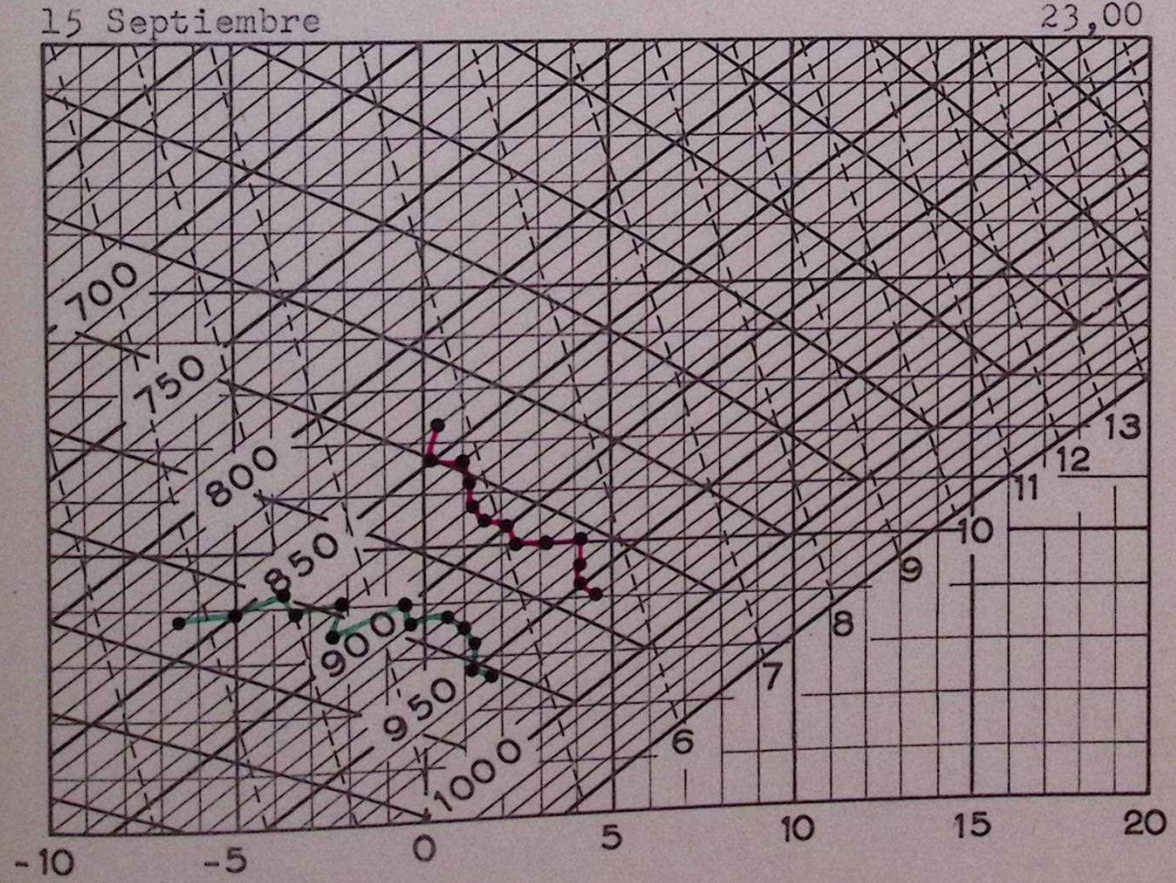

11 Agosto
12,10
700
750
800
850
900
950
1000
6
7
8
9
10
11
12
13
-10
-5
0
5
10
15
20


17 Agosto
10,00
700
750
800
850
900
950
1000
6
7
8
9
10
11
12
13
-10
-5
0
5
10
15
20

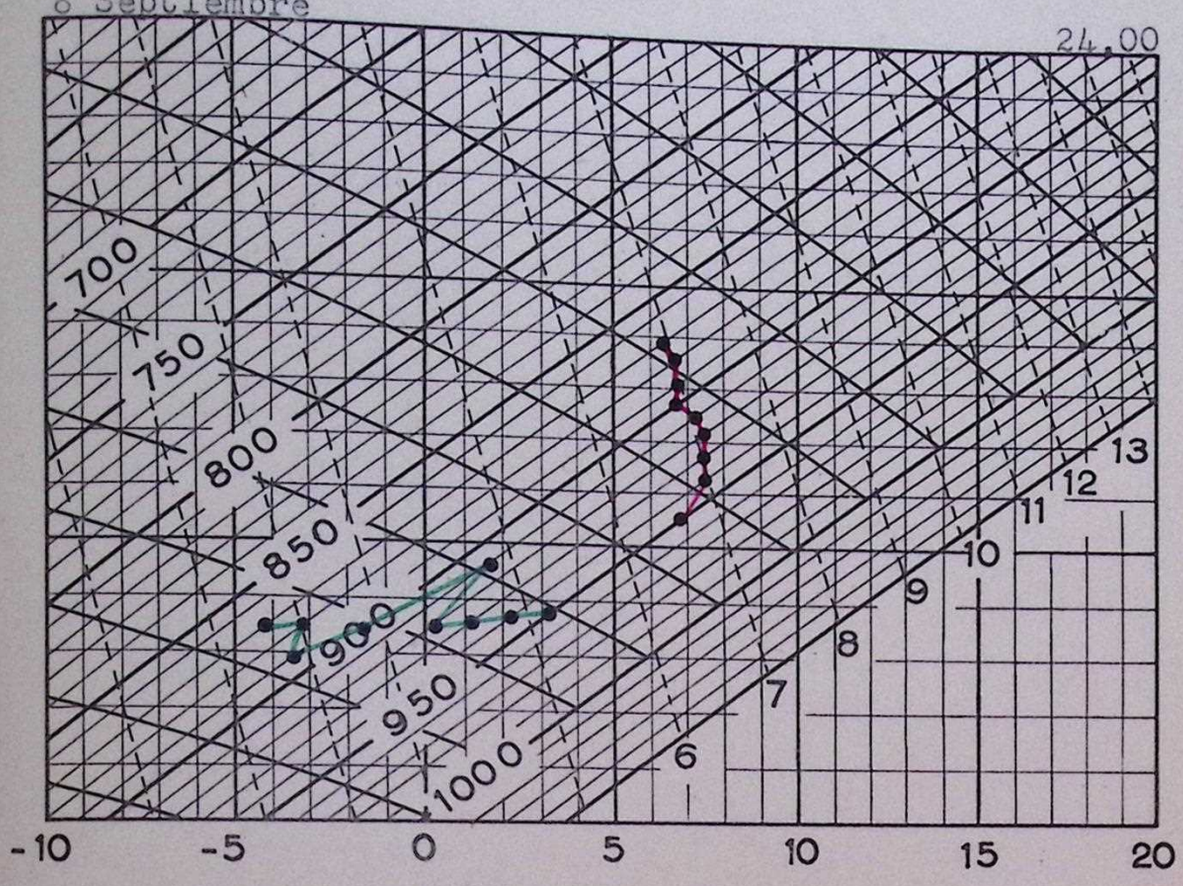
8 Septiembre



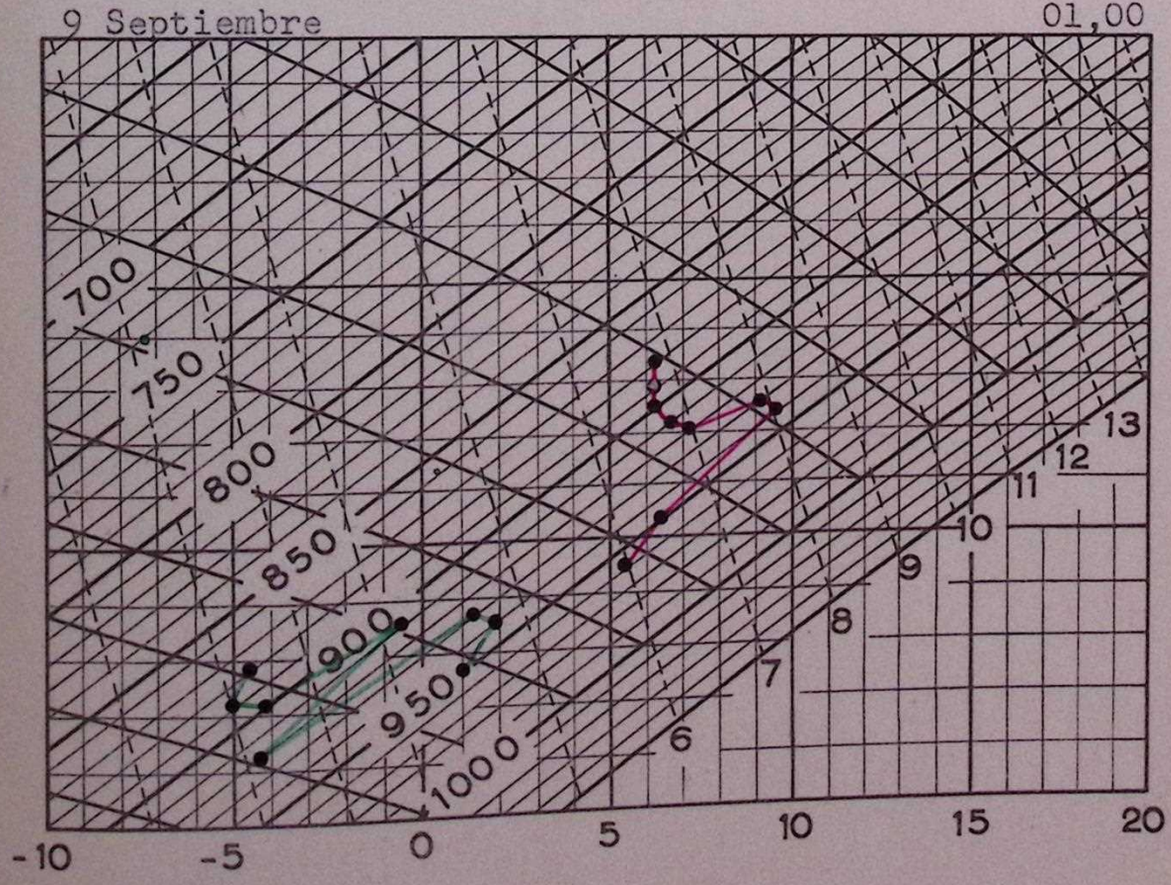
15 Septiembre



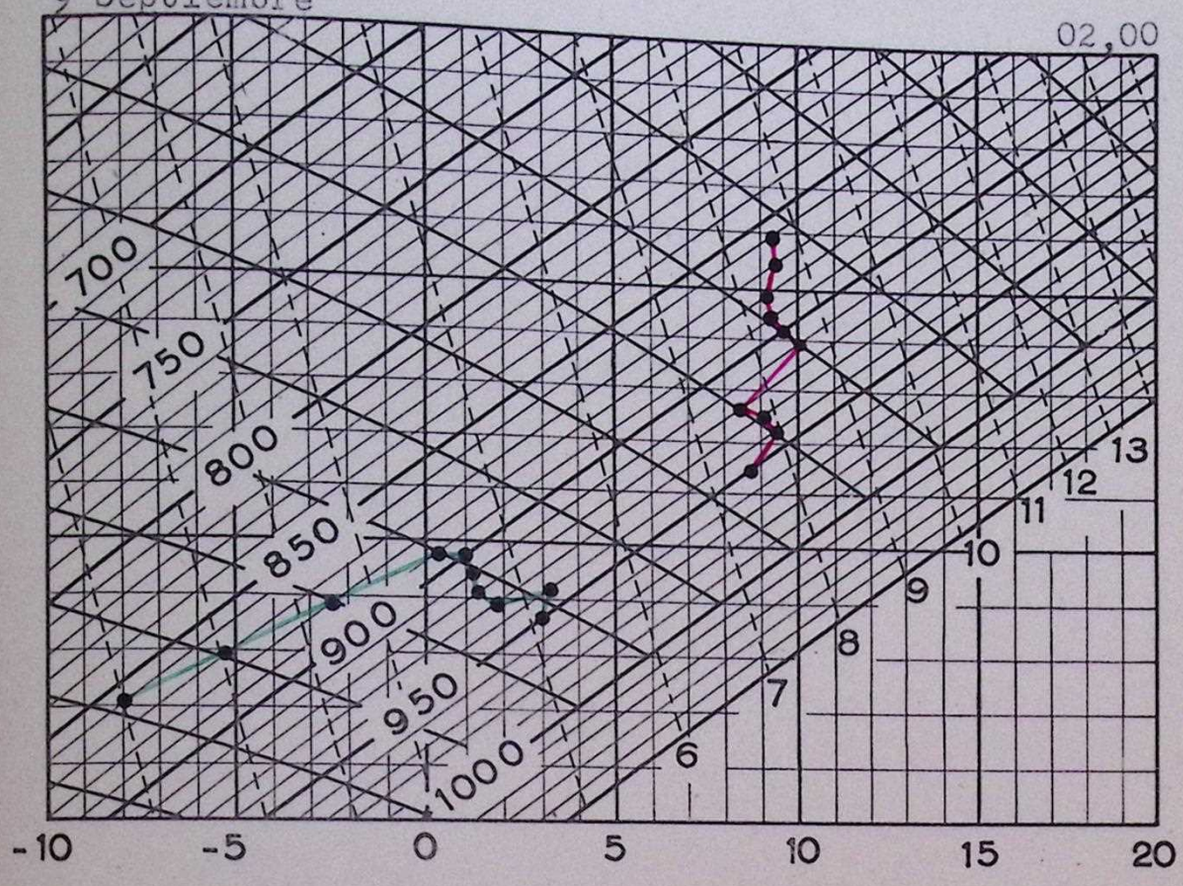
8 Septiembre 24,00



9 Septiembre 01,00



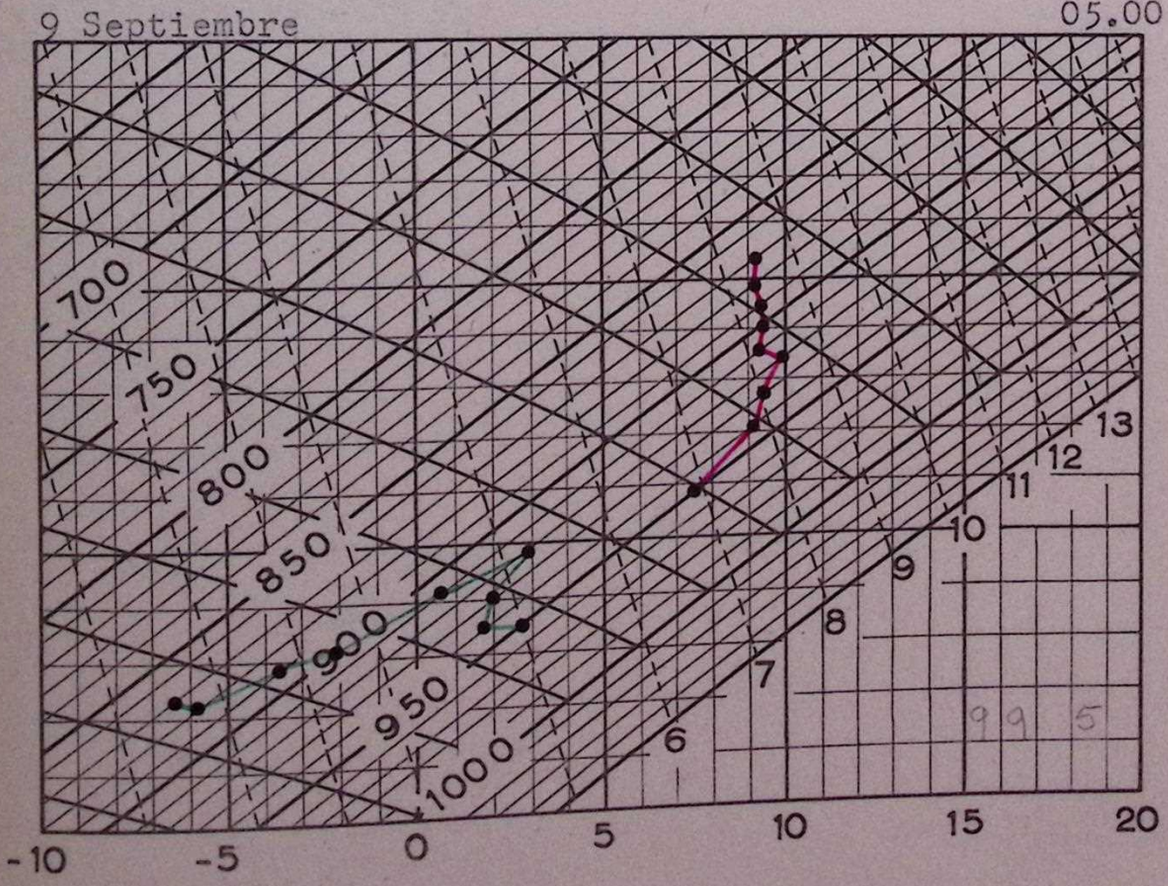
9 Septiembre 02,00



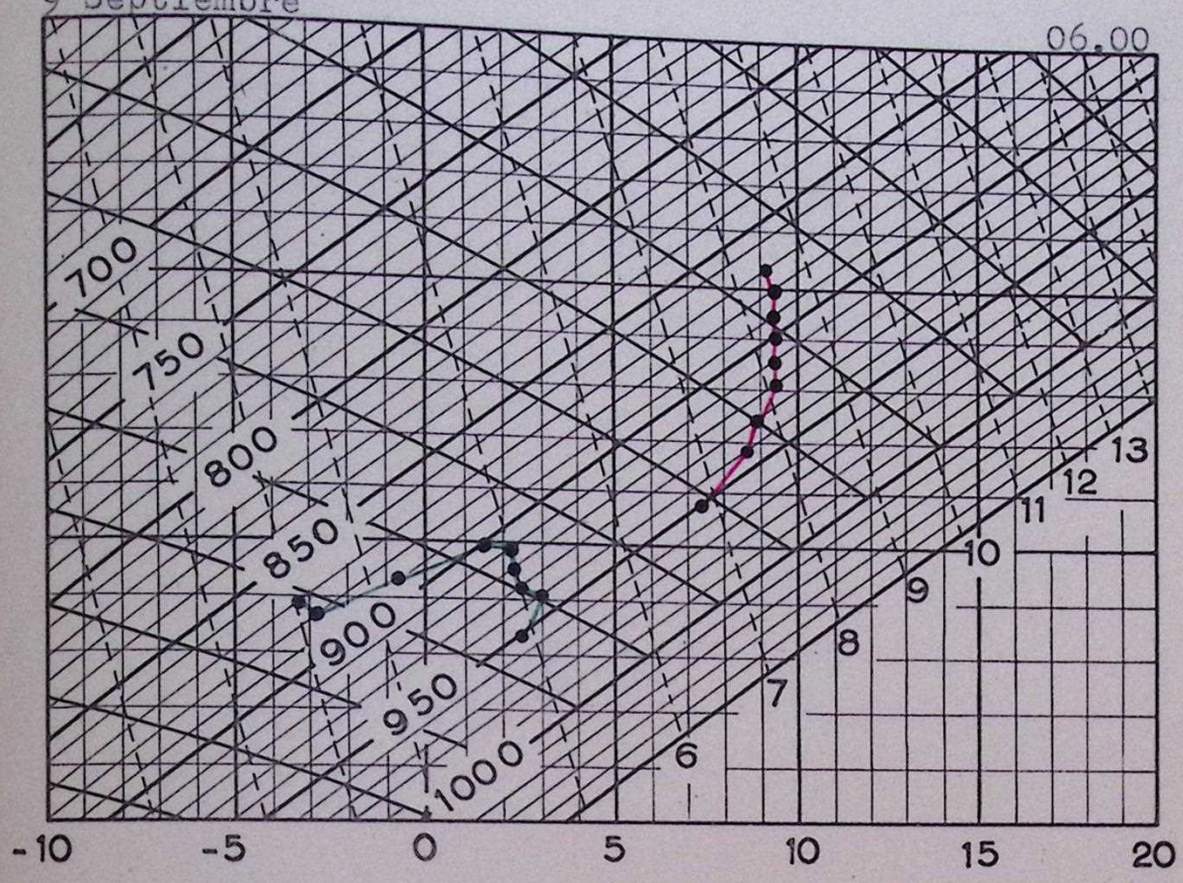
9 Septiembre 03,00

9 Septiembre 04.00

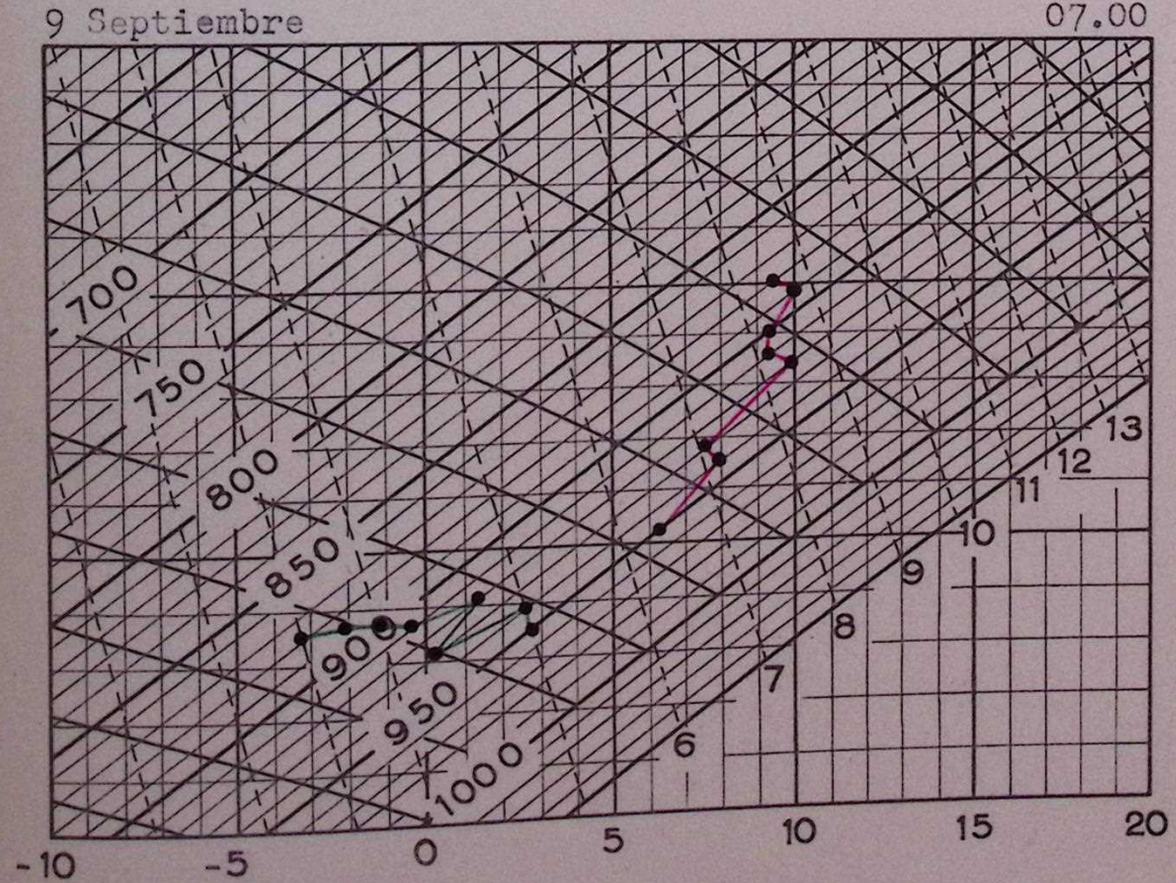
9 Septiembre 05.00



9 Septiembre 06.00

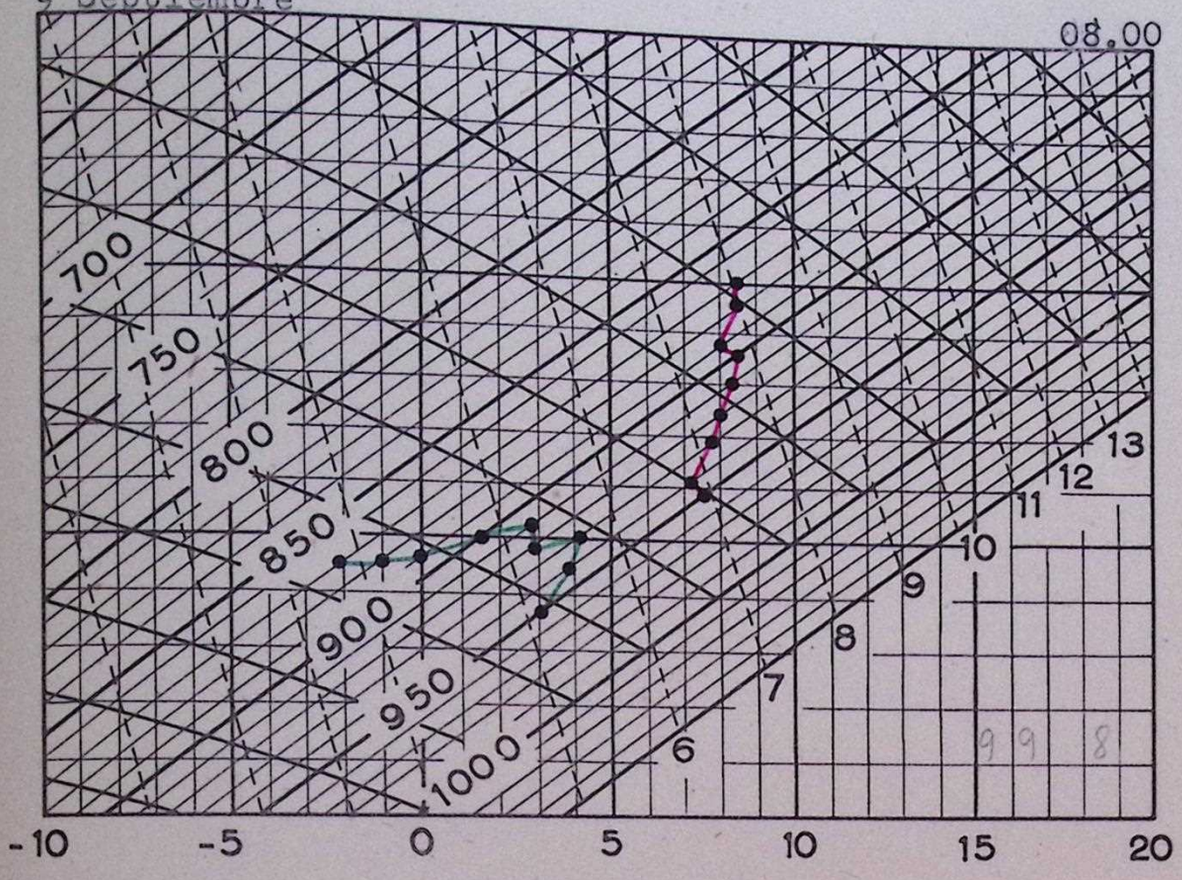


9 Septiembre 07.00



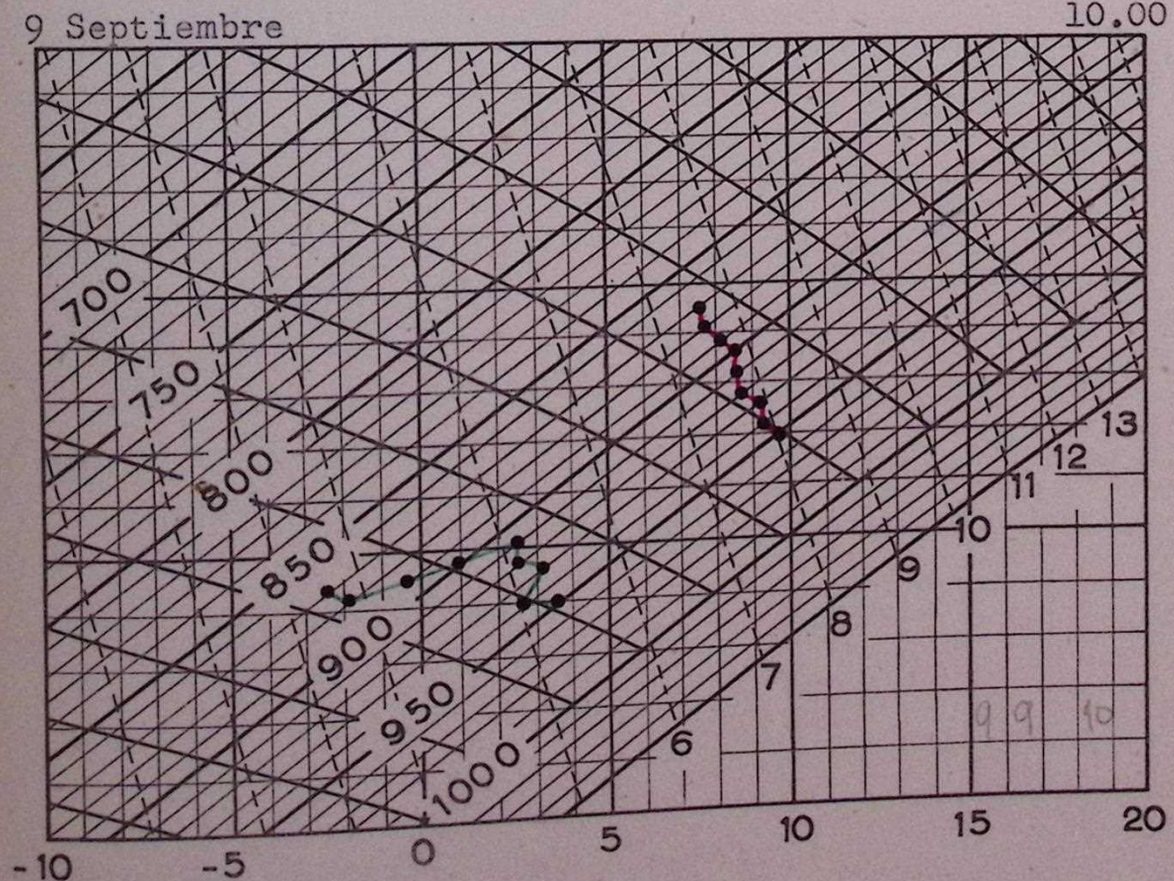
9 Septiembre

08.00

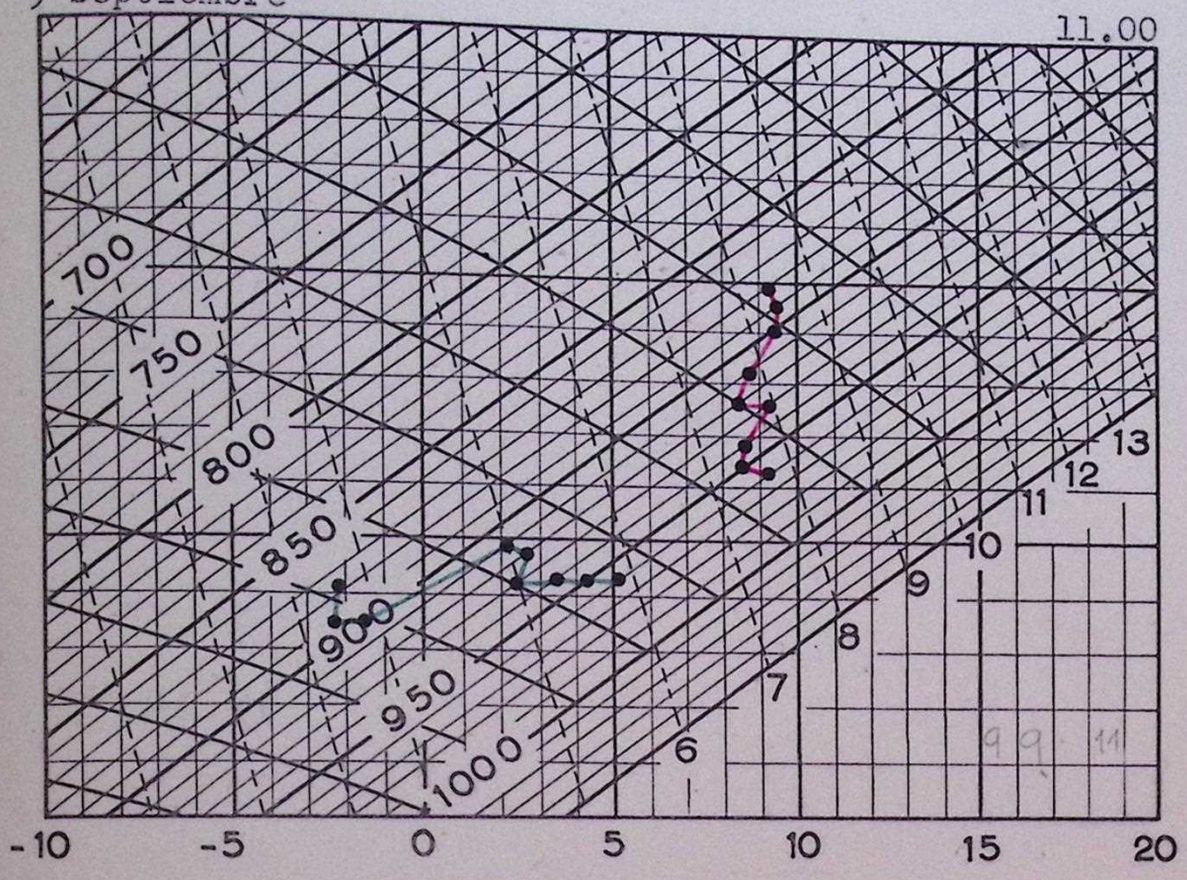


9 Septiembre

10.00



9 Septiembre 11.00

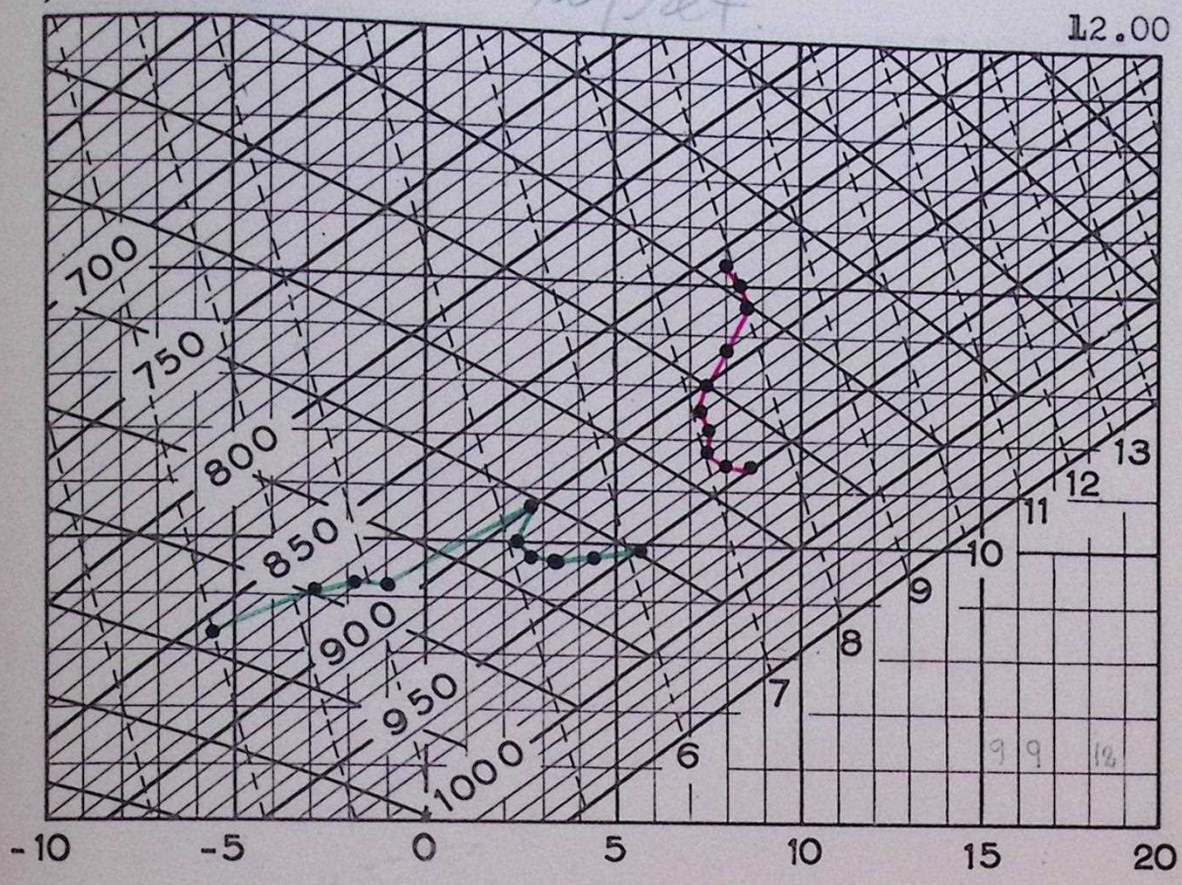


9 Septiembre 12.00

9 SEPTIEMBRE

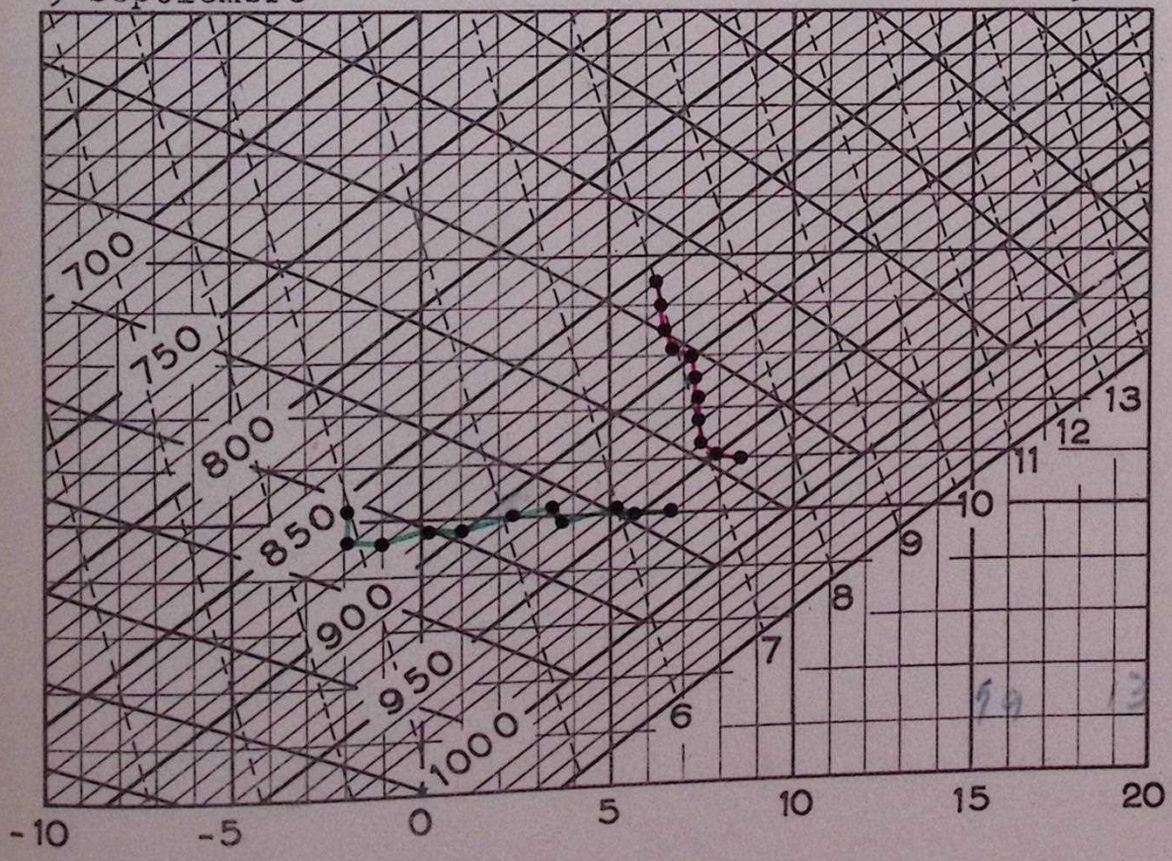
Repet.

12.00



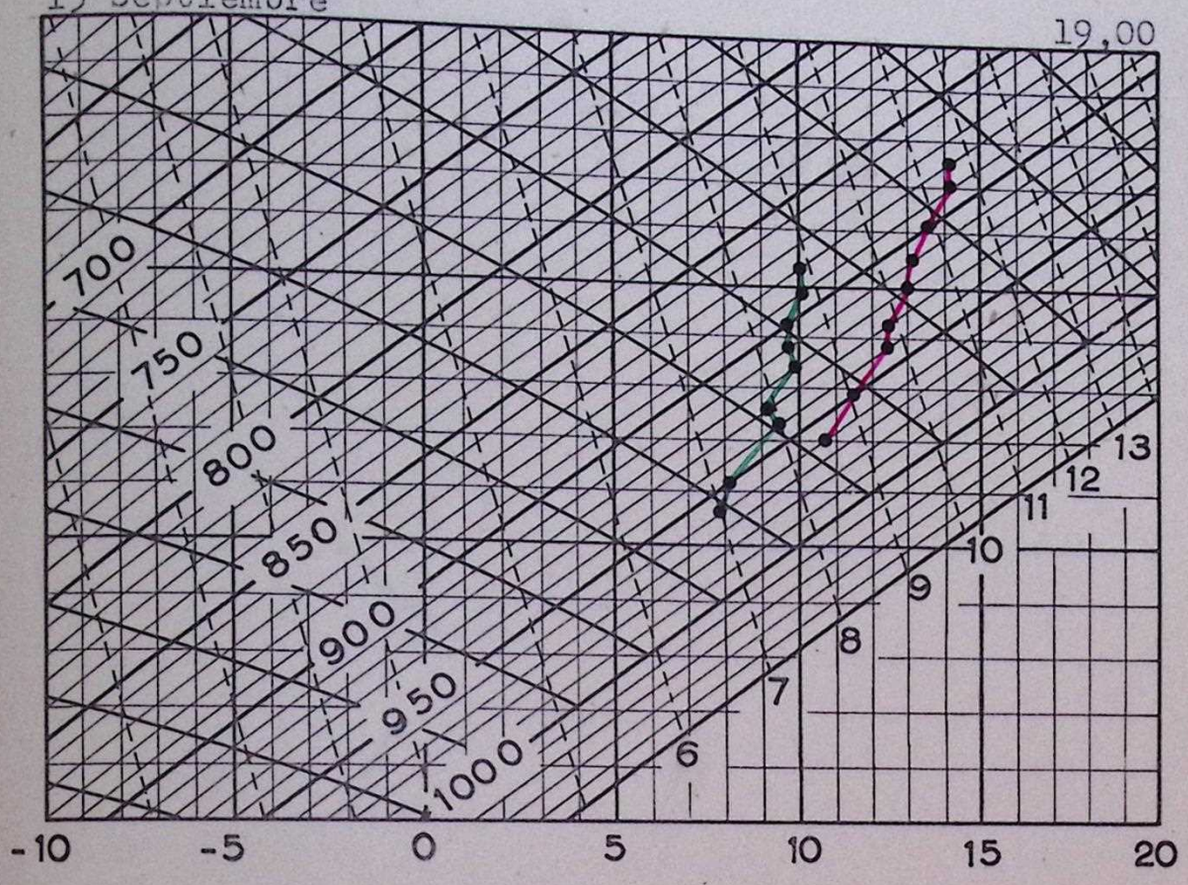
9 Septiembre

13.00



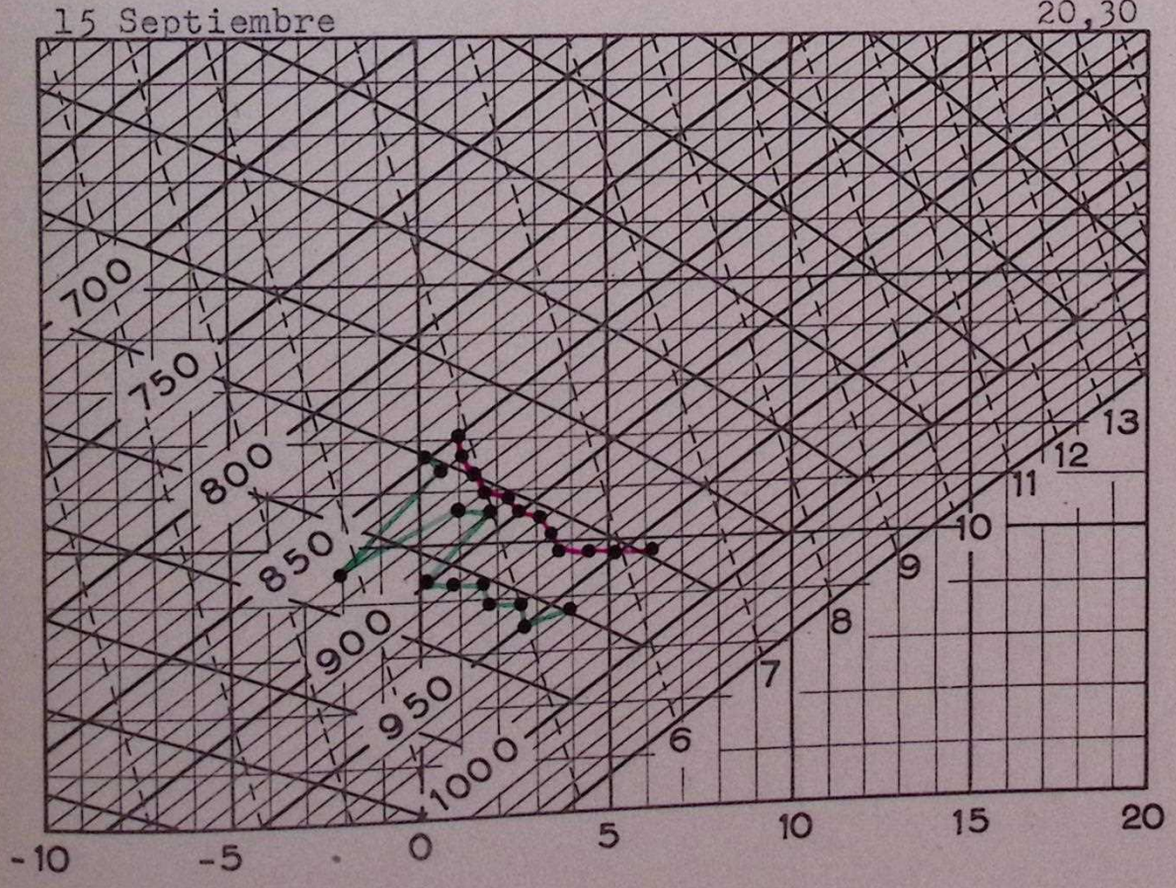
15 Septiembre

19,00



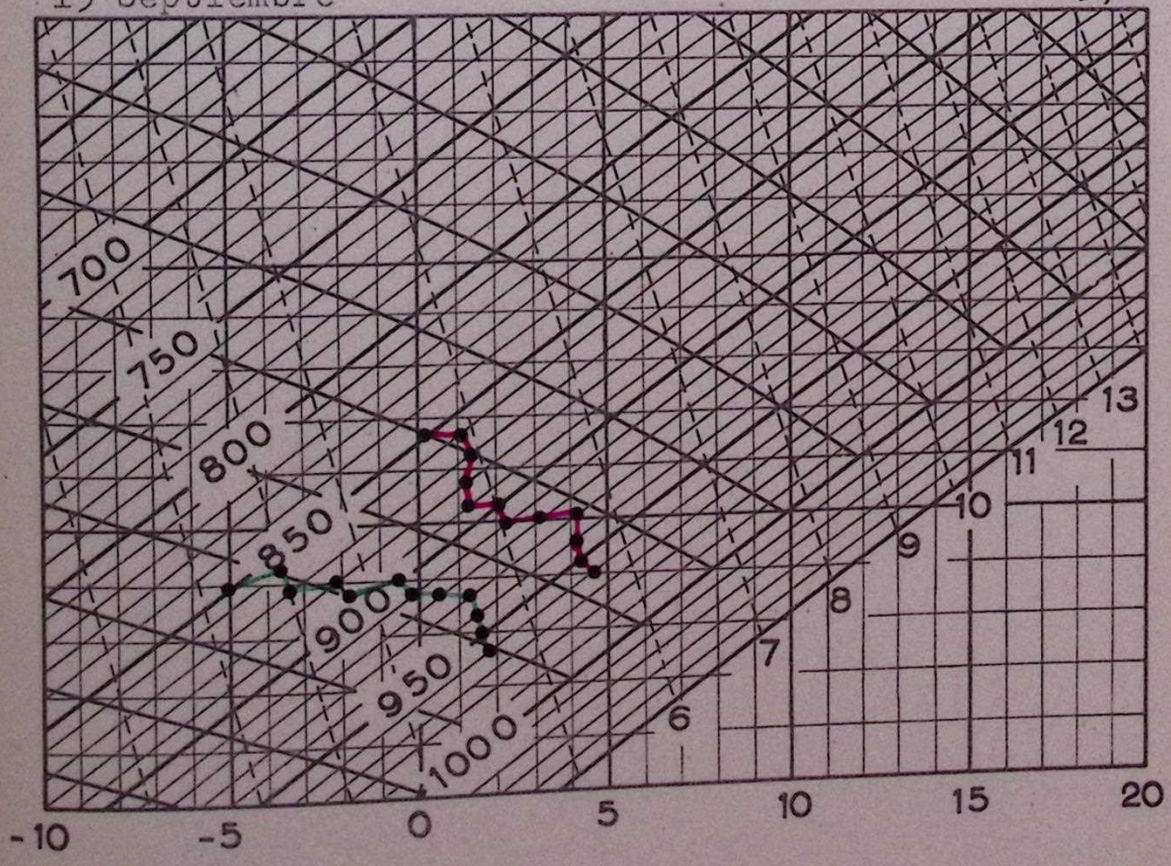
15 Septiembre

20,30

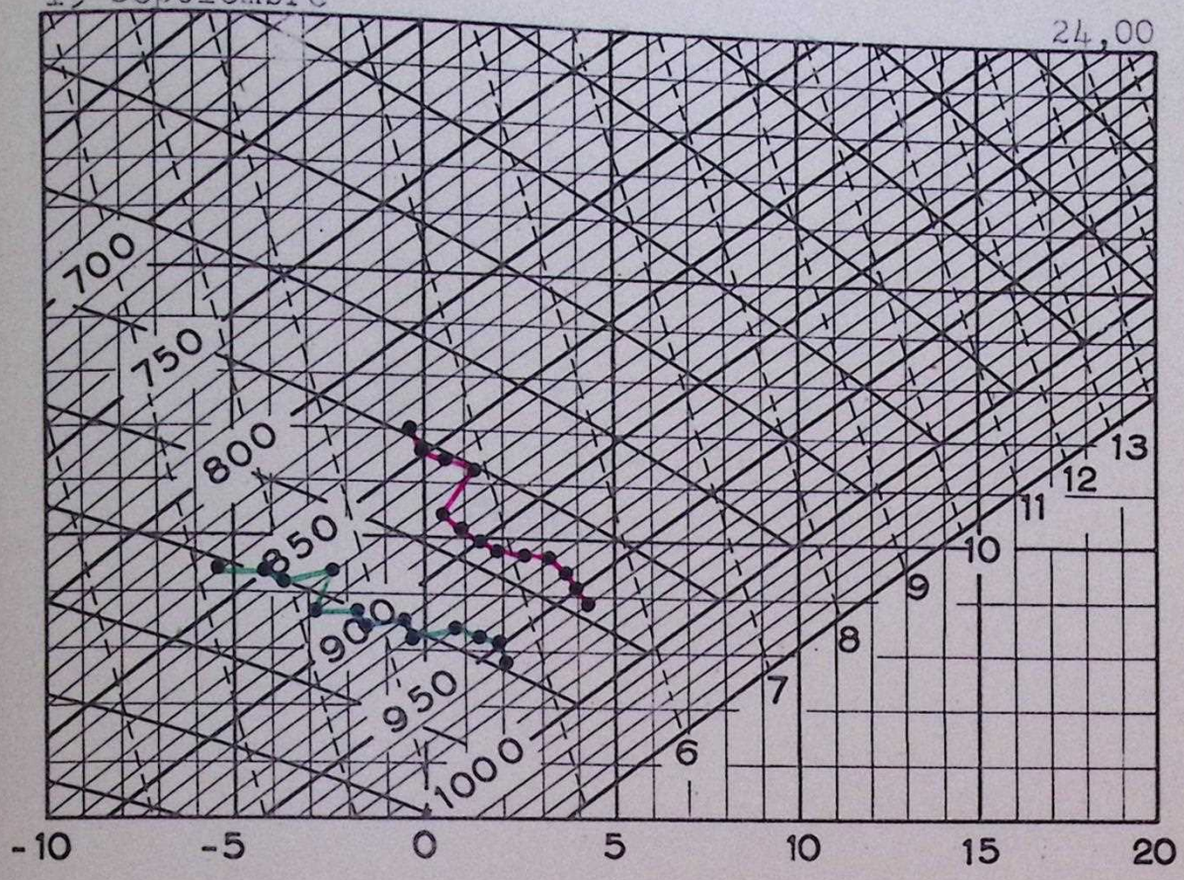


15 Septiembre 22,00

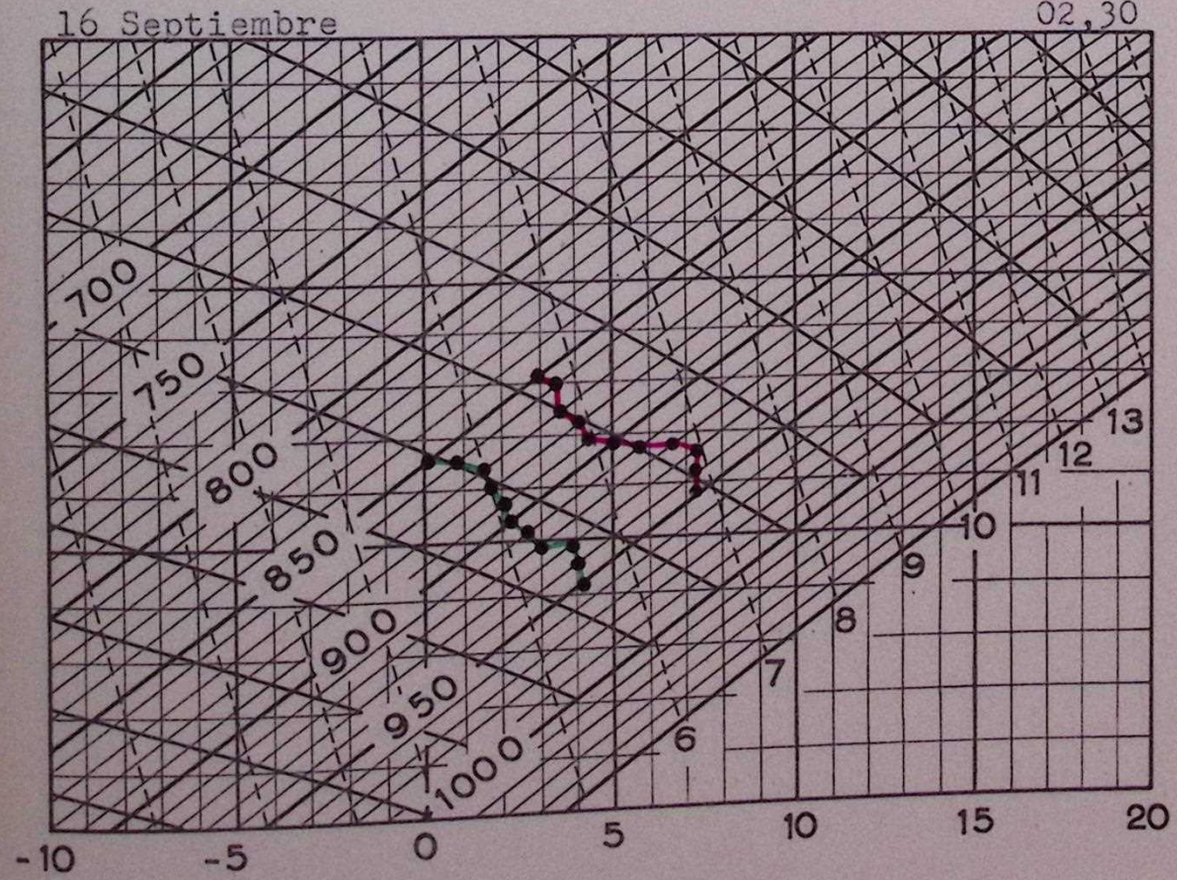
15 Septiembre 23,00



15 Septiembre

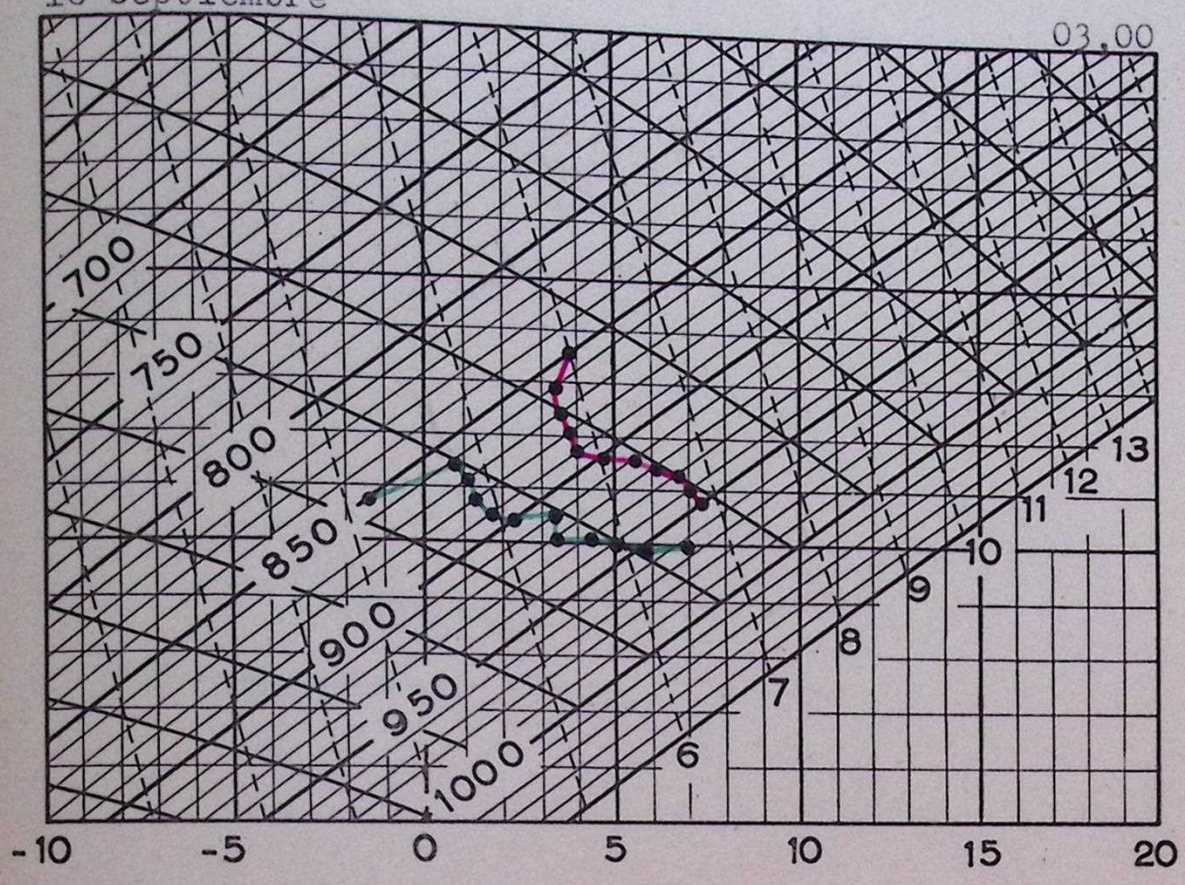


16 Septiembre



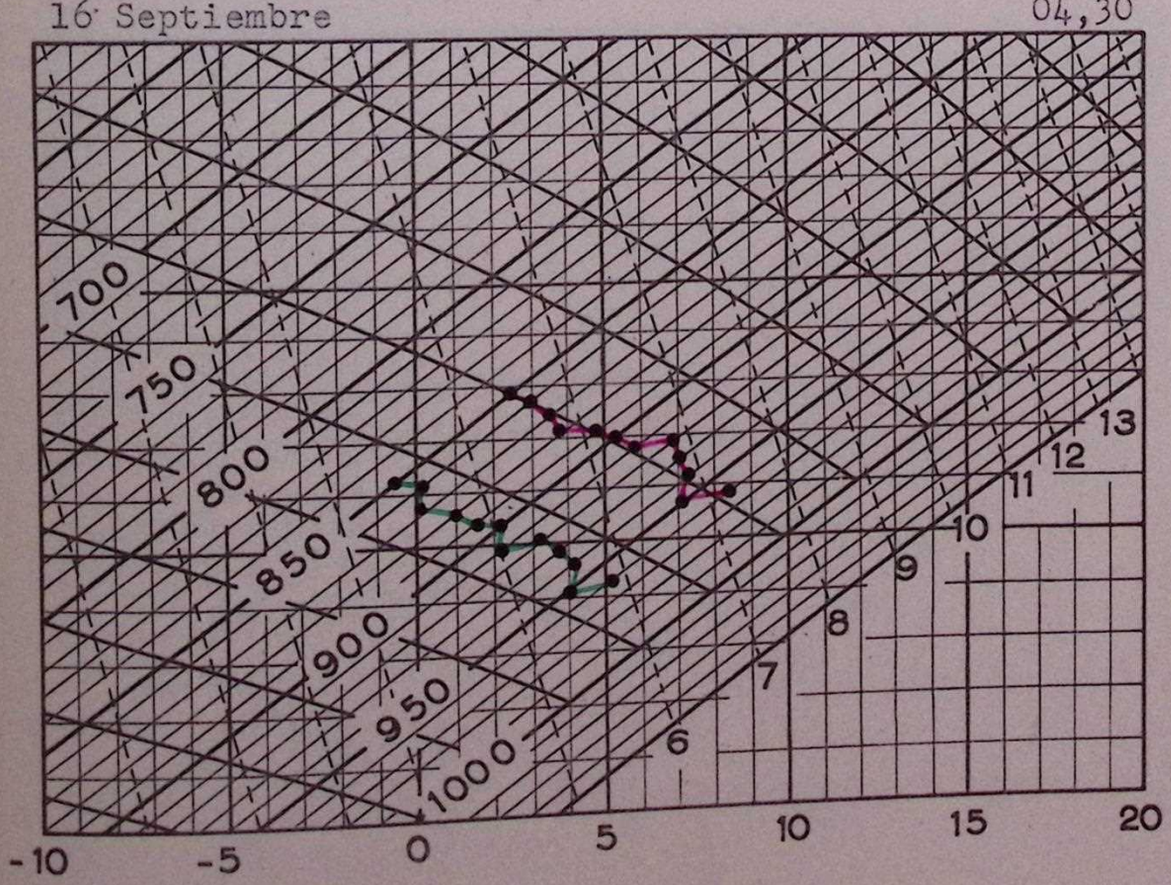
16 Septiembre

03,00

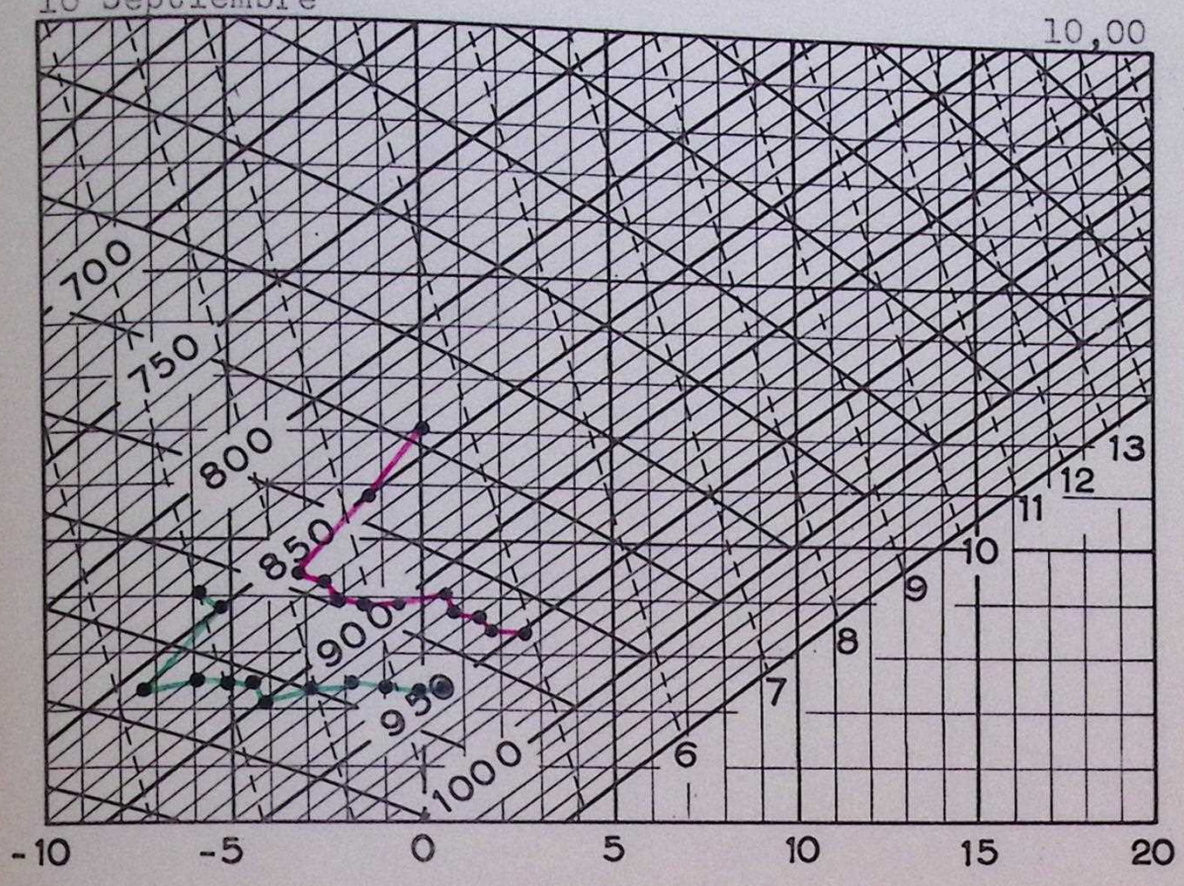


16 Septiembre

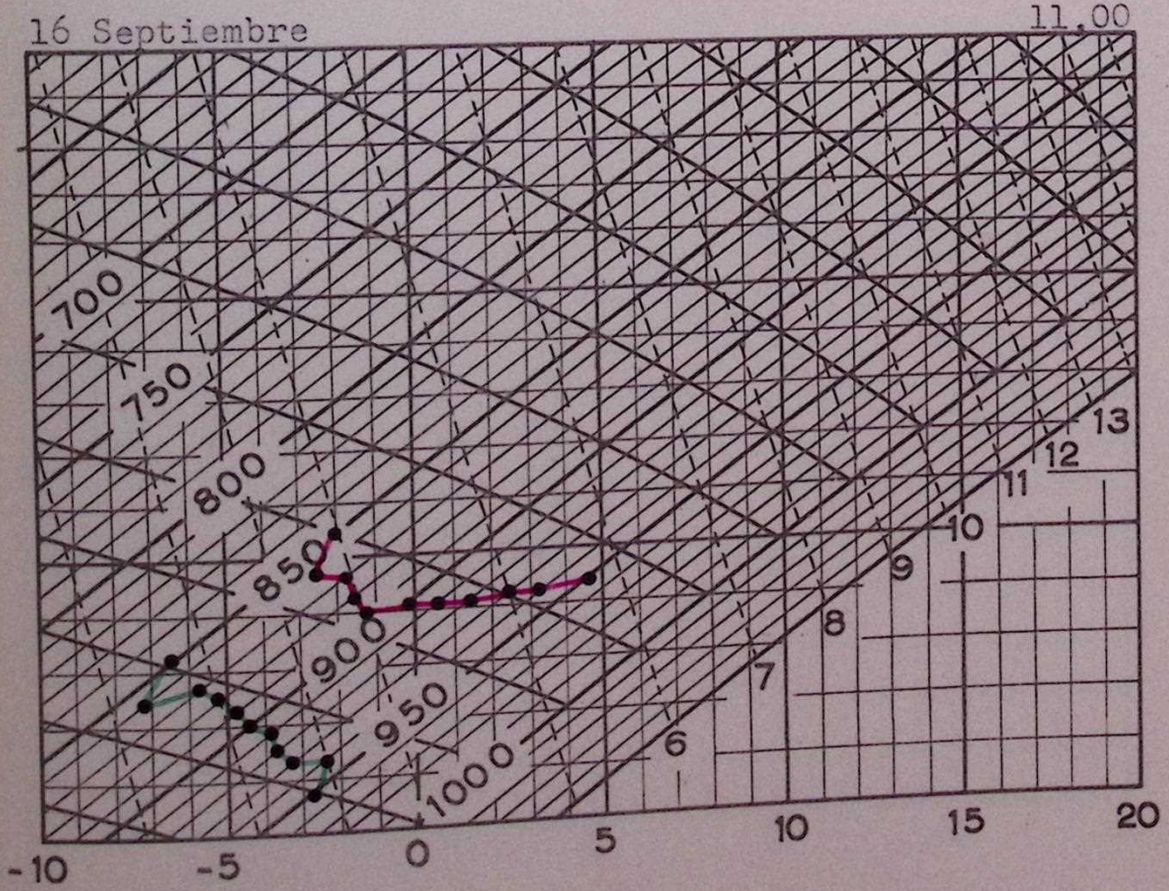
04,30



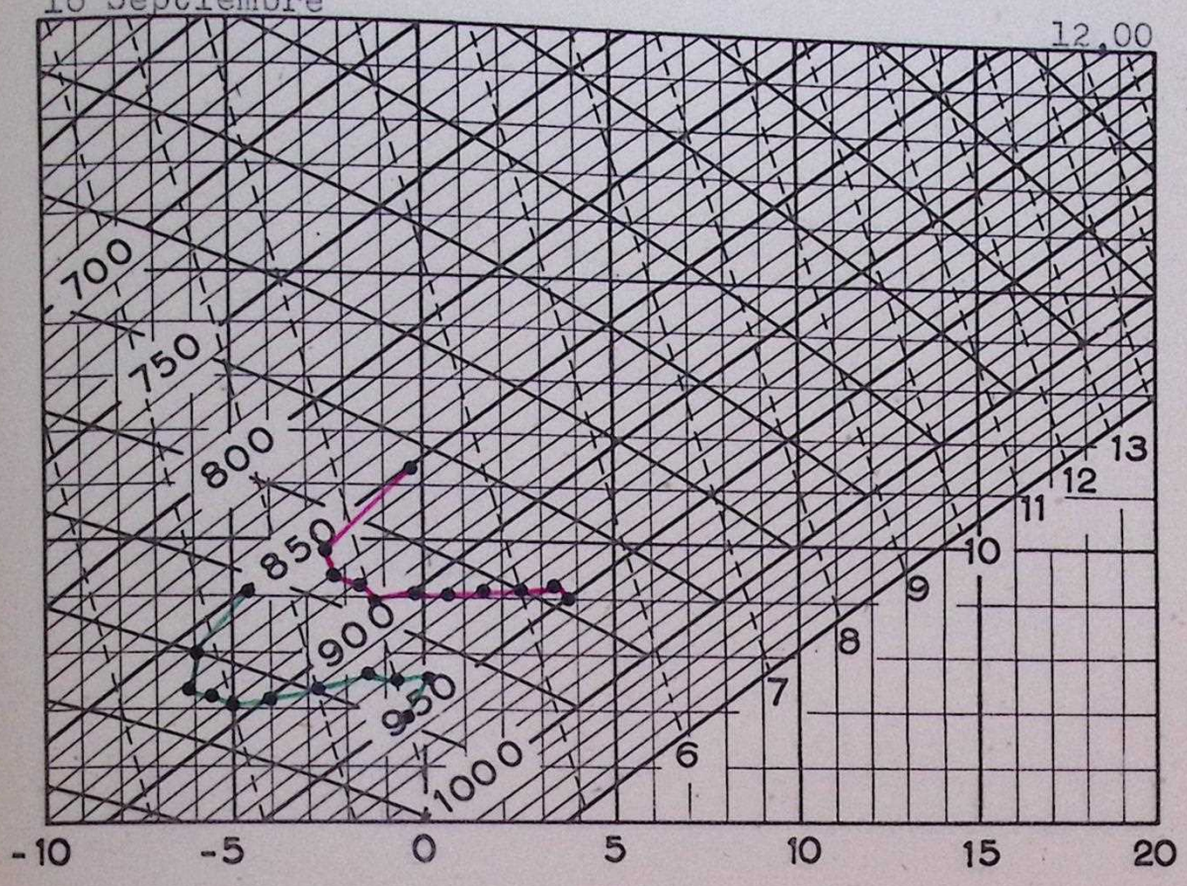
16 Septiembre 10,00



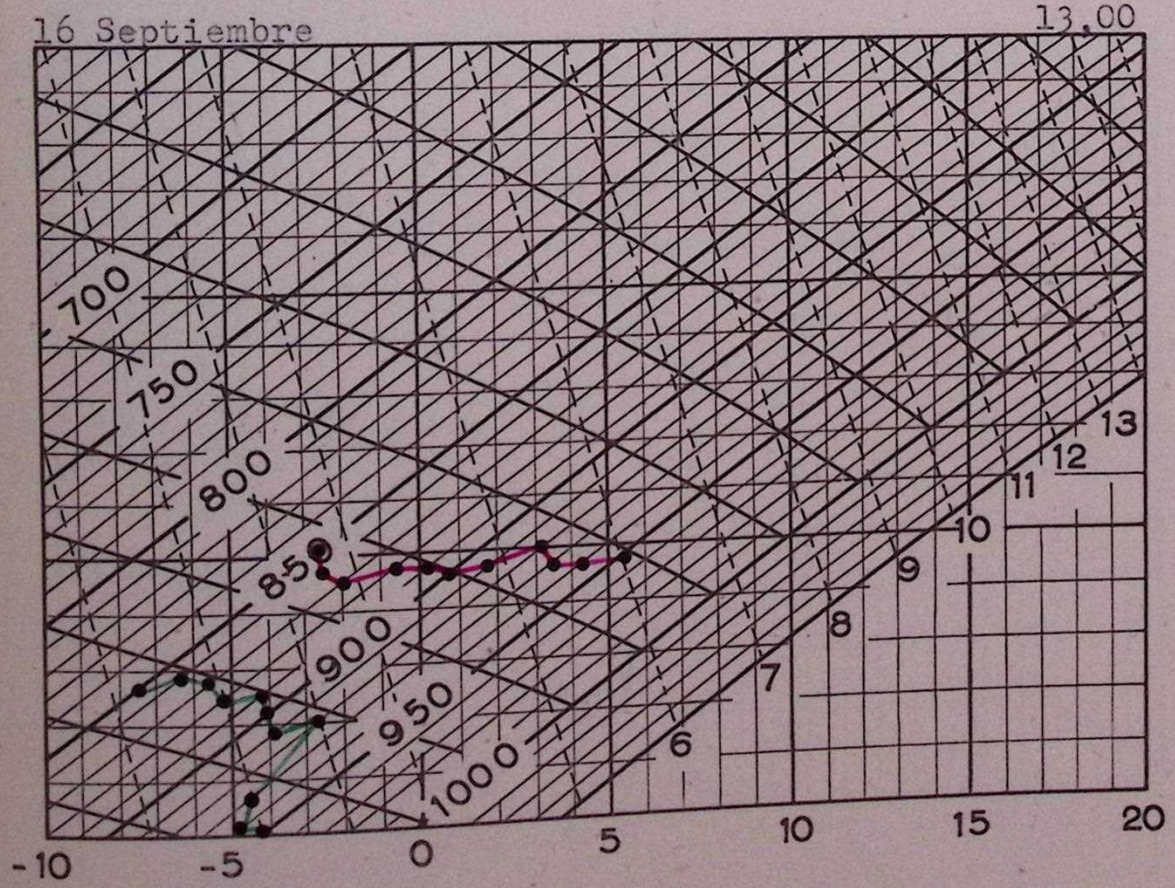
16 Septiembre 11,00



16 Septiembre 12.00

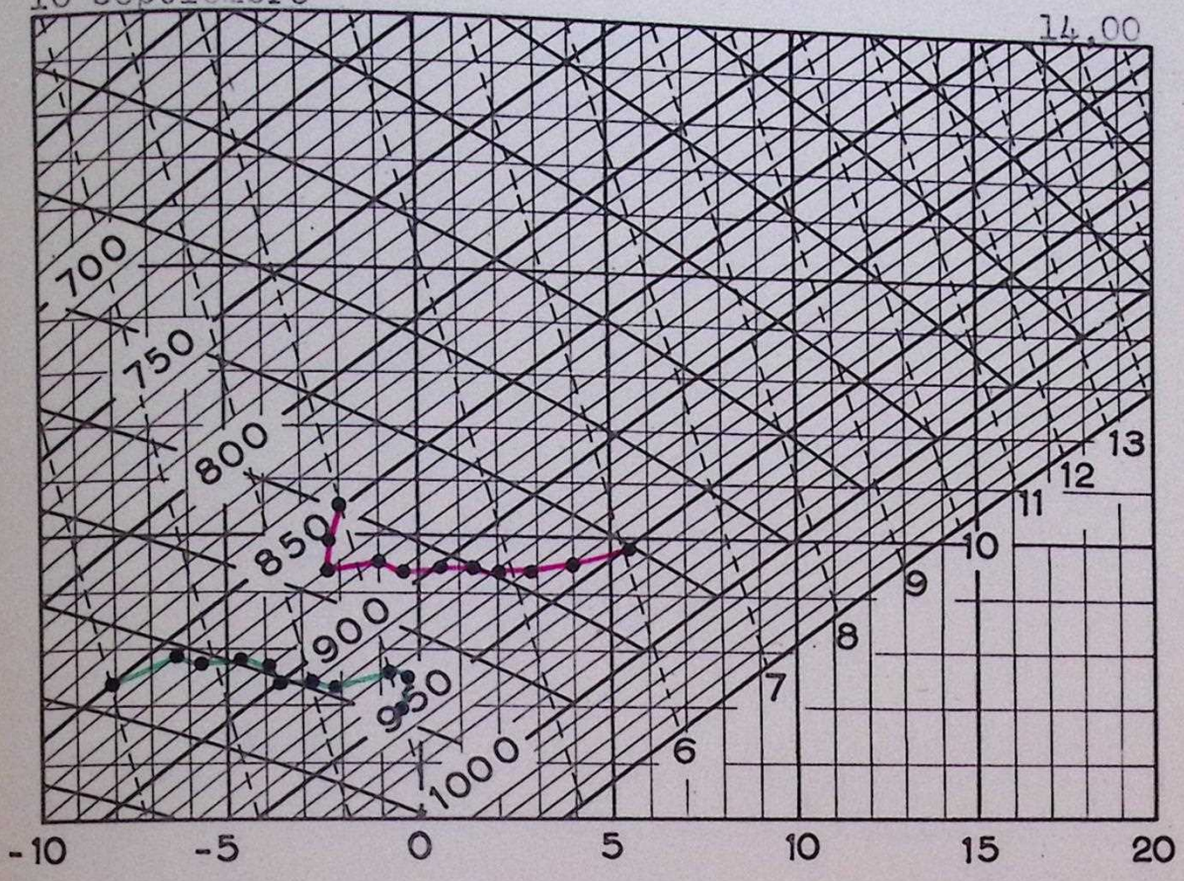


16 Septiembre 13.00



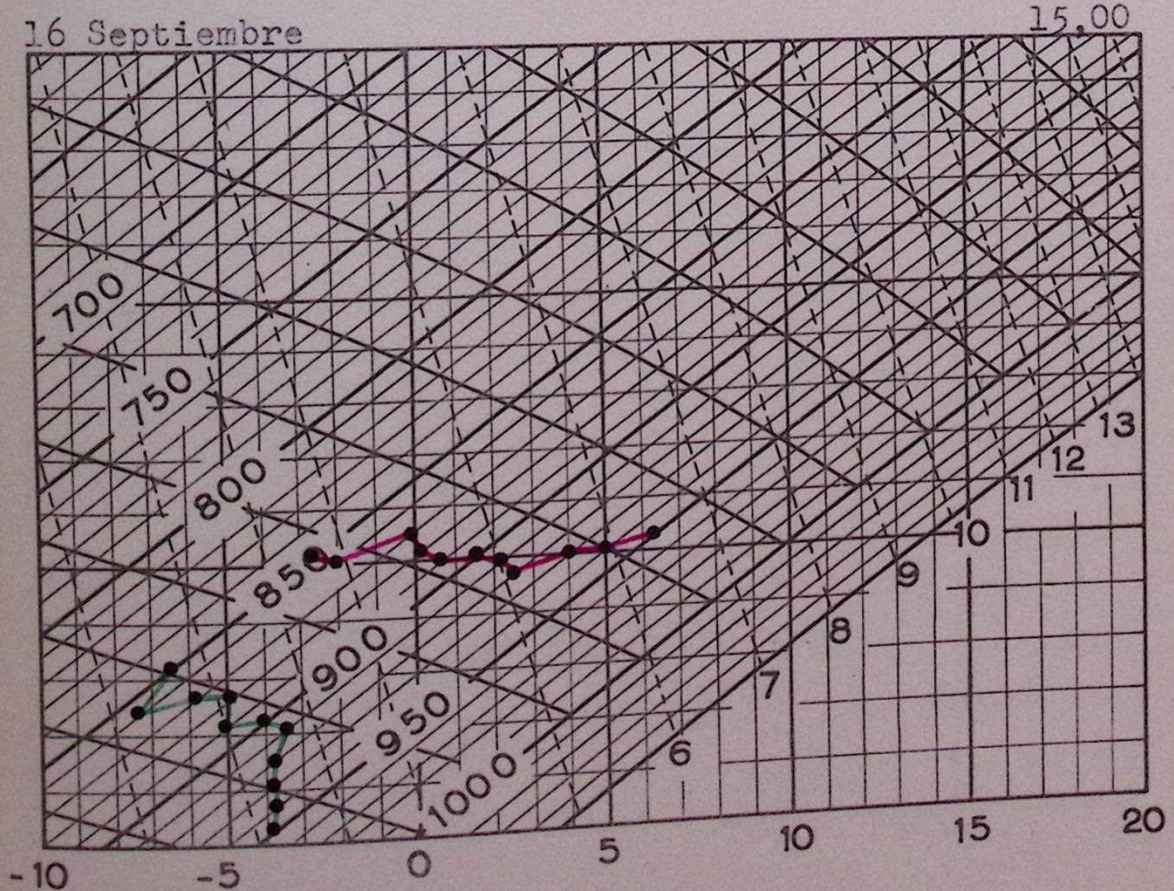
16 Septiembre

14.00

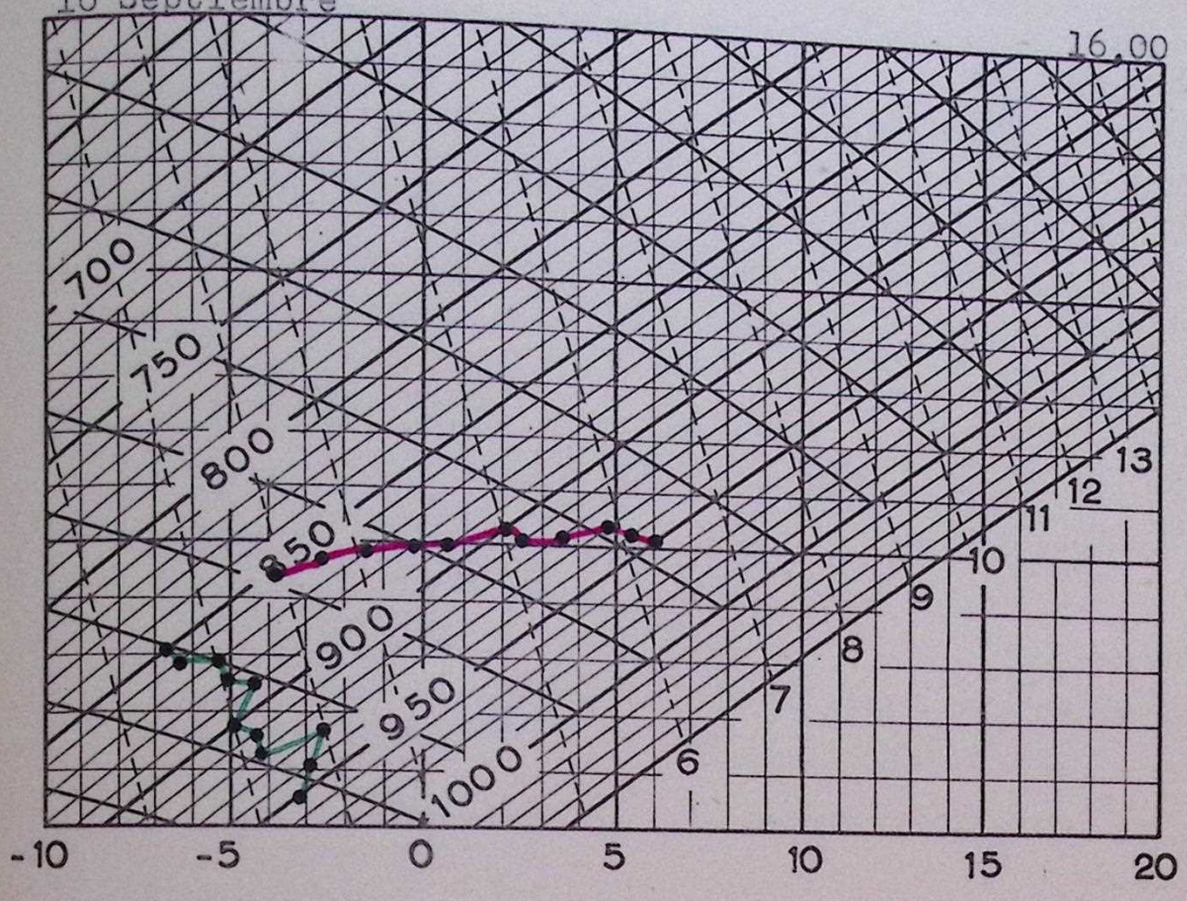


16 Septiembre

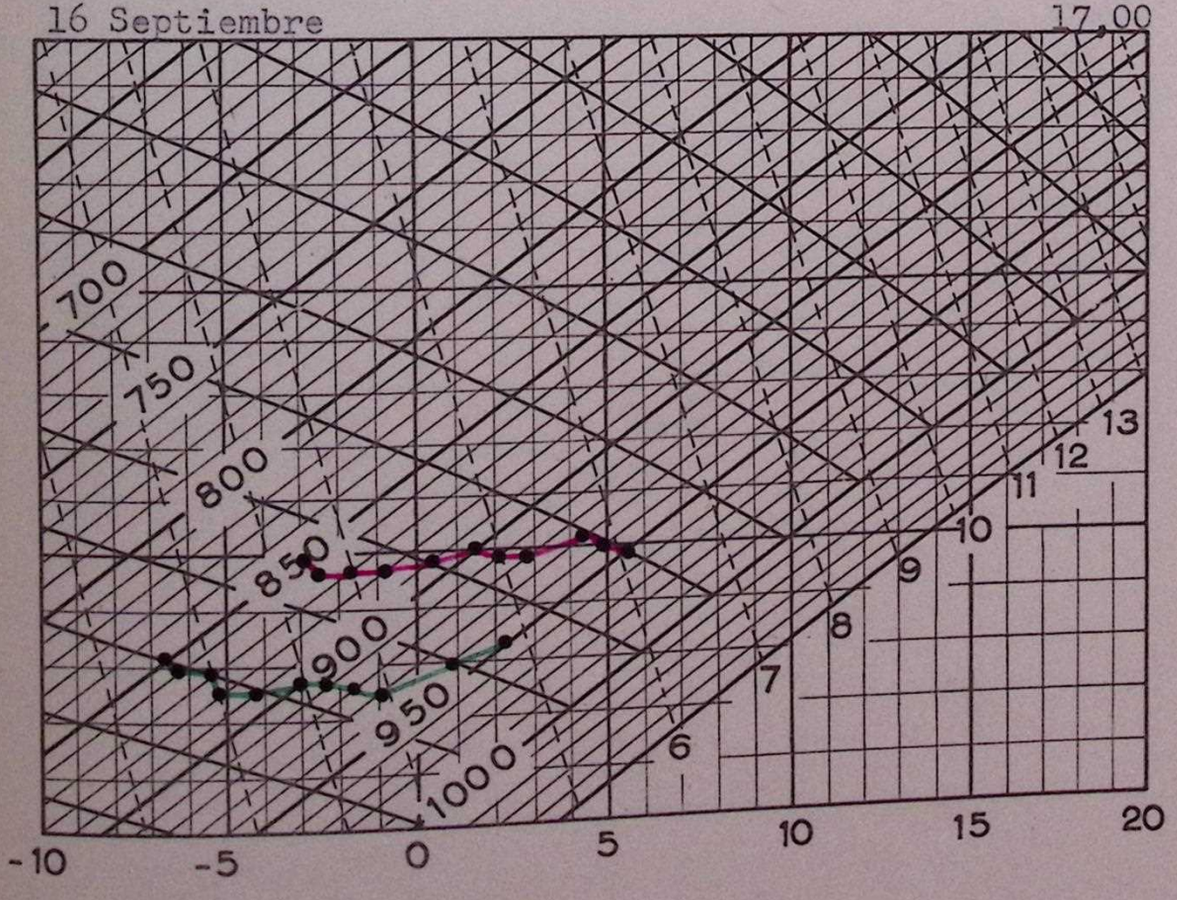
15.00



16 Septiembre

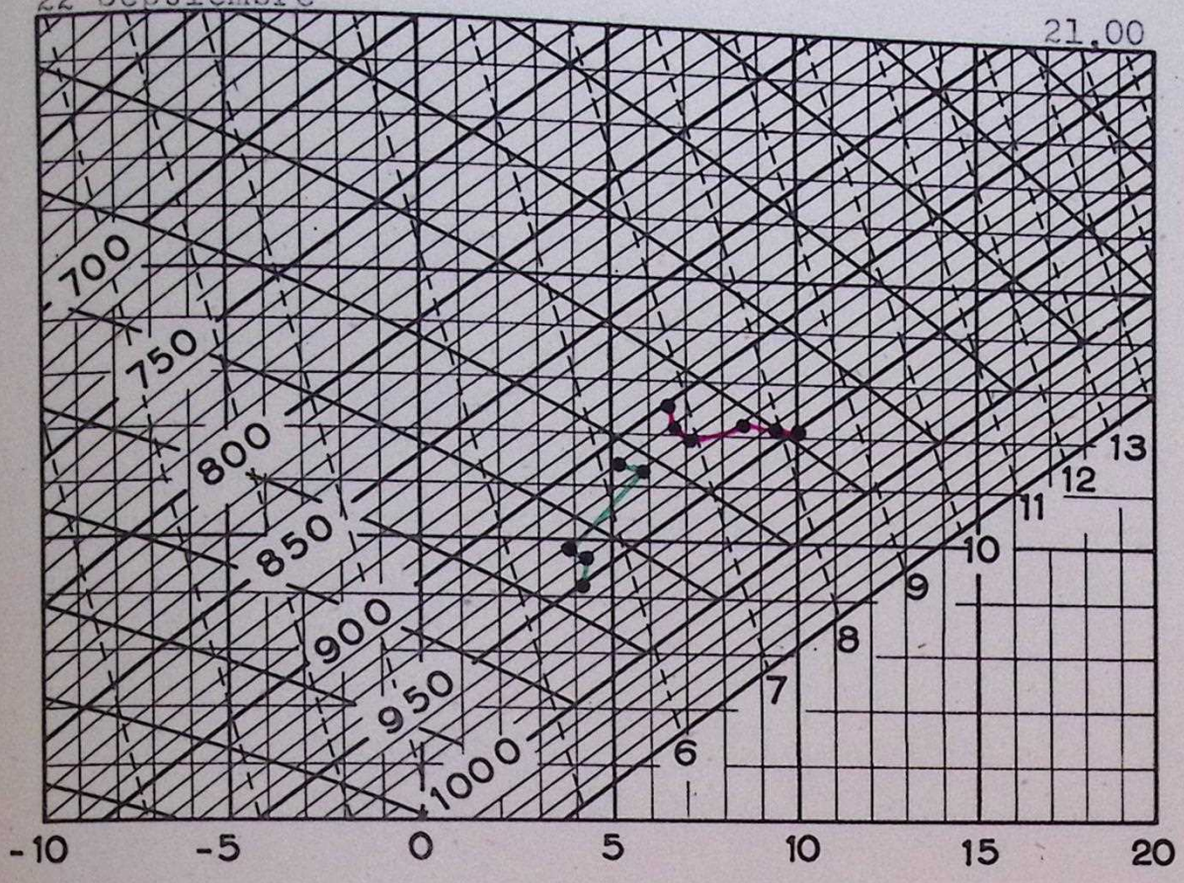


16 Septiembre



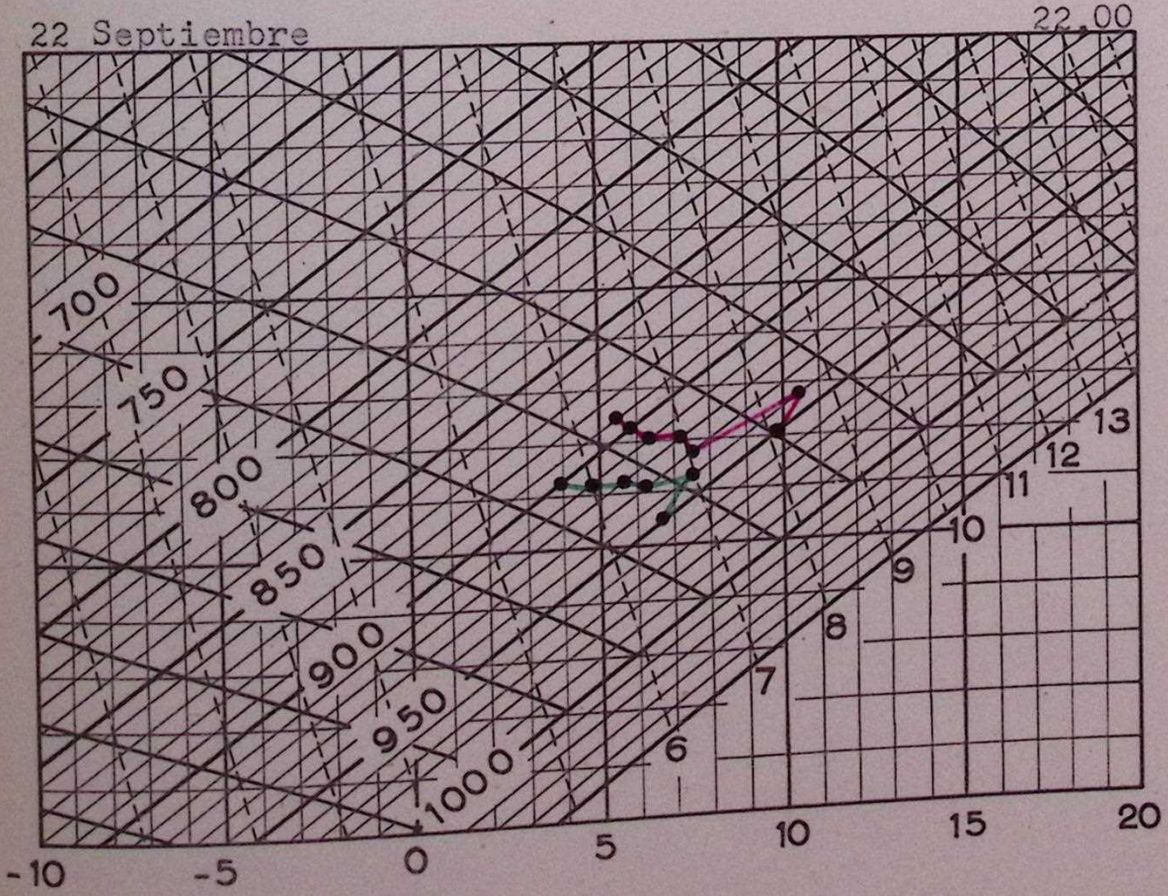
22 Septiembre

21.00

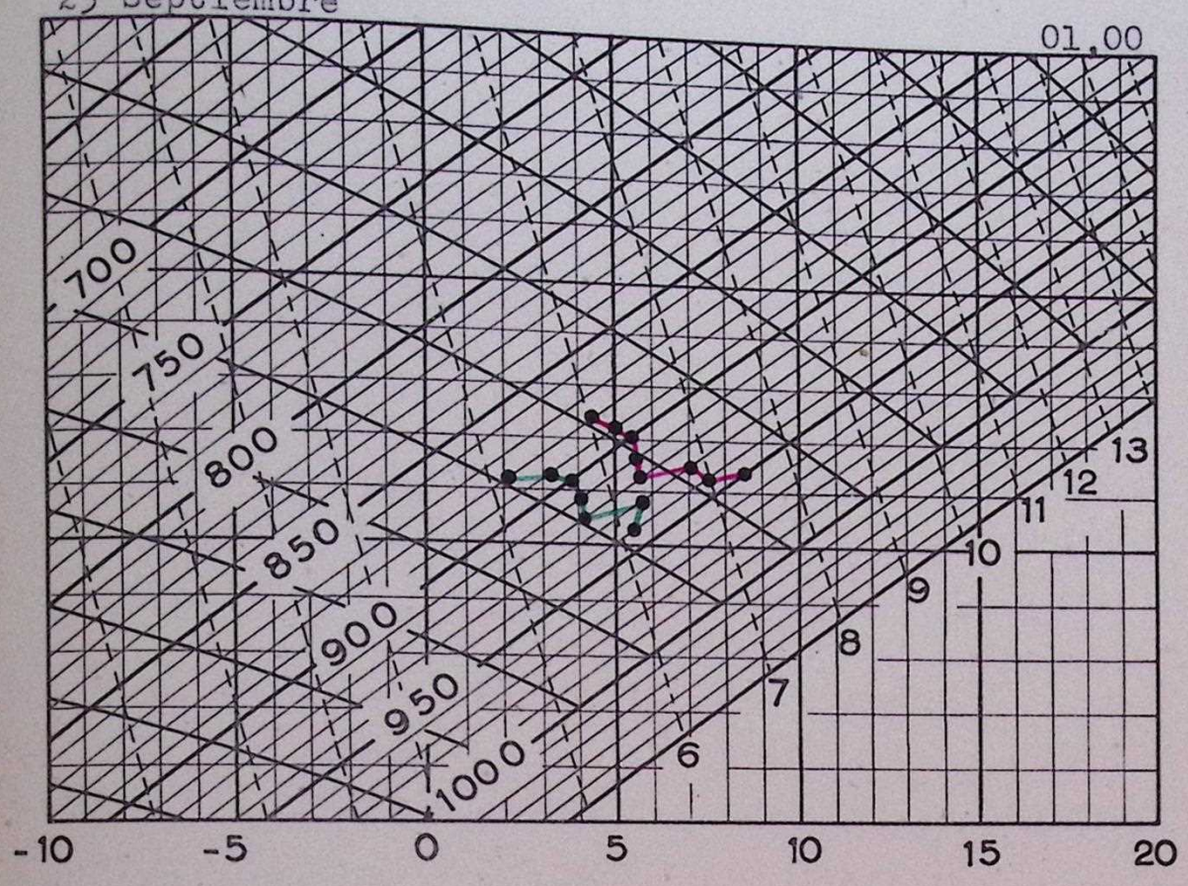


22 Septiembre

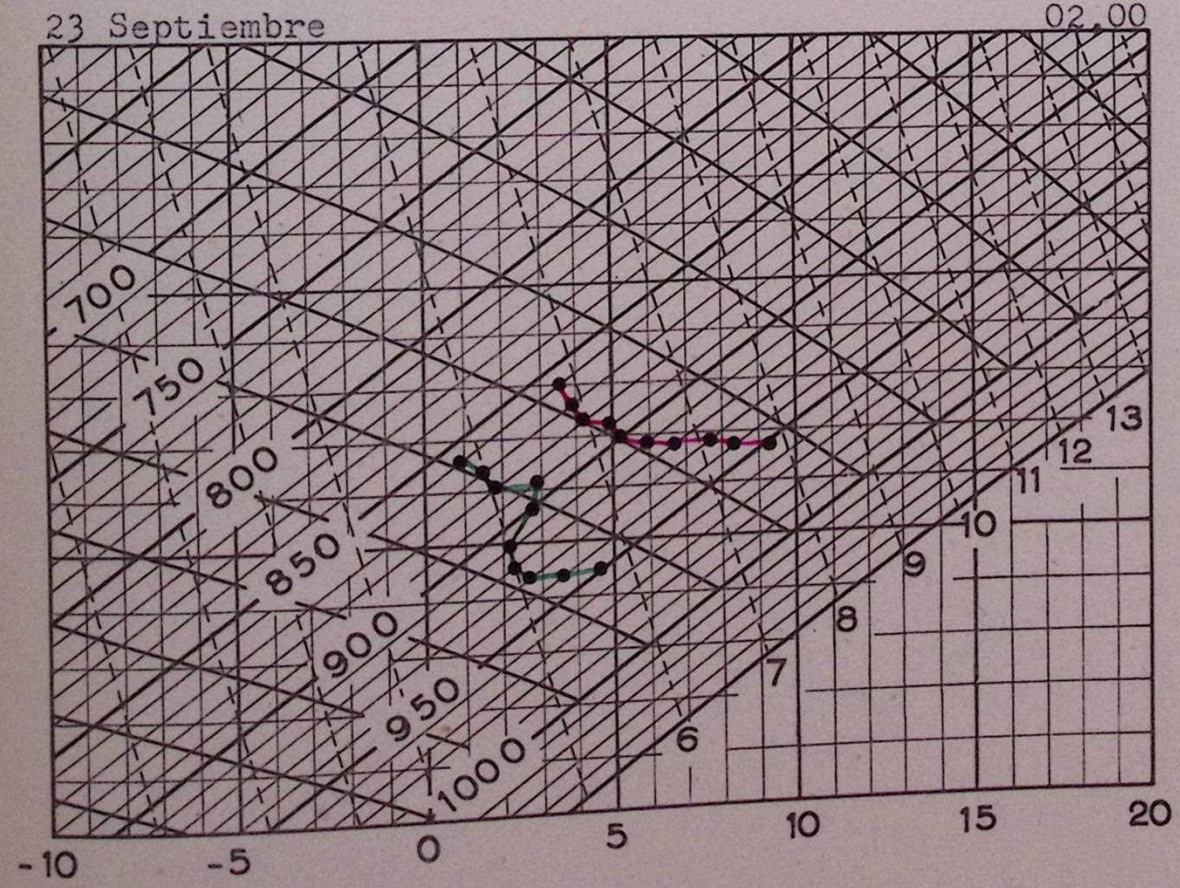
22.00



23 Septiembre 01.00

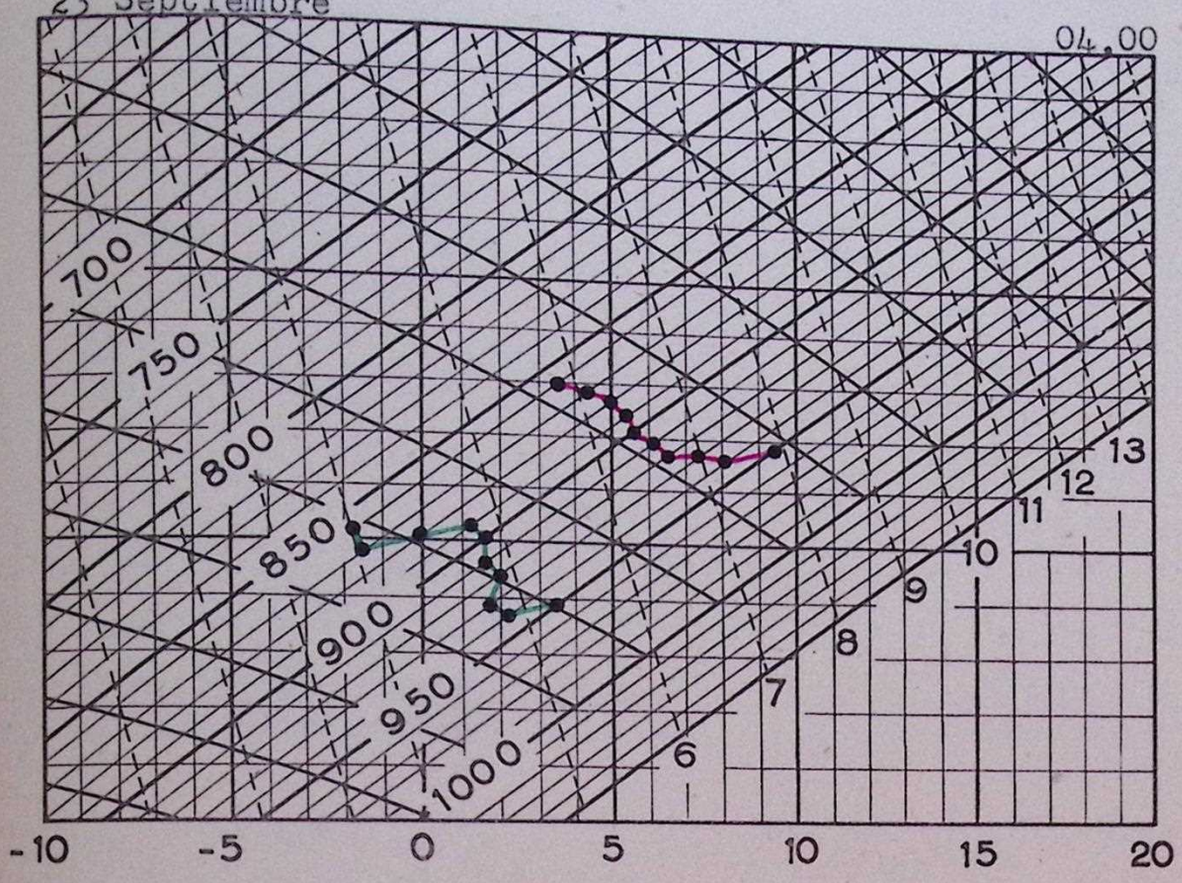


23 Septiembre 02.00



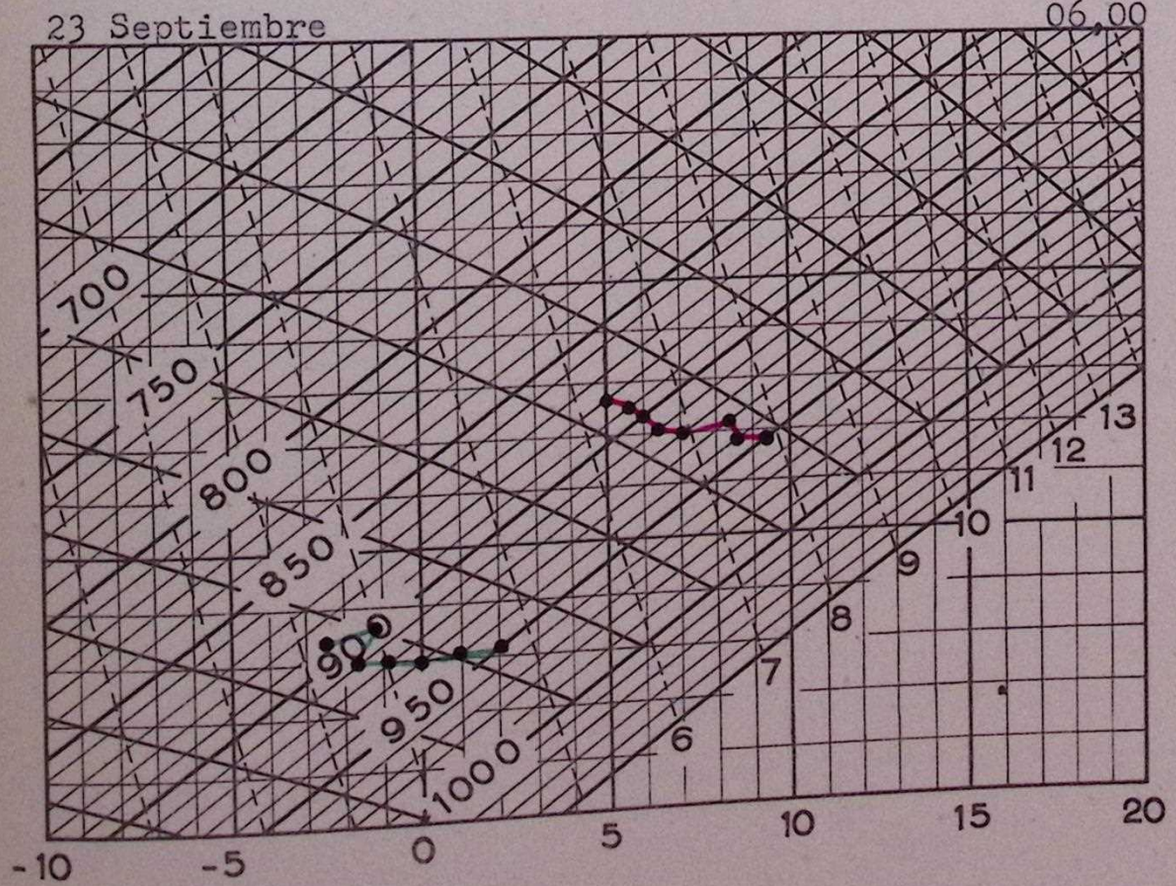
23 Septiembre

04.00

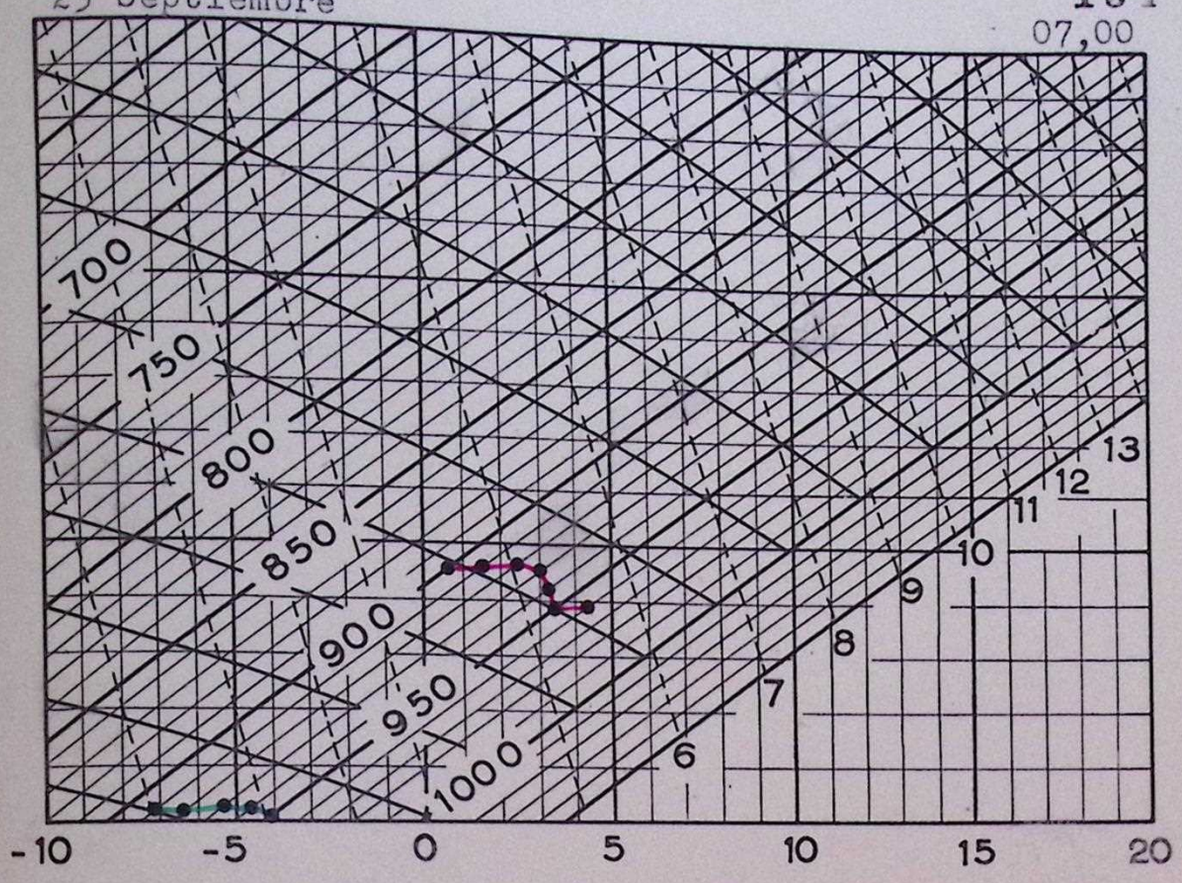


23 Septiembre

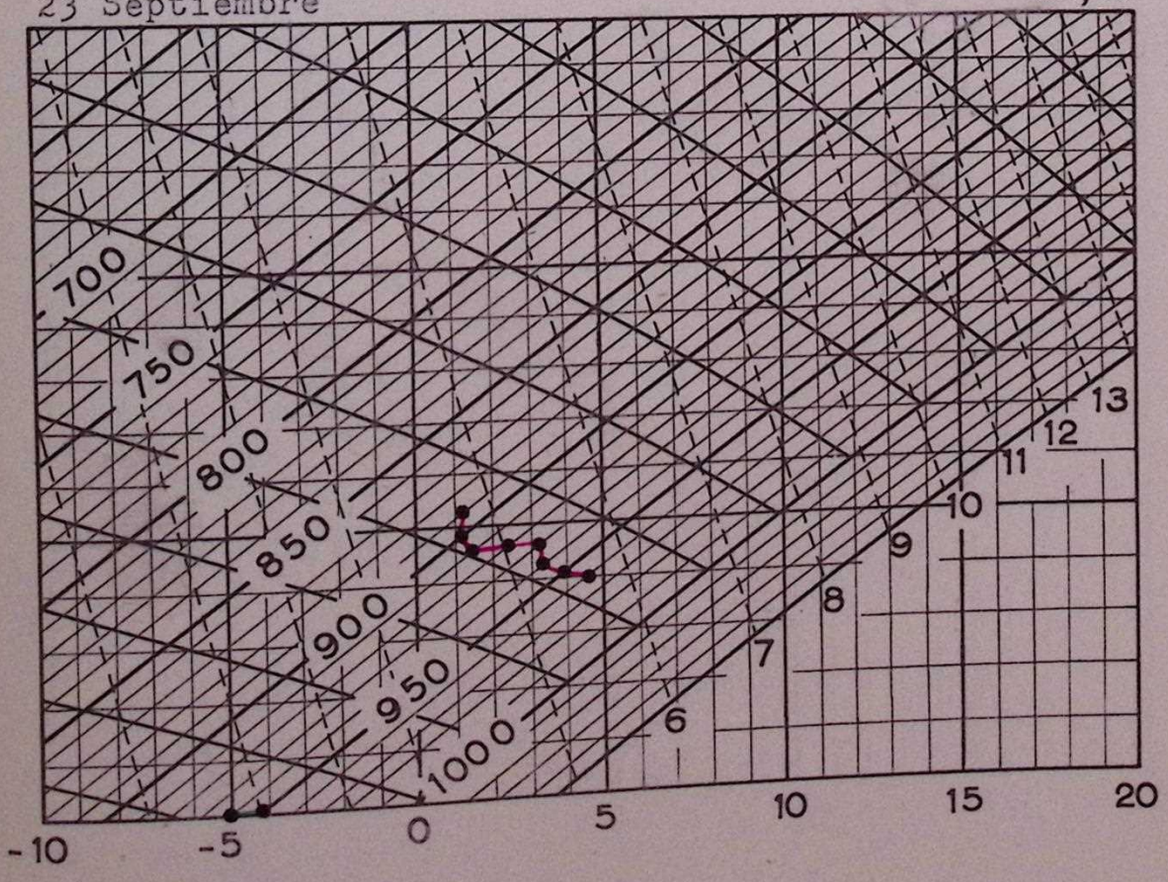
06.00



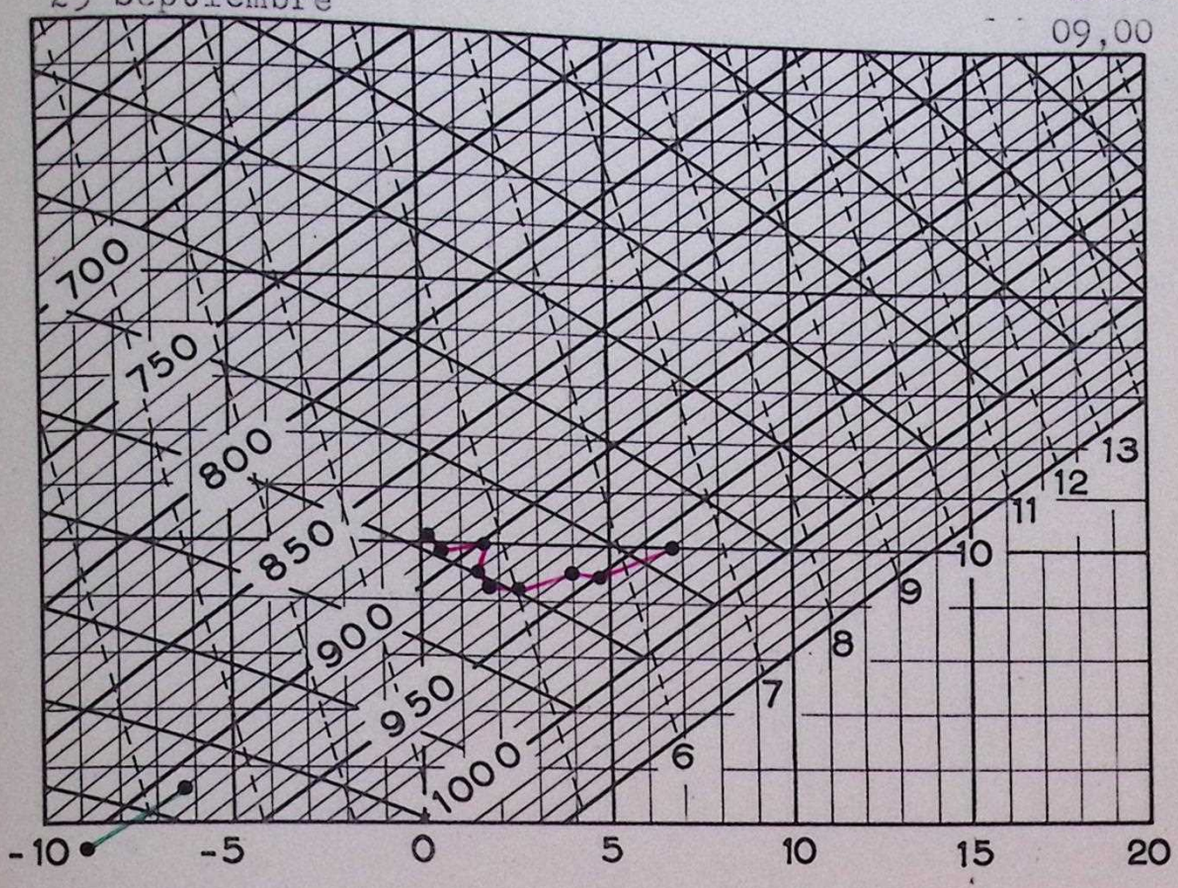
23 Septiembre 07,00



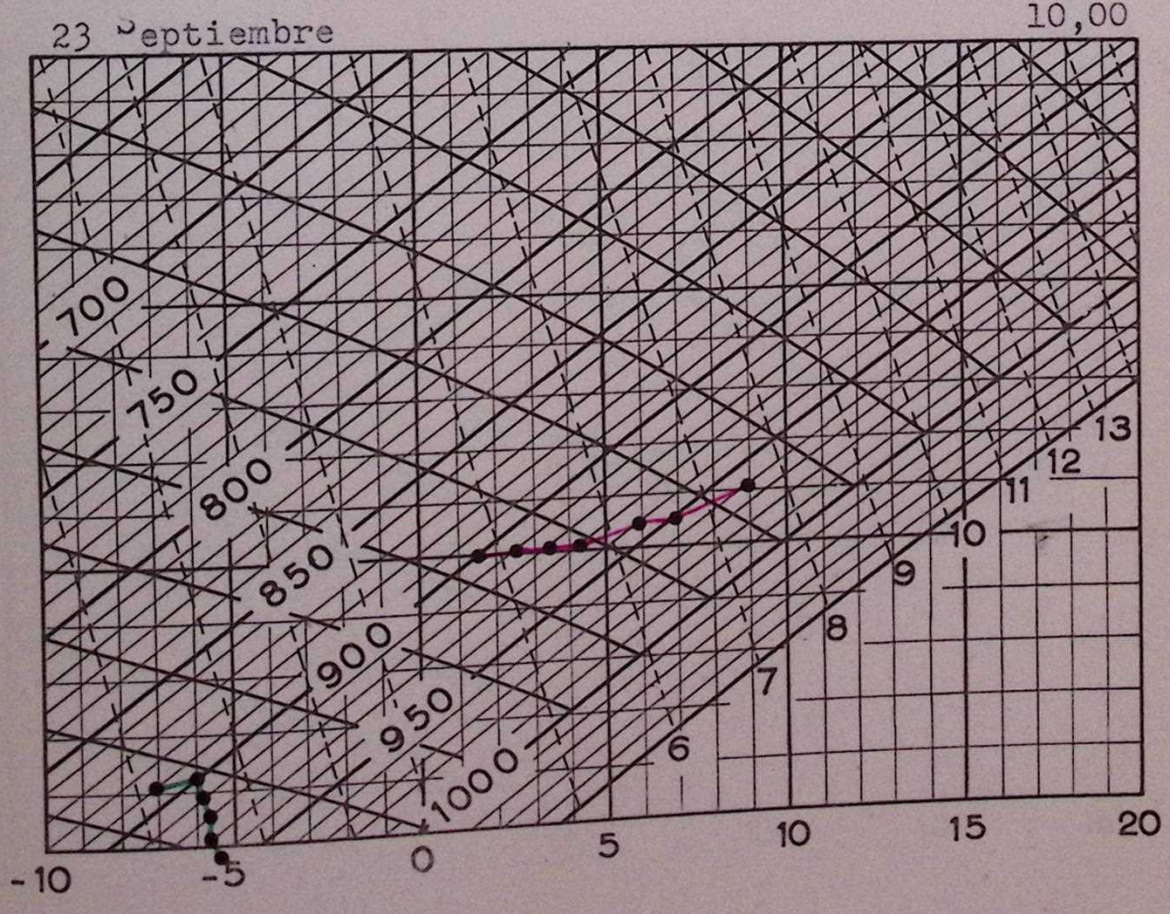
23 Septiembre 08,00



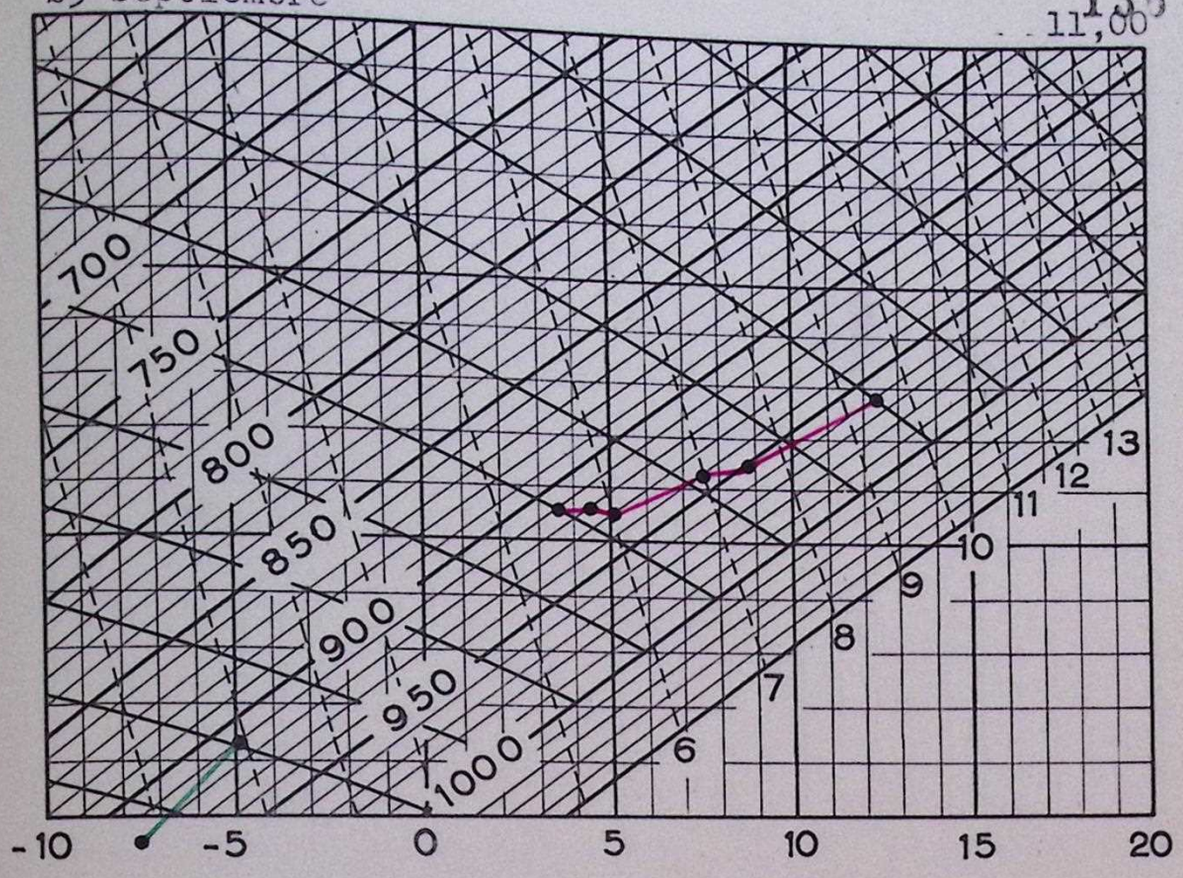
23 Septiembre 09,00



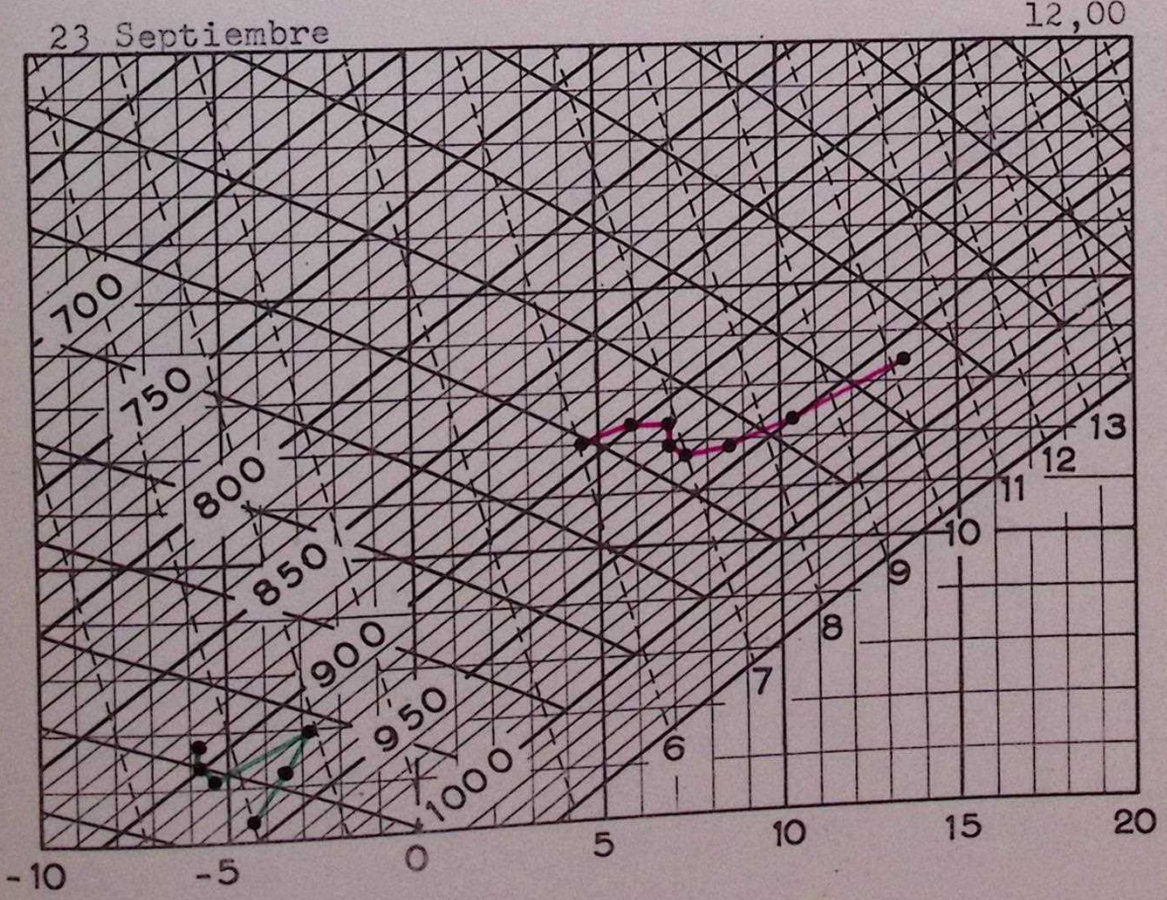
23 Septiembre 10,00



23 Septiembre 11,00

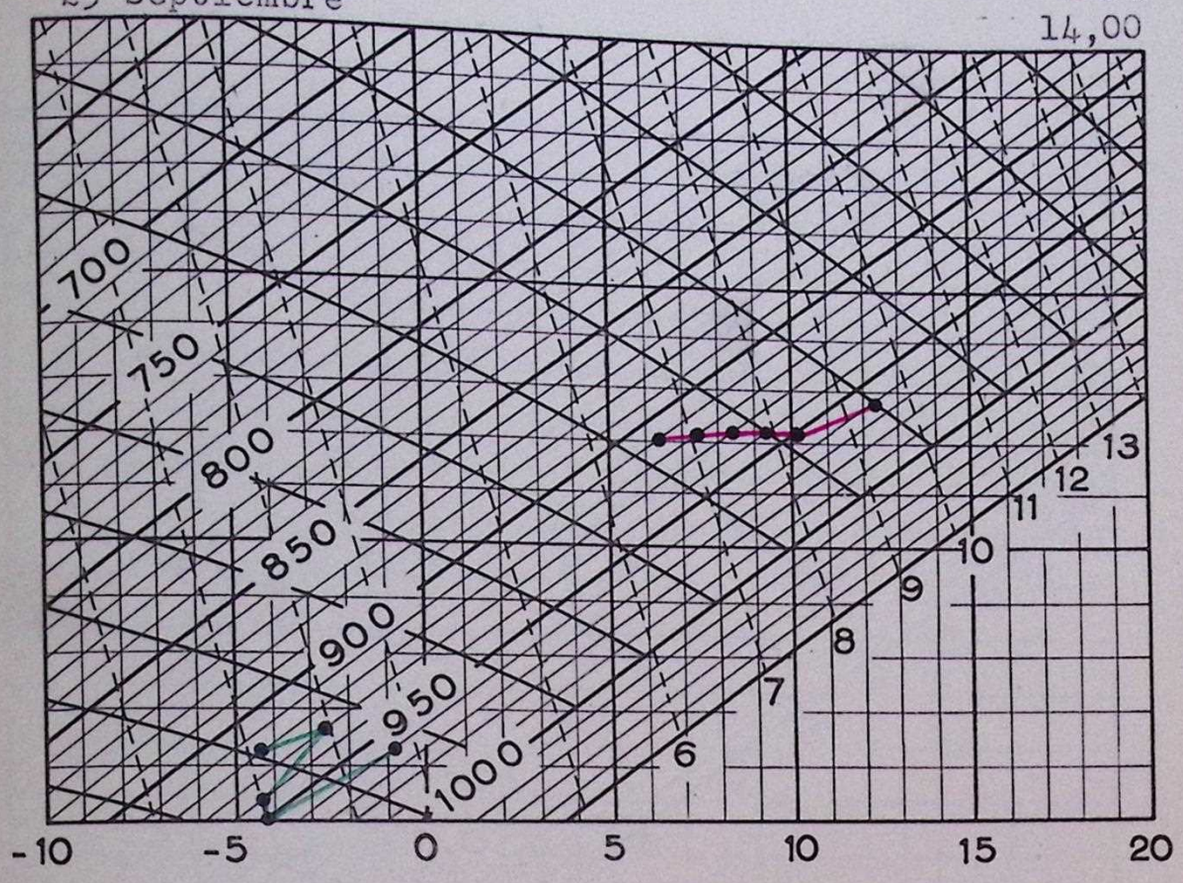


23 Septiembre 12,00



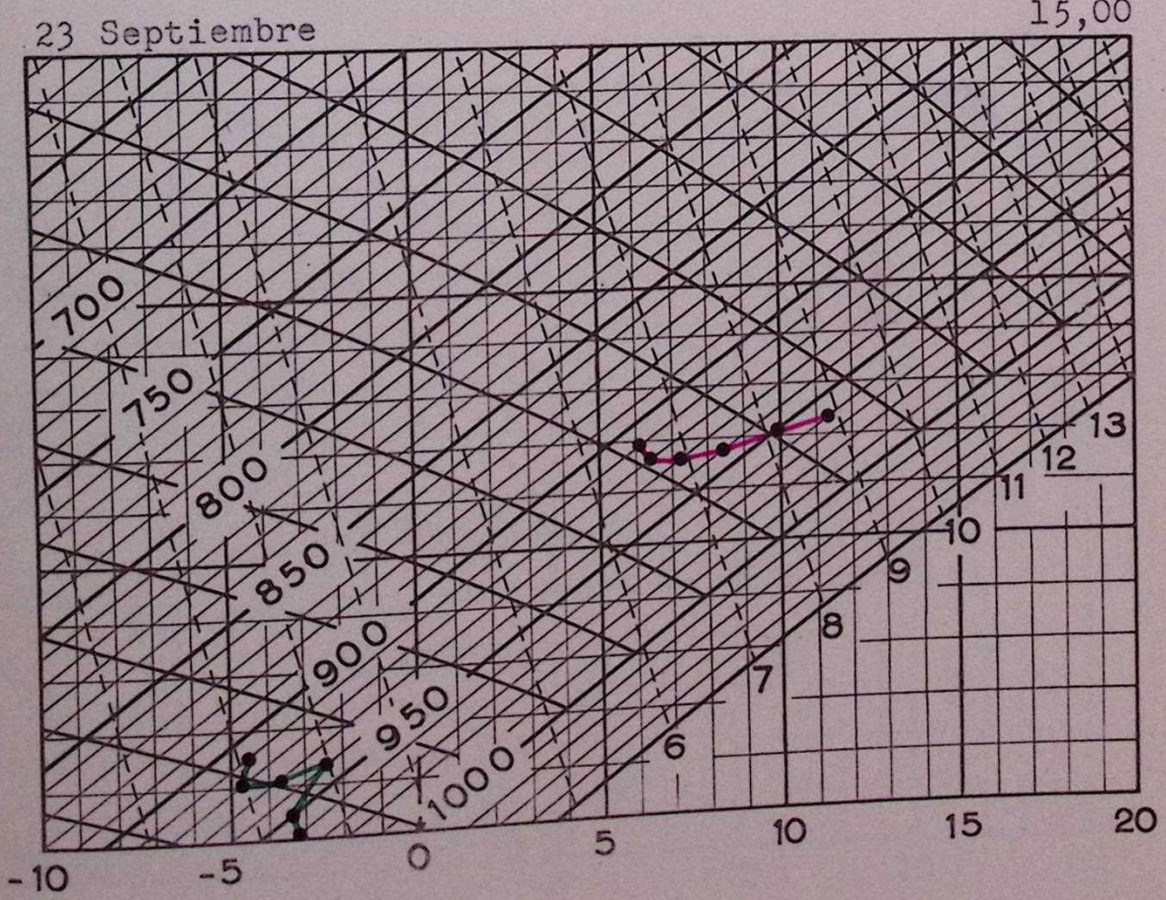
23 Septiembre

14,00

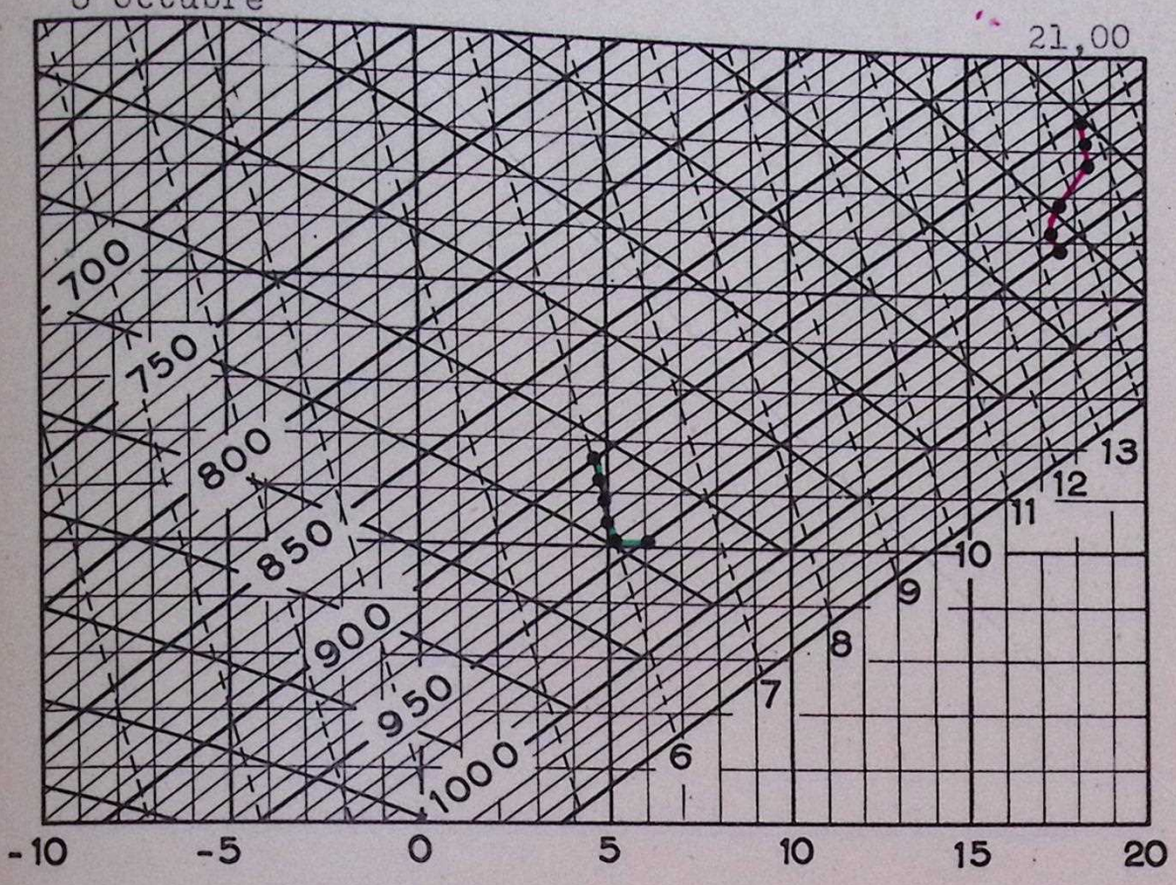


23 Septiembre

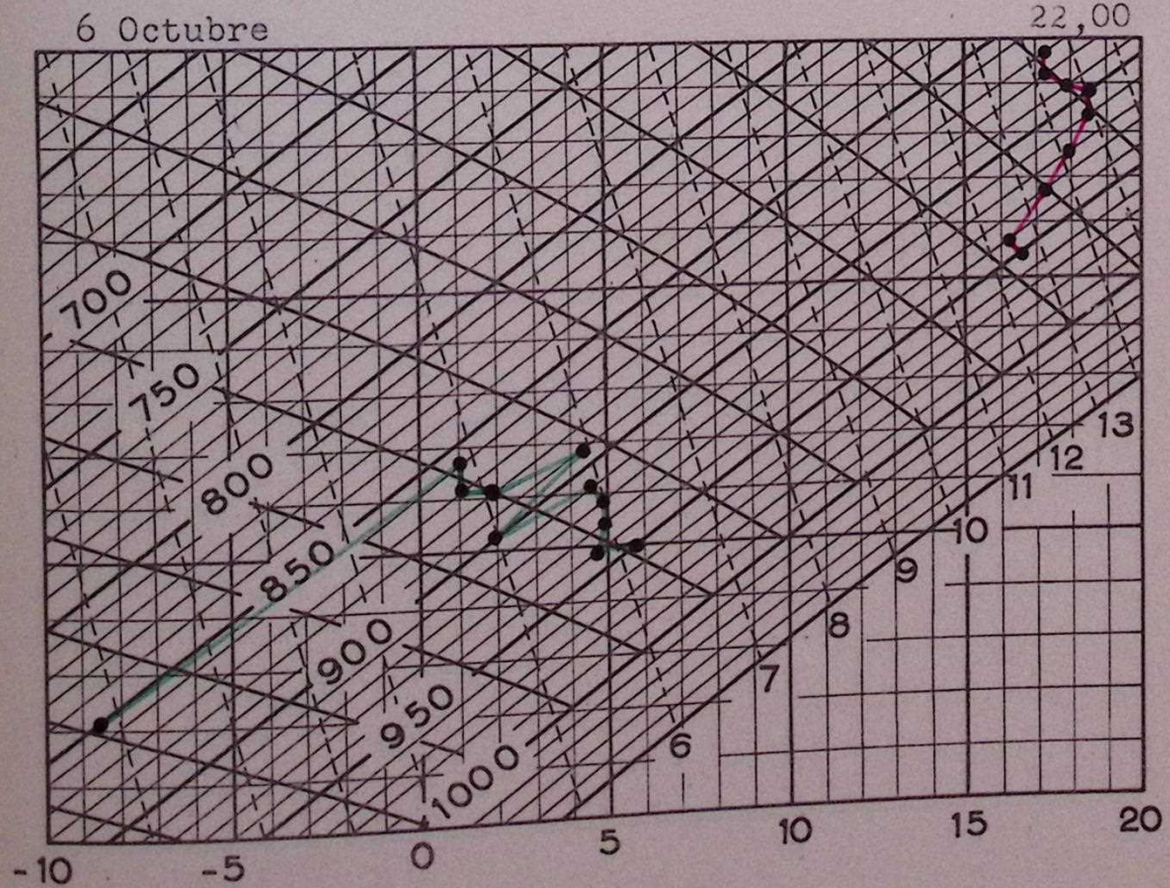
15,00



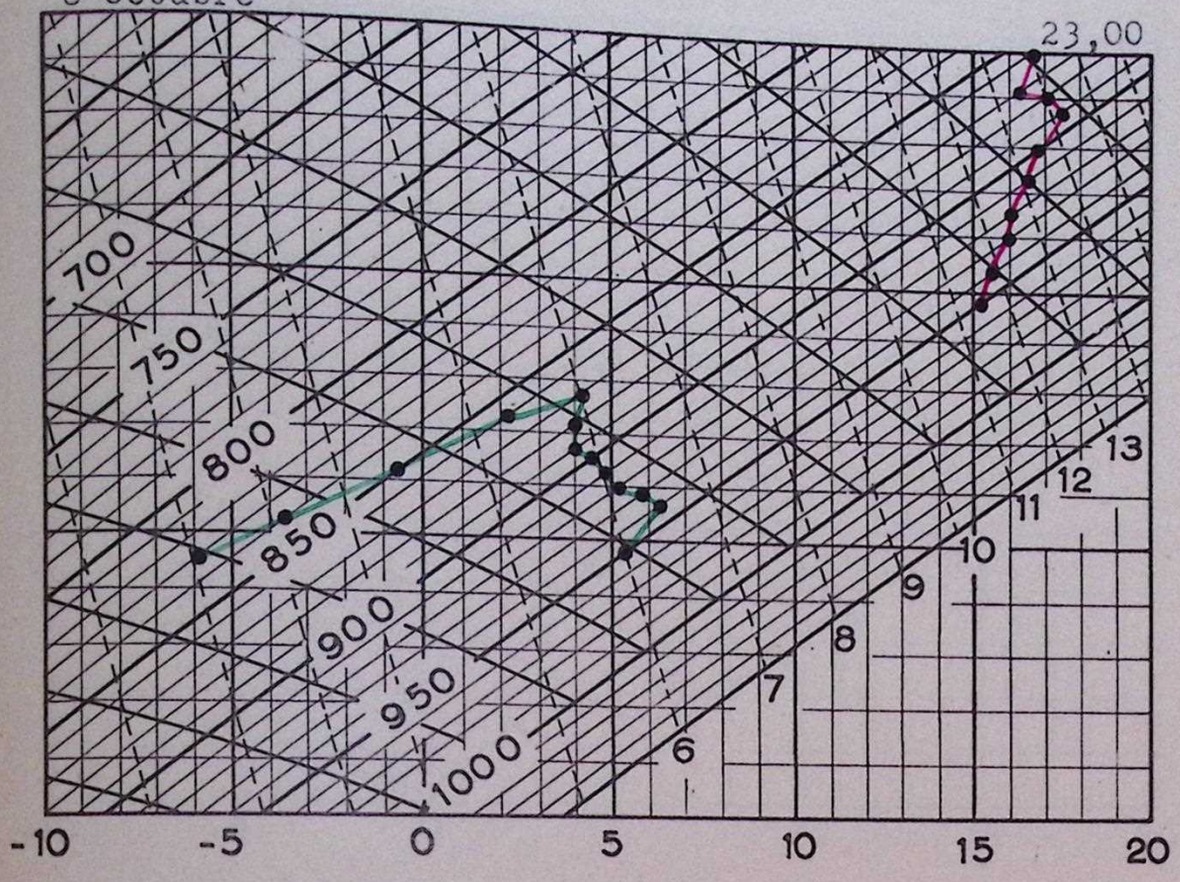
6 Octubre



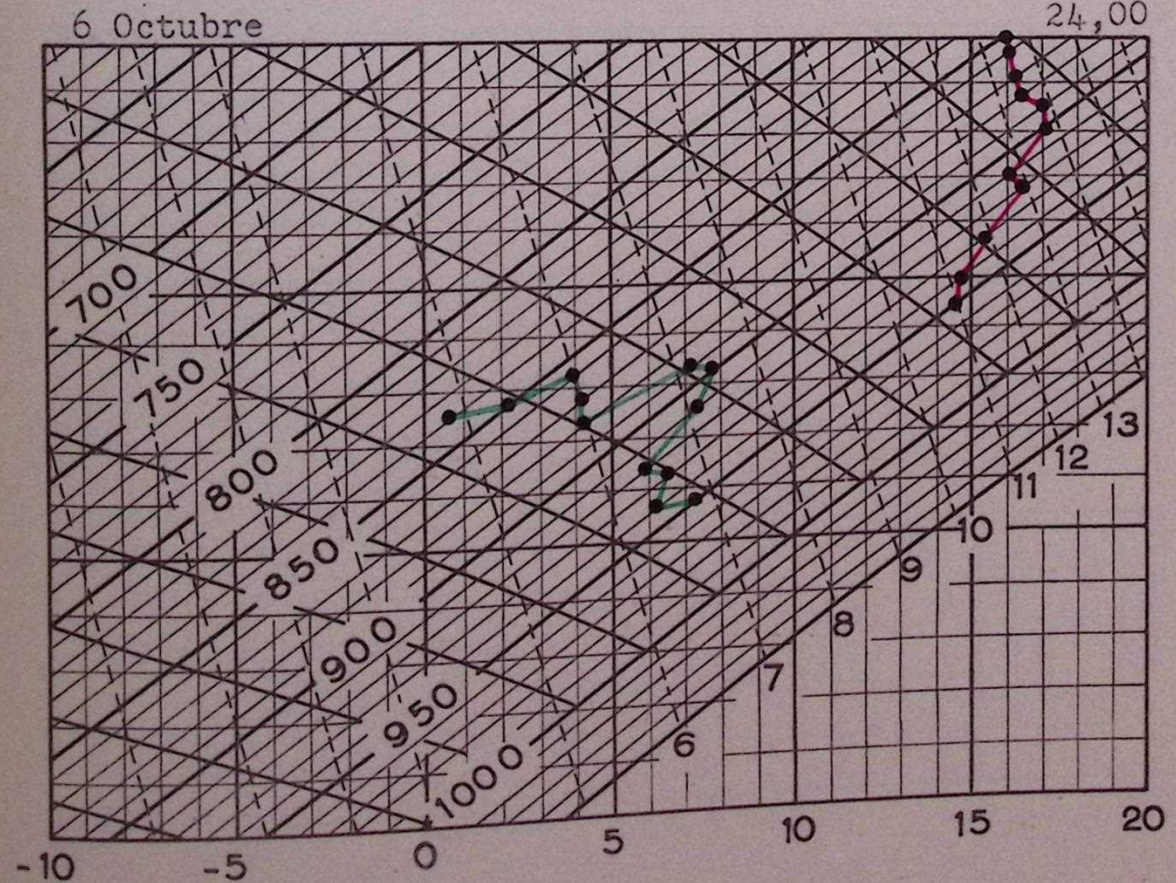
6 Octubre



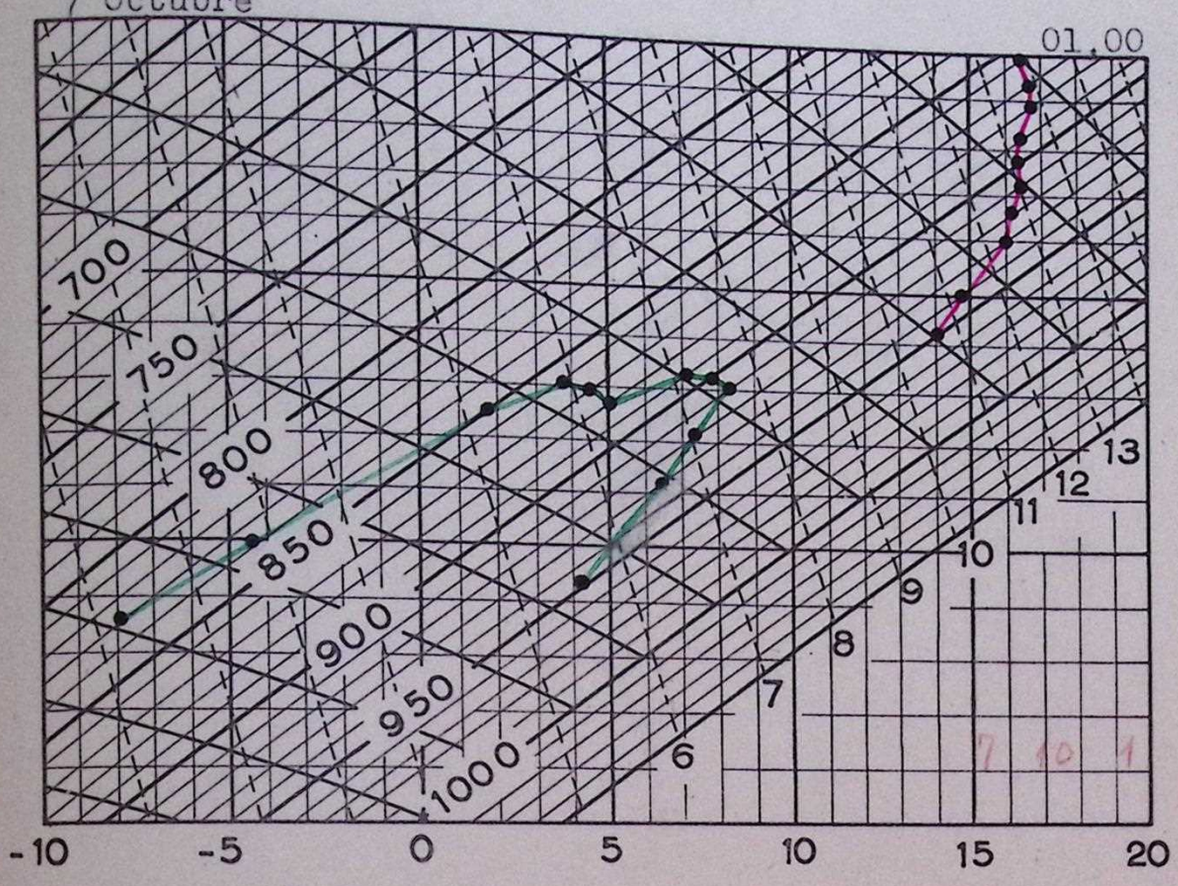
6 Octubre



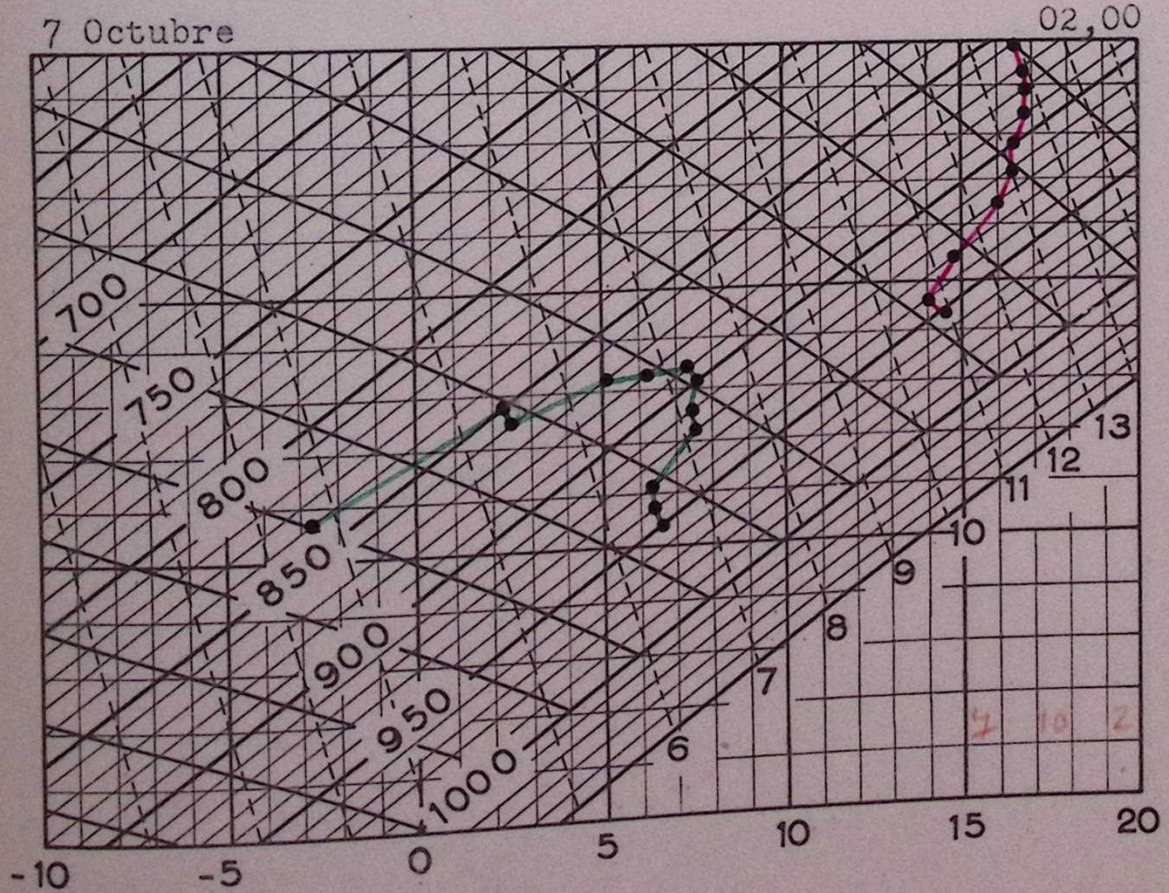
6 Octubre



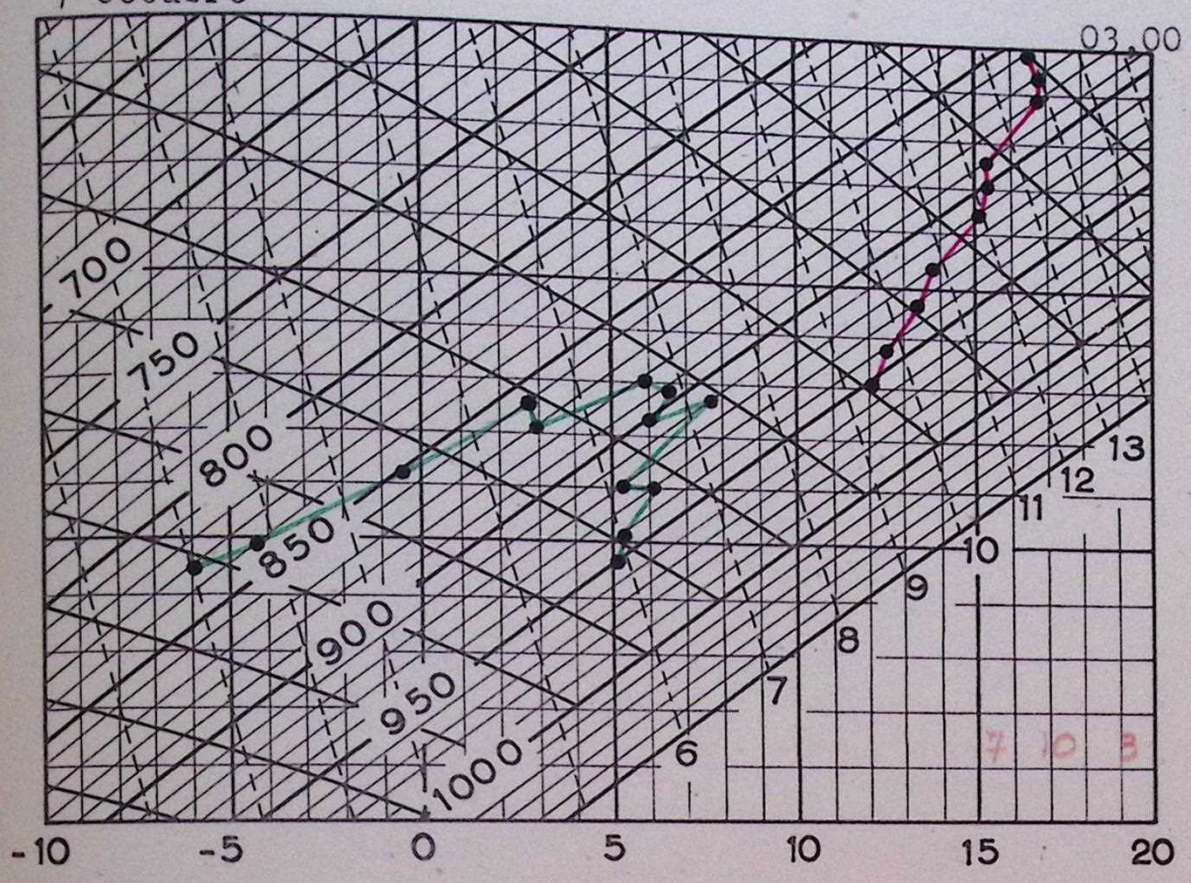
7 Octubre



7 Octubre



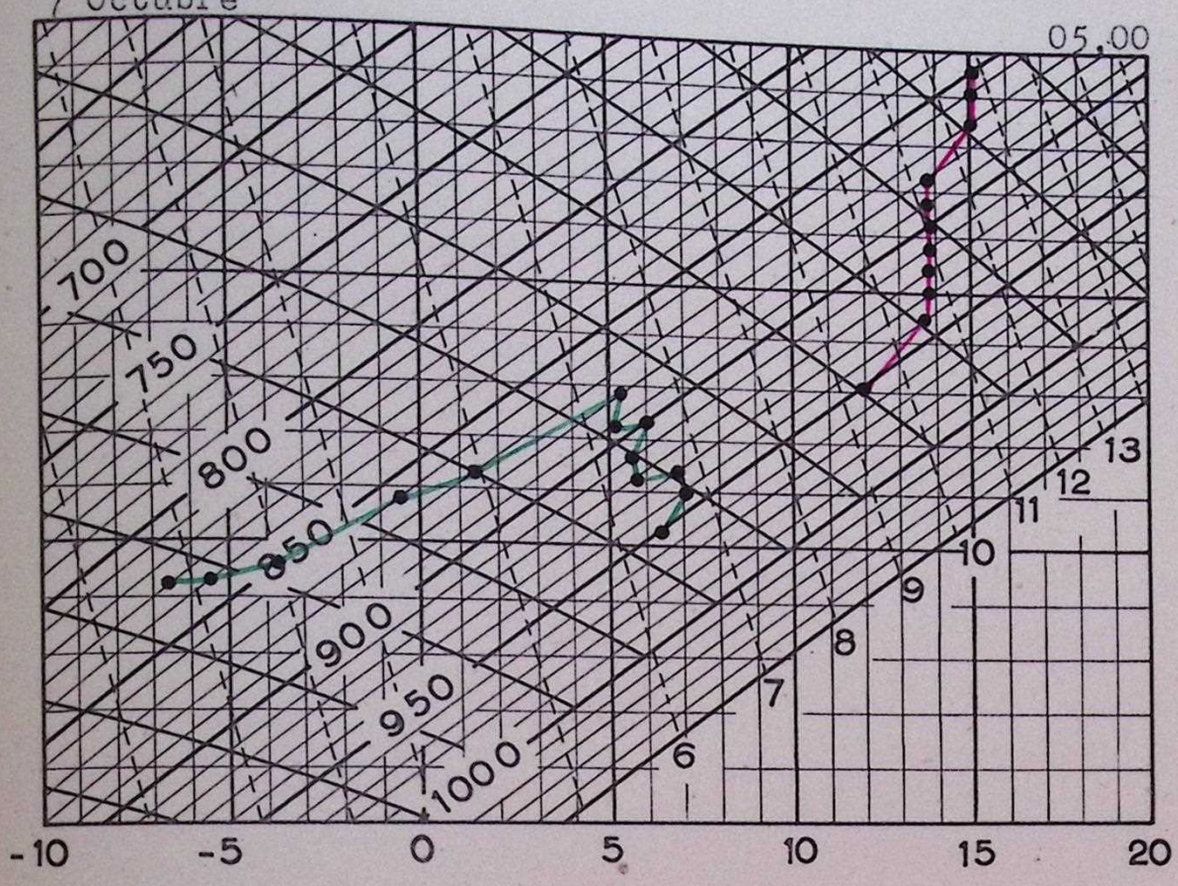
7 Octubre



7 Octubre

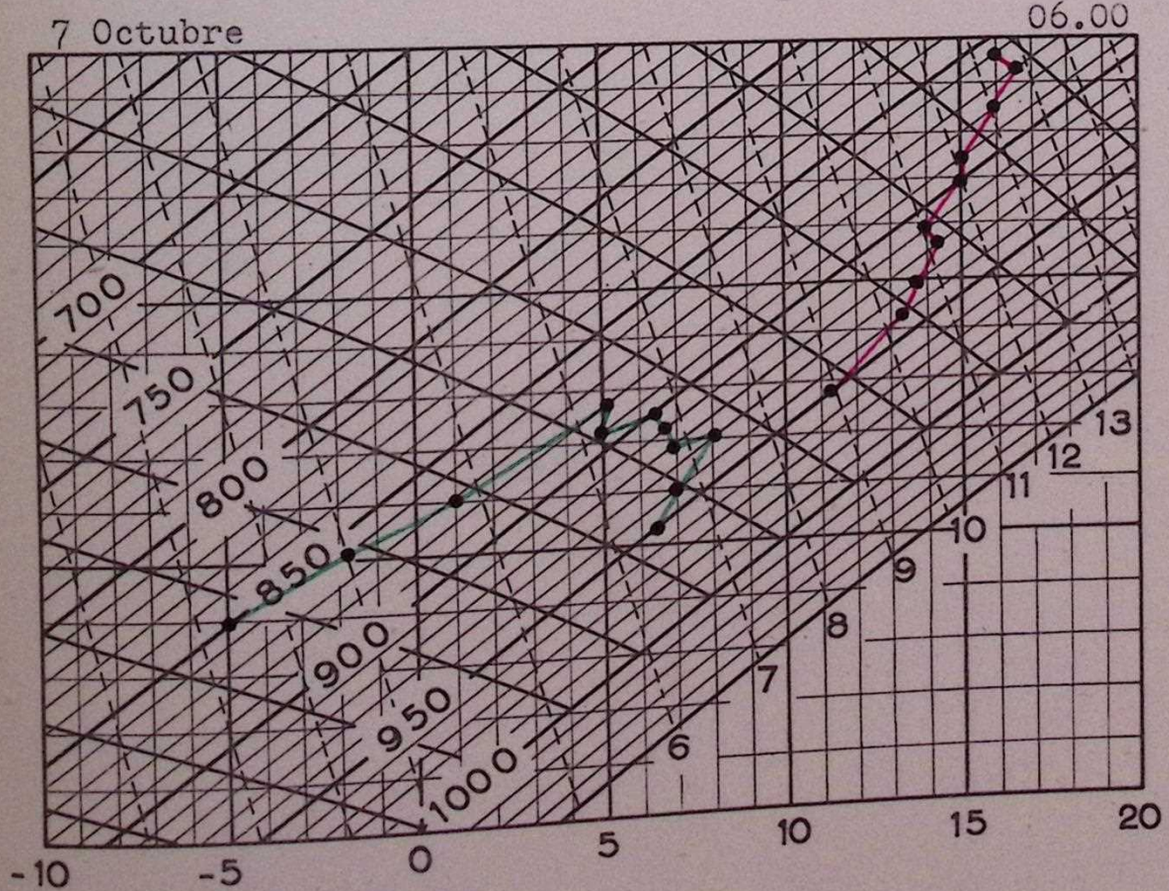
7 Octubre

05.00



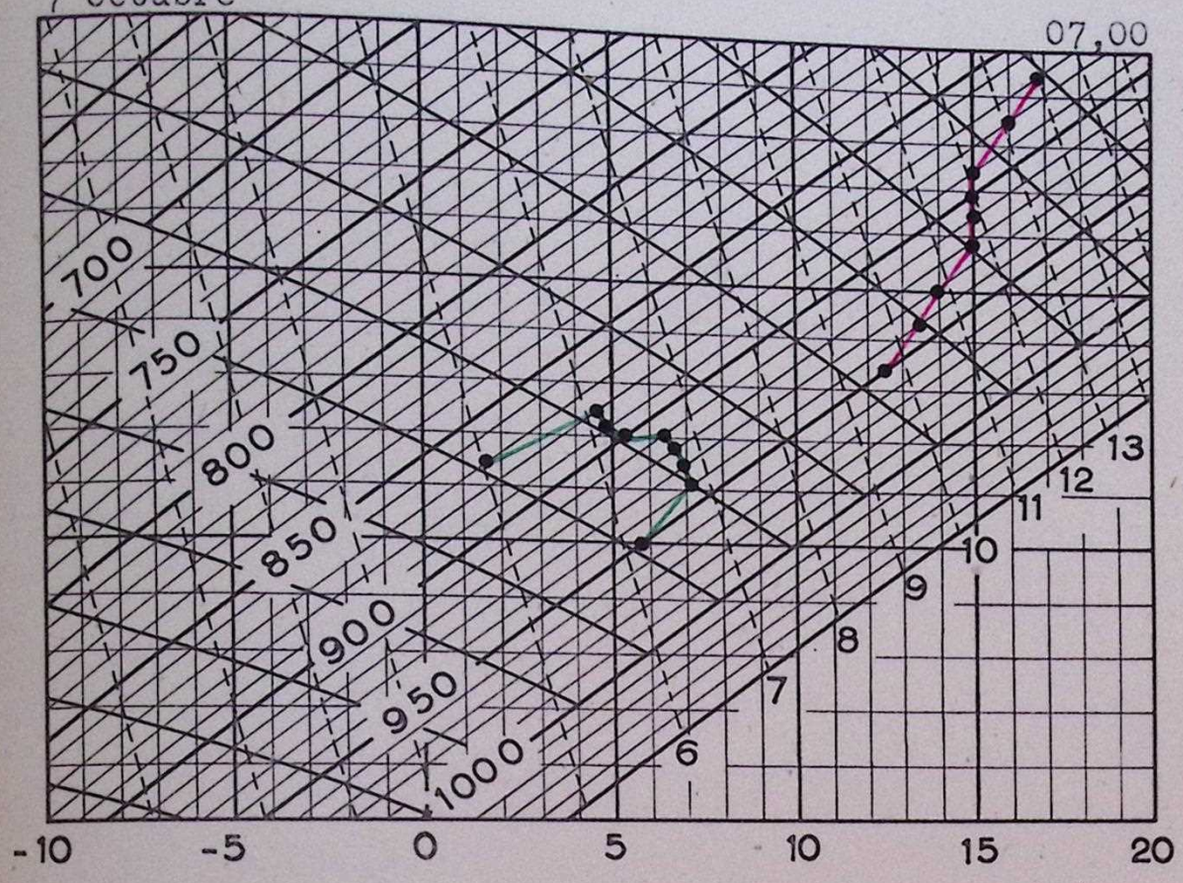
7 Octubre

06.00



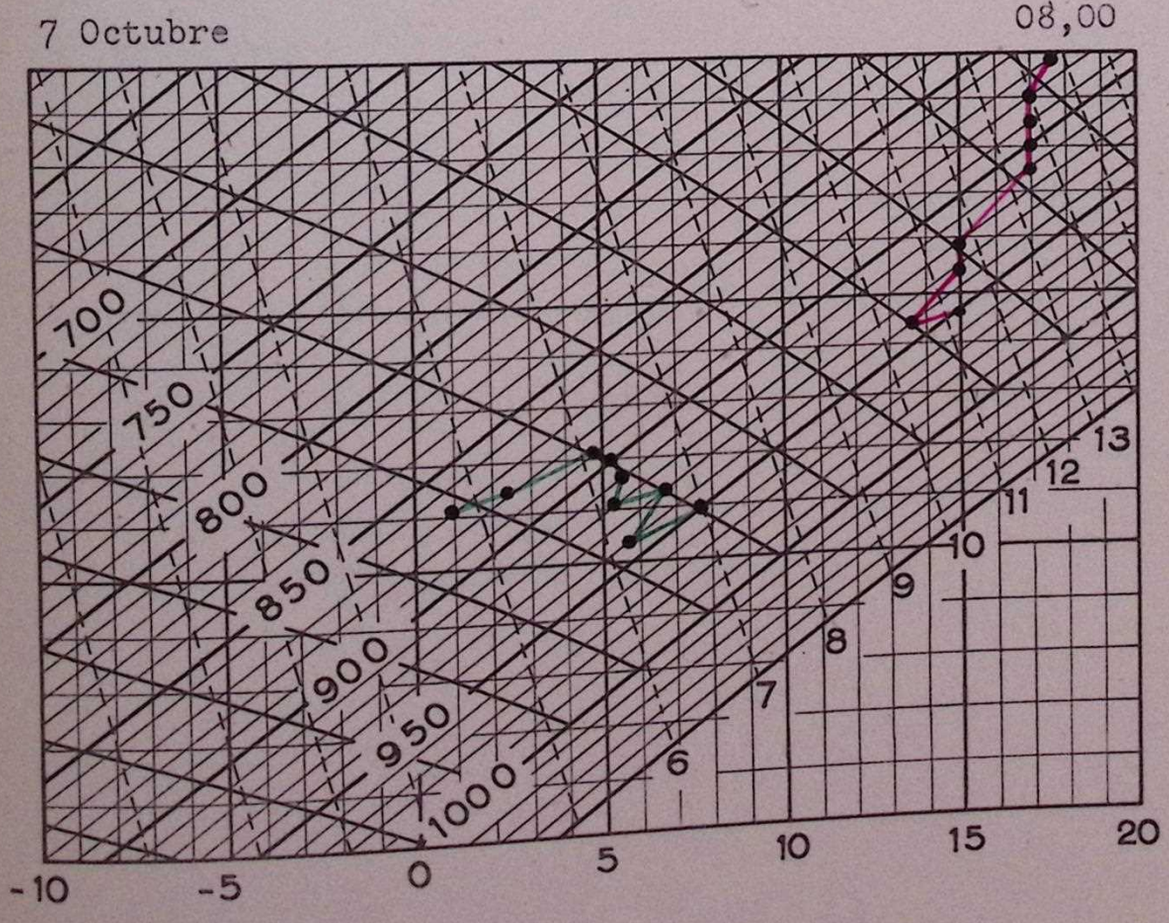
7 Octubre

07,00



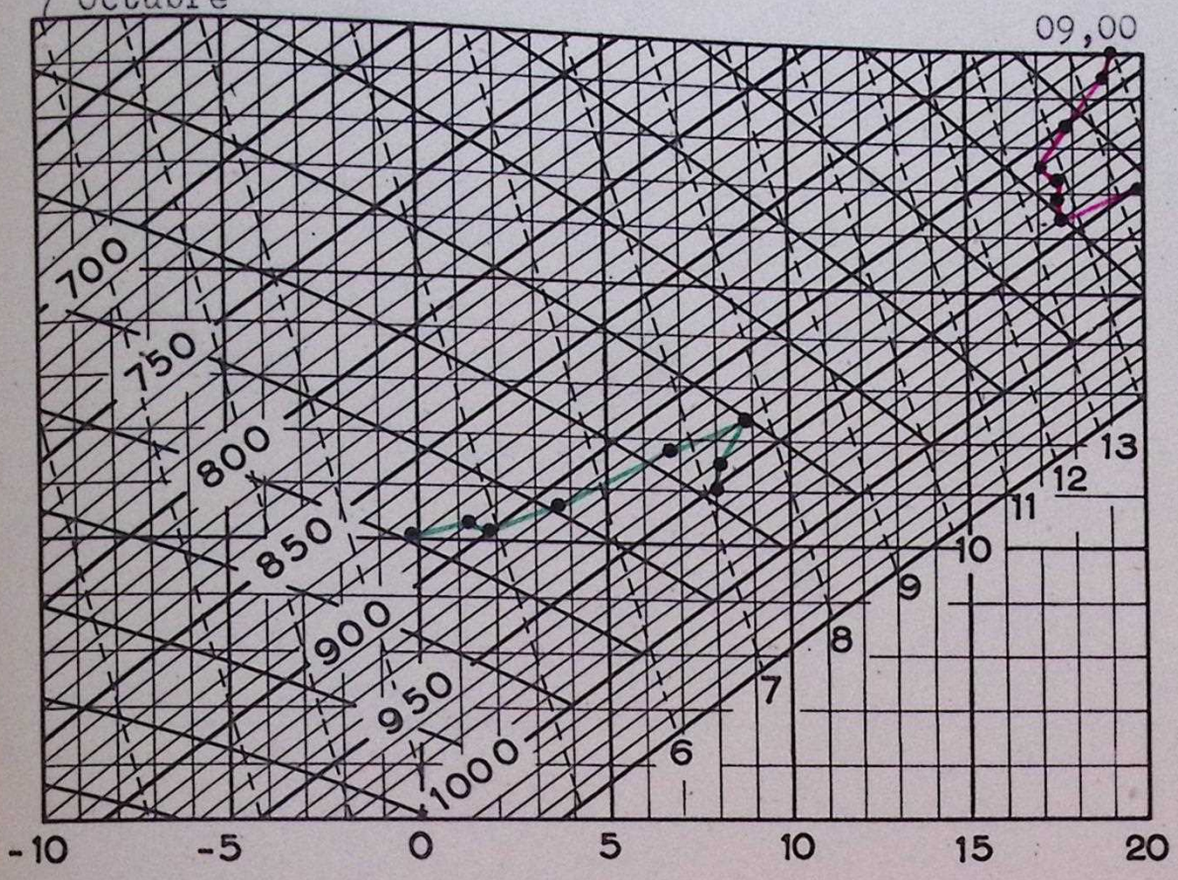
7 Octubre

08,00



7 Octubre

09,00

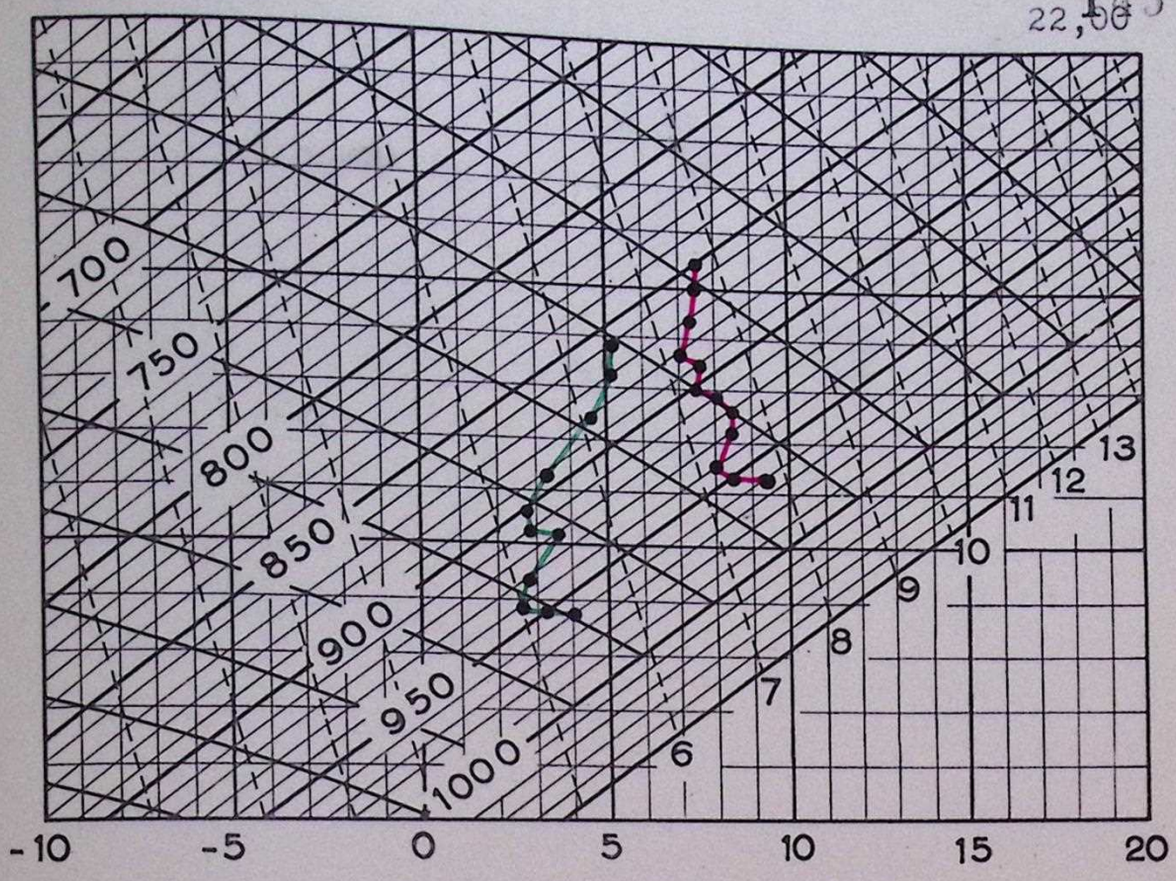


9 Septiembre

13,00

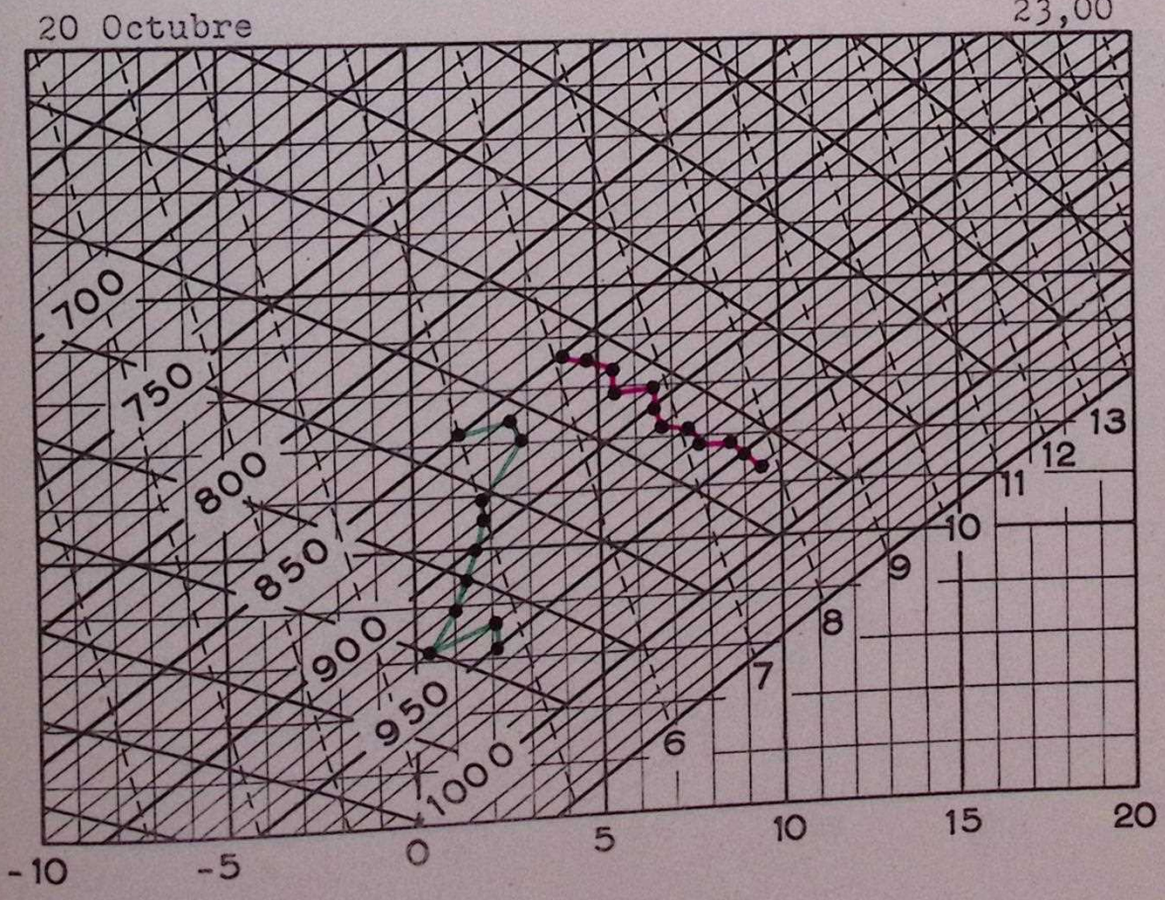
20 Octubre

22,00



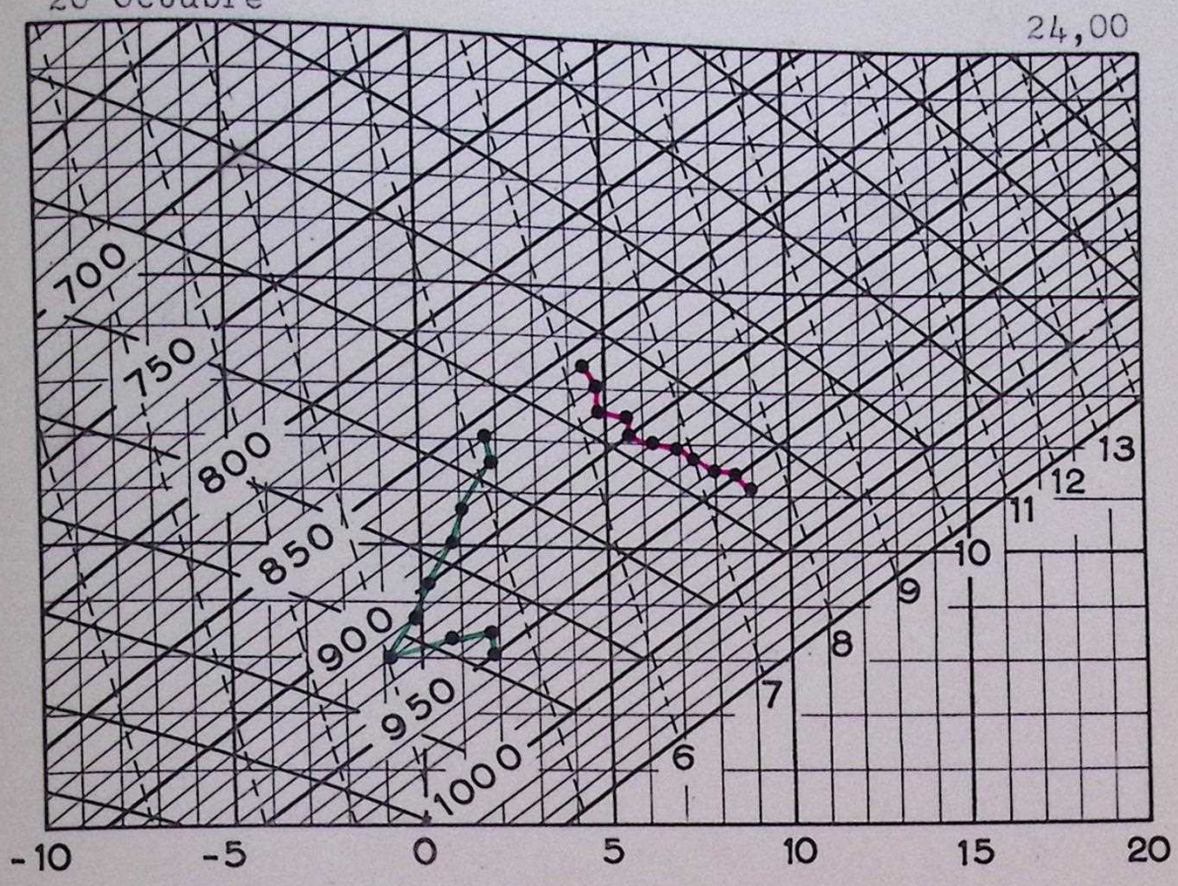
20 Octubre

23,00



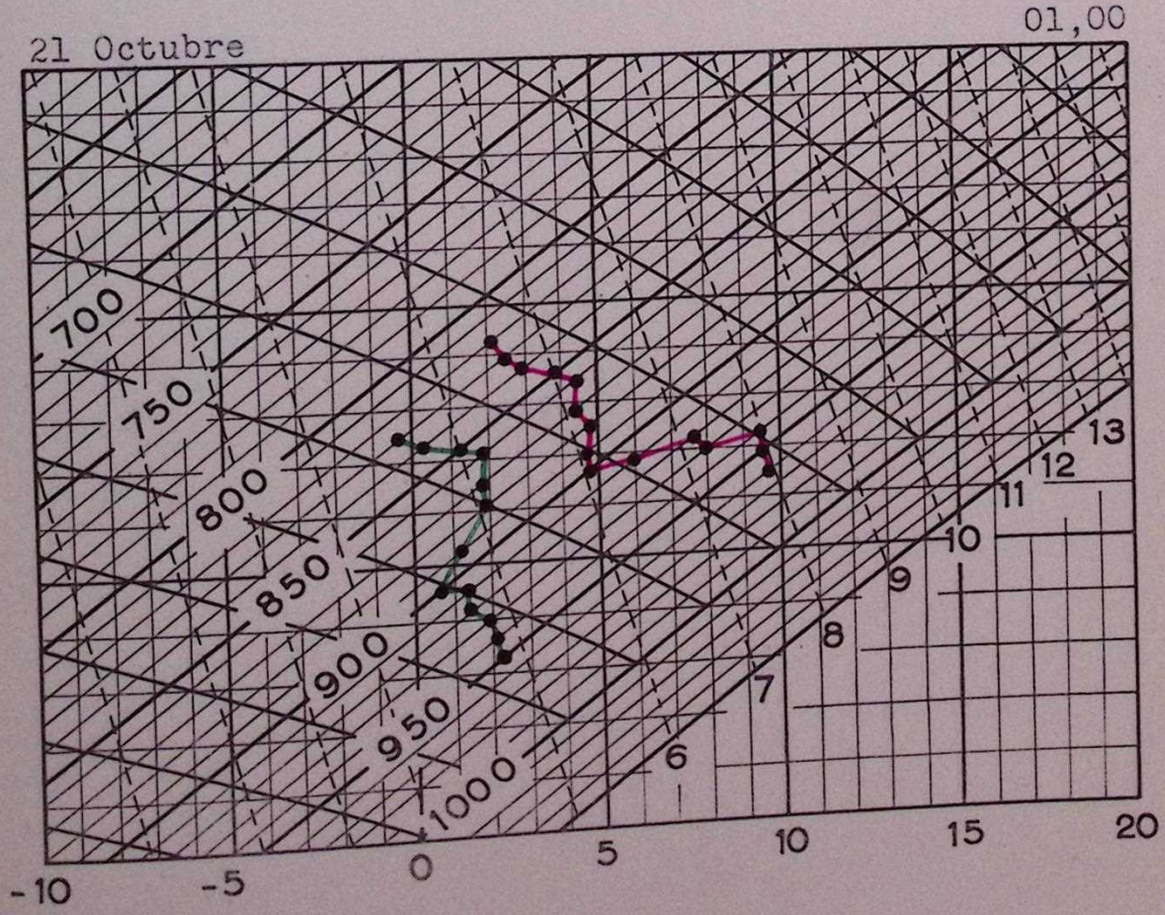
20 Octubre

24,00



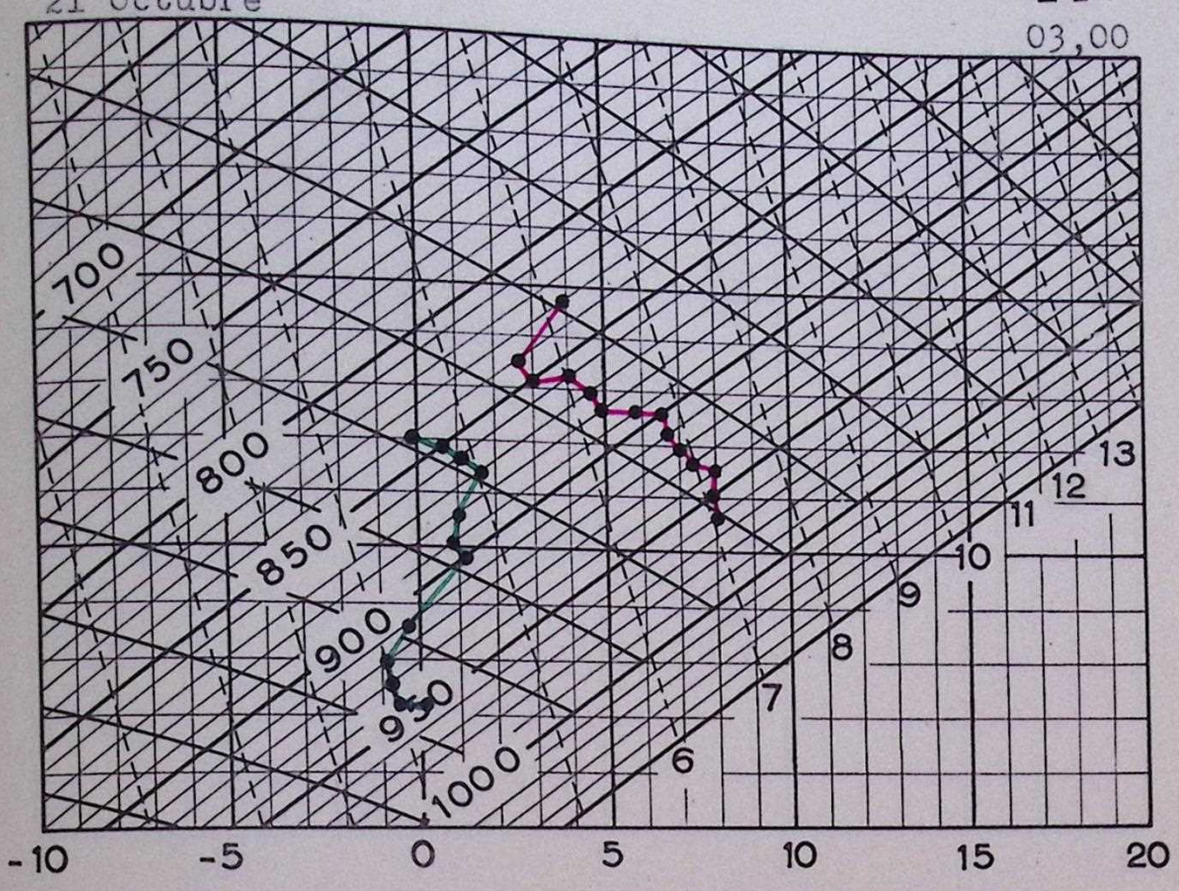
21 Octubre

01,00



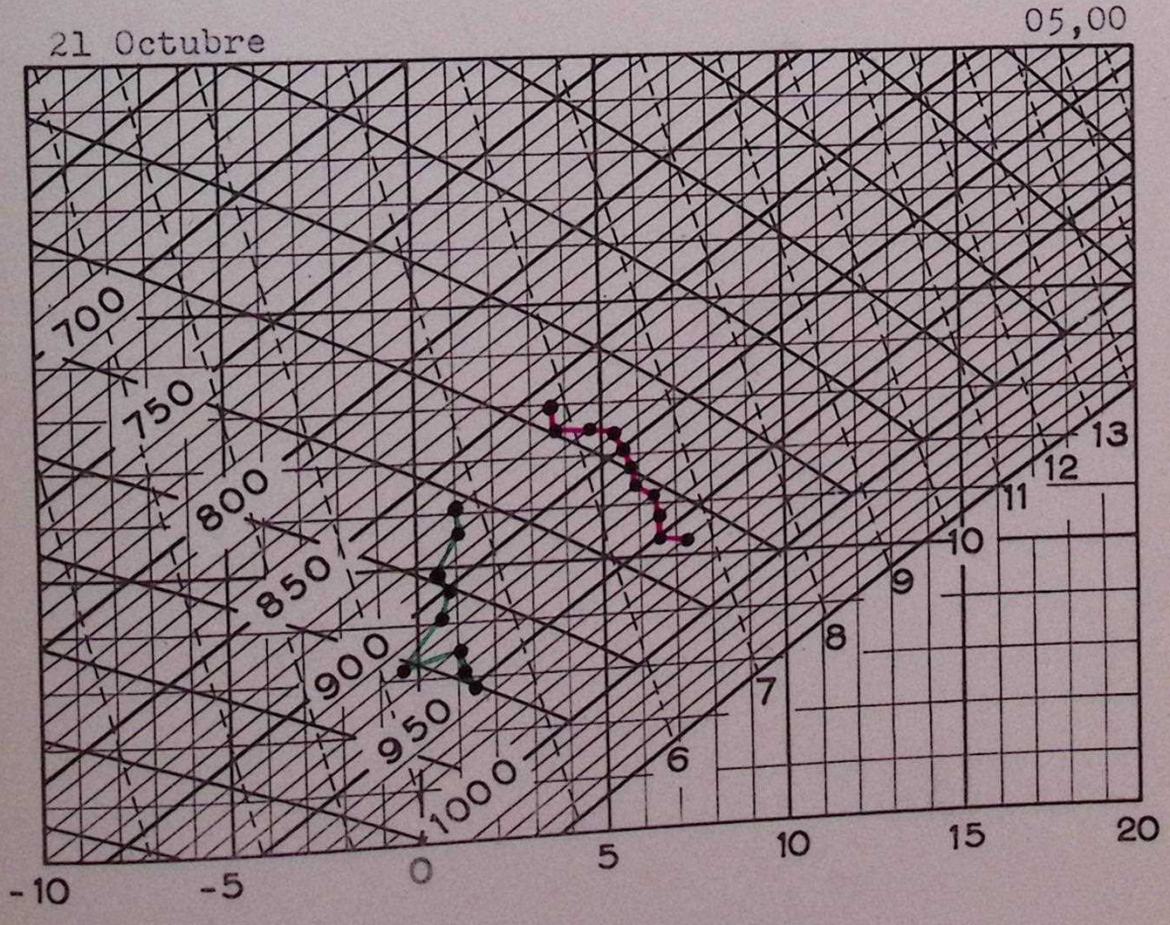
21 Octubre

03,00

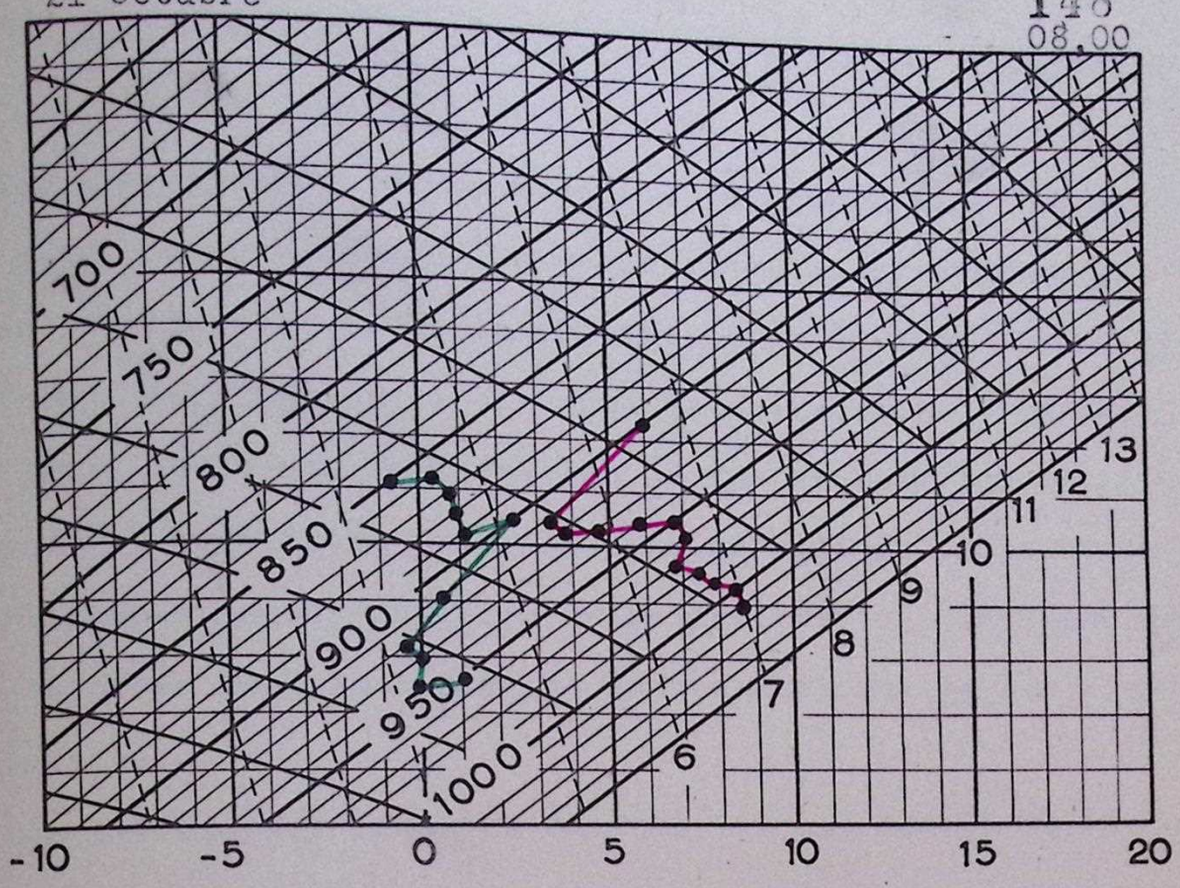


21 Octubre

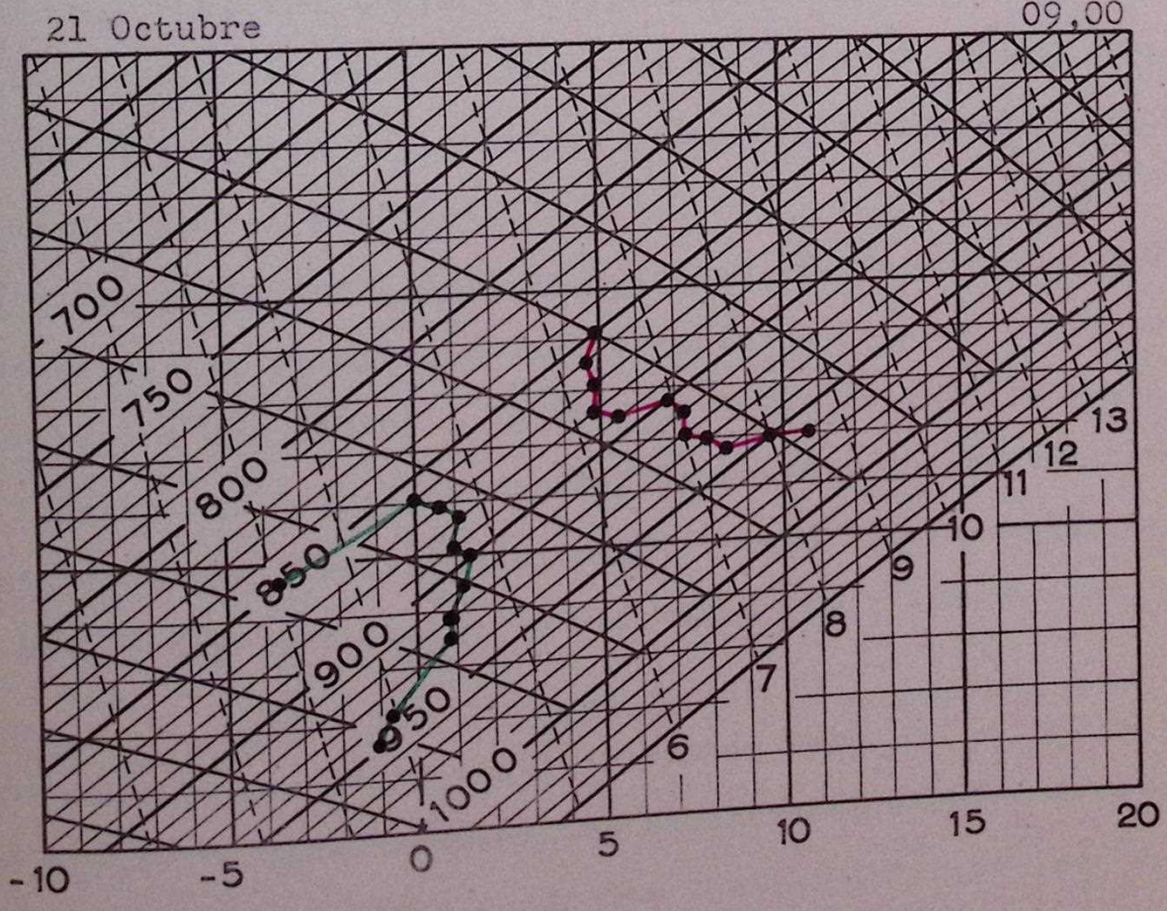
05,00



21 Octubre 08,00



21 Octubre 09,00



6.8.-Transporte de materia por turbulencia atmosférica.

Turbulencia.-Una teoría adecuada del movimiento turbulento, debe estar de acuerdo con las variaciones observadas en el viento con la altura, cerca de la superficie donde esta última ejerce una fuerza de fricción al aire que se mueve sobre ella; debe también tomar en cuenta la variación de temperatura con la altura cerca de la superficie y la difusión de materia en la atmósfera.

El efecto de los movimientos moleculares es demasiado pequeño para tener importancia sobre las variaciones de los elementos ya anotados.

Los principales intentos de formular una teoría se han hecho sobre la base que el movimiento en torbellino en la atmósfera es completamente análogo al movimiento molecular de los gases, existiendo una diferencia sólo de escala.

Así la transferencia de momentum, calor y materia en el movimiento en torbellino atmosférico, se supone similar al transporte de estas cantidades en el movimiento molecular de un gas. Los desarrollos que siguen son análogos a los de la viscosidad molecular, conducción del calor, etc.

Transferencia turbulenta de Momentum.-El retardo que sufre el escurrimiento de aire en las cercanías a la superficie terrestre, se supone sea debida a un tipo de fricción interna conocida como "viscosidad torbellino". Reynolds, postuló que el sistema de fuerzas de torbellino causadas por fricción interna, es un resultado de las desviaciones de la velocidad con respecto a su valor medio.

Si tomamos un eje de las X orientado según la velocidad media de un viento "u", las desviaciones encontradas u', v' y w' tienen la propiedad de presentar cuadrados iguales ($u'^2 :: v'^2 :: w'^2$). Esto significa que hay una igual repartición de la energía en la tres direcciones, en otras palabras, no hay dirección preferencial.

Tal vez para las condiciones que tenemos cerca de la superficie terrestre fuera más apropiado un sistema en que existiera preferencia para las componentes transversales frente a la vertical.

La fuerza de roce que existe entre dos láminas adyacentes que se mueven con velocidades diferentes, se supone es el resultado de la transferencia de momentum entre ellas. Si una masa de aire perteneciente a la corriente lenta penetra a la corriente más rápida conservando su momentum inicial durante el proceso, el resultado es una retardación de la corriente más rápida.

Consideremos un aire fluyendo en el sentido del eje de las X con una velocidad media u, sean u' y w' las desviaciones instantáneas de las velocidades respecto de u en el sentido de los ejes X y Z respectivamente. El producto de las diferenciales dx dy representa un elemento de área horizontal. Si w' es la velocidad media instantánea sobre un área dxdy, entonces la masa de aire que fluye hacia arriba en la unidad de tiempo es:

$$w' \rho \, dx \, dy$$

la cantidad de momentum según el eje de las X, dI_x que se mueve hacia arriba a través del área dxdy en la unidad de tiempo es:

$$dI_x = \rho w' (u + u') \, dx \, dy$$

La cantidad de momentum según el eje X que se mueve hacia arriba en la unidad de tiempo a través del área S vale:

$$I_x = \iint \rho w' (u+u') \, dx \, dy = \iint \rho w' u \, dx \, dy + \iint \rho w' u' \, dx \, dy$$

Como no existe transferencia neta de masa a través del área S se deduce:

$$I_x = \iint \rho w' u' \, dx \, dy$$

Consideremos ahora un torbellino que comienza a un nivel z_o con una componente media de velocidad según X, u_{zo} apropiada para ese nivel, y que asciende hasta un nivel z manteniendo su componente de velocidad según el eje X; la velocidad media del contorno en el nivel z sea u_z, de este modo la desviación instantánea

de velocidad u' de este movimiento en torbellino con respecto a la velocidad media de ese nivel es: $(u_{z_o} - u_z)$

La desviación u' quedará dada con suficiente exactitud por la expresión:

$$u' = \frac{\partial u}{\partial z}(z_o - z) = -\frac{\partial u}{\partial z}(z - z_o)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$I_x = -\iint \rho w' \frac{\partial u}{\partial z}(z - z_o)\,dx\,dy = -\frac{\partial u}{\partial z}\iint w'\rho(z - z_o)\,dx\,dy$$

La cantidad $\overline{w'(z-z_0)}$ media se conoce como coeficiente de difusividad en torbellino y se denota por la letra K. Las unidades de K en el sistema CGS son $cm^2 seg^{-1}$ que corresponden a las dimensiones del coeficiente de conductividad térmica y del coeficiente de viscosidad cinemática para procesos moleculares.

El coeficiente K caracteriza el movimiento de torbellino de una gran área durante un período largo de tiempo, no es característica puntual ni instantánea. Las dimensiones lineales del área deben ser por lo menos 10 Km, y el intervalo de tiempo por lo menos 5 minutos.

La transferencia en torbellino del momentum en el sentido de X hacia arriba a través del área unitaria, suponiendo valores medios de K y ρ será:

$$I_x = -K\rho \frac{\partial u}{\partial z}$$

Consideremos ahora un disco de sección transversal unitaria y espesor dz; la cantidad de momentum según X entrando por el fondo es I_x y la cantidad que abandona el disco por la parte superior es $I_x + \frac{\partial I_x}{\partial z} dz$

La ganancia neta de de momentum según X en el disco es entonces: $-\frac{\partial I_x}{\partial z} dz$;o usando la ecuación anterior: $\frac{\partial}{\partial z}\left(K\rho \frac{\partial u}{\partial z}\right)dz$

Las unidades de esta expresión son $gr\ cm^{-1}\ seg^{-2}$ lo que podemos escribir como $gr.cm.seg^{-2}/cm^2$, expresión de una fuerza por unidad de área o un esfuerzo de cizalle ejercido por una corriente de aire sobre otra más lenta adyacente a ella.

Esta expresión nos dá así la magnitud de las fuerzas de fricción que actúan en la atmósfera y que alcanzan sus valores mayores cerca de la superficie terrestre.

Si consideramos la unidad de volumen, dz será igual a 1; y si suponemos a la atmósfera incompresible de modo que ρ sea constante, la fuerza de fricción por unidad de masa se obtendrá dividiendo por ρ con lo que tenemos para la expresión de la fuerza de roce por unidad de masa:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(K\rho\frac{\partial u}{\partial z}\right) \quad \therefore \quad \frac{\partial}{\partial z}\left(K\frac{\partial u}{\partial z}\right)$$

Cuando la velocidad media de la corriente de aire tiene componentes u y v según los ejes de la X e Y, y cuando K es constante con la altura, las componentes según X e Y de las fuerzas de fricción son:

$$K\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad ; \quad K\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$$

Es de notar que dos suposiciones se han hecho en esta deducción, en particular, se ha supuesto que un torbellino conserva su momentum al desplazarse de un nivel a otro; como los torbellinos se mueven a través de un campo de presión variable, ascendiendo o descendiendo, se hace difícil ver como puede cumplirse esta condición. Sin embargo la expresión encontrada da resultados con buena aproximación.

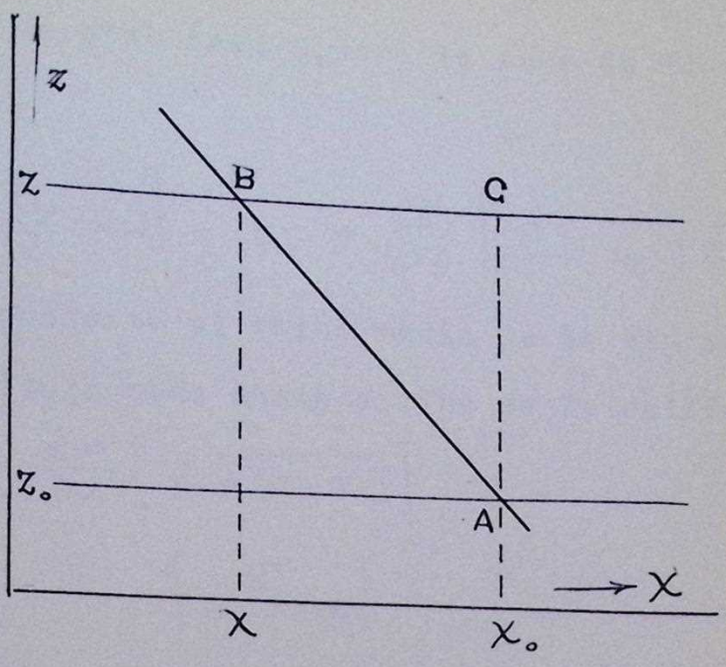
Transferencia turbulenta de materia.-La ecuación para la transferencia de materia en el sentido vertical por torbellino puede ser ahora obtenida.

Consideremos cualquier entidad en la atmósfera cuya masa asociada con la unidad de masa de aire no varíe con el movimiento vertical. Esta entidad puede ser polvo atmosférico, dióxido de carbono, vapor de agua no saturado, etc. Denotemos por χ la masa de la entidad asociada a la masa (unidad de masa) de aire, en el caso especial del vapor de agua sería la razón de mezcla.

Sea AB la curva que dá la variación de χ con la altura.

$$\chi_o = \chi - \frac{\partial \chi}{\partial z}(z - z_o)$$

Si un torbellino de masa m, asciende desde el punto A, a un nivel z conservando su valor inicial χ_o, la cantidad de entidad que pasa por una superficie horizontal a un nivel z, es igual a $m\chi_o$.



$$m\left[\chi - \frac{\partial \chi}{\partial z}(z - z_o)\right]$$

Tomando en cuenta todos los torbellinos ascendentes, la masa total de entidad que pasa con ellos a través de un área unitaria en la unidad de tiempo es:

$$\sum m\left[\chi - \frac{\partial \chi}{\partial z}(z - z_o)\right] = \sum m\chi - \sum m \frac{\partial \chi}{\partial z}(z - z_o)$$

Análogamente, si denotamos por m', la masa de cada torbellino descendente, la entidad total transportada hacia abajo por la unidad de área en la unidad de tiempo será para todos los torbellinos descendentes:

$$\sum m'\chi - \sum m' \frac{\partial \chi}{\partial z}(z - z'_o)$$

El flujo neto de la entidad será:

$$\chi\left(\sum m - \sum m'\right) - \frac{\partial \chi}{\partial z}\left[\sum m(z - z_o) - \sum m'(z - z'_o)\right]$$

Puesto que:

$$\sum m = \sum m'$$

la expresión queda:

$$-\frac{\partial \chi}{\partial z}\left[\sum m(z - z_o) - \sum m'(z - z'_o)\right]$$

La masa de aire m, que pasa hacia arriba en la unidad de tiempo a través de una pequeña área S_1 es $\rho w'_1 S_1$. La masa m' que desciende en la unidad de tiempo a través de un área S_2 es $-\rho w'_2 S_2$. Luego:

$$-\frac{\partial \chi}{\partial z}\left[\sum \rho w'_1 S_1 (z - z_o) + \sum \rho w'_2 S_2 (z - z'_o)\right]$$

El flujo neto sobre un gran área S, será la suma de todos estos elementos.

$$-\frac{\partial \chi}{\partial z}\left[\sum_S \rho w'(z-z_o)\right] \quad ; \quad -\frac{\partial \chi}{\partial z}\left[\rho S \overline{w'(z-z_o)}\right]$$

El término $\overline{w'(z-z_o)}$ representa el valor medio de la expresión para toda el área S. El flujo neto hacia arriba de la entidad por unidad de área es: $-\frac{\partial \chi}{\partial z}\left[\rho \overline{w'(z-z_o)}\right]$

$$-K\rho\frac{\partial \chi}{\partial z} \qquad \left[\frac{gr}{cm^2\ seg}\right]$$

Vale la pena recordar que para llegar a esta ecuación se han hecho las suposiciones siguientes: se ha considerado la densidad constante; se ha supuesto que el aire de un torbellino es una muestra representativa de su medio, al comenzar a ascender o descender, y se ha considerado que de $\frac{\partial \chi}{\partial z}$ constante a lo largo de la altura de mezcla.

Evaluación del coeficiente de difusividad.-La variación diaria de la temperatura en la superficie terrestre puede expresarse como una función armónica:

$$T = T_o + B\cos\frac{2\pi}{D}t$$

En donde T es la temperatura media del día.

B es la amplitud de variación, y

D es un período de 24 horas.

El origen de los tiempos se toma para el máximo de temperatura. Cuando estas condiciones se cumplen, la solución de la ecuación diferencial de transferencia turbulenta de calor:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

acepta como solución:

$$T = T_o + \alpha z + Be^{-\lambda z}\cos\left(\frac{2\pi}{D}t - \lambda z\right)$$

donde:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\pi}{DK}}$$

Se vé en la ecuación anterior, que la amplitud de la variación de la temperatura decrece exponencialmente con la altura,

y que el máximo se va retardando con respecto al máximo superficial, como lo muestra en el término angular λz. La razón de amplitudes a dos alturas cualquiera z_1 y z_2 es:

$$e^{-\lambda(z_1 - z_2)}$$

Si la amplitud de la variación diurna a la altura z_1 es B_1 y la amplitud a la altura z_2 es B_2, entonces:

$$e^{-\lambda(z_1 - z_2)} = \frac{B_1}{B_2}$$

El valor de K puede ser determinado por medio de esta ecuación y la que dá el valor de λ.

La expresión que nos dá la función sinusoidal de variación de temperatura diaria, puede calcularse aplicando el teorema de Fourier. El Teorema establece que si T es una función de Θ, que es finita y tiene un número limitado de máximos y mínimos y de discontinuidades dentro del rango $0 < \Theta < 2\pi$, entonces la función puede ser expresada, excepto en los puntos donde hay discontinuidad, por la serie:

$$T = T_o + A_1 \cos\Theta + A_2 \cos 2\Theta + \cdots$$
$$+ B_1 \operatorname{sen}\Theta + B_2 \operatorname{sen} 2\Theta + \cdots$$

donde:

$$\Theta = \frac{\pi}{12} t$$

Las constantes son evaluadas por las fórmulas:

$$T_o = \frac{1}{2\pi}\int_o^{2\pi} T\, d\Theta \qquad A_i = \frac{1}{\pi}\int_o^{2\pi} T \cos i\Theta\, d\Theta \qquad B_i = \frac{1}{\pi}\int_o^{2\pi} T \operatorname{sen} i\Theta\, d\Theta$$

$$T_o = \frac{\Delta\Theta}{2\pi}\sum T \qquad A_i = \frac{\Delta\Theta}{\pi}\sum' T\cos i\Theta \qquad B_i = \frac{\Delta\Theta}{\pi}\sum T \operatorname{sen} i\Theta$$

Si la serie es evaluada sólo por un número igual, m, de términos senos y cosenos, se obtiene la solución de los mínimos cuadrados para la curva periódica con $(2m + 1)$ constantes. En el problema que discutimos la ecuación buscada tiene tres constantes pues:

$$T = T_o + a \cos\left(\frac{\pi}{12} t + \phi\right)$$
$$T = T_o + a \cos\phi \cos\frac{\pi}{12} t + a \operatorname{sen}\phi \operatorname{sen}\frac{\pi}{12} t$$
$$T = A_o + A_1 \cos\frac{\pi}{12} t + B_1 \operatorname{sen}\frac{\pi}{12} t$$

donde:

$A_1 :: a \cos\phi$

$B_1 :: a \operatorname{sen}\phi$

$T_0 :: A_0$.

Si t :: 0 a las 24 horas:

$$A_0 = \frac{1}{24}\sum_{1}^{24} T \qquad A_1 = \frac{1}{12}\sum_{1}^{24} T\cos\frac{\pi}{12}t \qquad B_1 = \frac{1}{12}\sum_{1}^{24} T\operatorname{sen}\frac{\pi}{12}t$$

Ni las observaciones de Septiembre ni las de Octubre permitieron hacer un cálculo,debido a que los valores obtenidos no presentaban la forma esperada de sinusoide,debemos hacer notar que con un máximo de tres días a lo largo de un mes,es peregrino tener una buena representación mensual.Por otra parte, tres de los días de radiosondaje coincidieron con la llegada de perturbaciones a la zona.

El método expuesto precisa de radiosondajes bastante continuados,y aún en el futuro se vé difícil su realización.

7.-FUENTES DE CONTAMINACION DE SANTIAGO.
(intento de evaluación y ubicación).

En un intento de evaluar las fuentes de contaminación del Gran Santiago,haremos un cálculo del consumo de combustibles y dentro de lo posible observaciones acerca de otros puntos.

Las fuentes de contaminación,para mayor claridad podemos dividirlas en:

1º.-Combustibles quemados en las industrias.

2º.-Combustibles quemados en vehículos.

3º.-Combustibles quemados en calefacción.

4º.-Basuras incineradas.

5º.-Evaporación de compuestos químicos.

7.1.-Industrias.

La primera fuente ofrece una subdivisión interesante para el punto de vista nuestro:combustibles quemados como fuente de energía y como parte del proceso.En el primer caso los gases productos de la combustión escapan siempre a la atmósfera;en el segundo.pueden escapar parcialmente,o bien no escapar al ambiente.Un ejemplo típico de esta última situación sería la de una fábrica de gas de alumbrado;en ella algunos gases productos de la combustión son retenidos y aprovechados.

Sin embargo esta diferencia es imposible de llevarse a cifras y prescindiremos de ella,suponiendo que todo el combustible usado en la industria produce gases que de una manera u otra van a dar a la atmósfera.

En cuanto a las combustiones en general,existe el problema de su dosificación;en las máquinas de combustión externa la composición de los gases dependerá fundamentalmente del tipo de ho-

gar y quemador usado (tiraje y aire necesario para la combustión), como se puede comprender facilmente resulta imposible analizar cada tipo de caldera y nuestro análisis nos permitirá escasamente hacer comparaciones entre diversos puntos de las zonas estudiadas.La misma dificultad se nos presenta en las máquinas de combustión interna,en este caso con los carburadores y equipos de inyección.

Resumiendo,al ser imposible analizar el rendimiento de las combustiones,afectado por diseños del equipo mismo,como por el estado de sus instalaciones,nos reduciremos a comparar zonas de producción de contaminantes suponiendo un rendimiento común a todos los procesos.

Combustiones industriales.-Con el fin de tener una idea cuantitativa de los contaminantes producidos por la industria aquí en Santiago,calcularemos las cantidades de combustible usado por establecimientos en toda la ciudad y sus alrededores. Para ello usaremos la información proporcionada por el Censo Industrial de 1957,ya que el efectuado en el año recién pasado no se encuentra aún disponible.

En el problema que estamos tratando es necesario ubicar las fuentes dentro del plano de Santiago,para ello se podría pensar colocar cada industria en su ubicación con el consumo correspondiente,sin embargo,además de resultar de este procedimiento un cuadro complicadísimo y engorroso,es imposible de llevar a cabo ya que el Servicio Nacional de Estadística,nuestra única fuente de información,exige que se conserve el secreto estadístico,no proporcionando de ningún modo la identificación de industrias. De esta forma para cumplir con nuestra fuente informante y obtener un resultado más rápido de interpretar,hicimos una agrupación por distritos,la que nos llevó al cuadro que acompaña a este trabajo.(La ubicación de los distritos aparece en el plano Nº 2).

Sobre estos datos obtenidos sería conveniente hacer resaltar ciertos puntos,para que no sean tomados como algo representativo y seguro.

Lo primero que debilita la veracidad de los datos es el hecho que sean los mismos industriales quienes los dan,sin que exista una comprobación metódica de parte de la Oficina de Estadística;esto resulta más difícil de realizar en las industrias pequeñas.

El formulario de la Oficina de Estadística en sus instrucciones a los industriales,indica que en la lista de combustibles usados deben incluirse todo tipo de combustibles adquiridos;esto, conduce a las siguientes conclusíones:existen para ciertos combustibles otros usos diferentes de su quemado,por ejemplo como solventes.Así,parafina que se adquiere con este fin,aparecerá como parafina quemada en nuestro cuadro,lo que significa un error en cuanto a los gases incorporados a la atmósfera se refiere.Además,industrias que usen como combustibles desechos o subproductos del proceso mismo,no presentarán en su lista estos items dandonos un error al no considerar nosotros los gases de estas combustiones.

Una cifra que debe ser tomada con mucha cautela,es la que indica los consumos de bencina,ya que en ella va incluída la que se usa como transporte.Como se comprenderá existen muchas industrias en que el único consumo de combustible lo presenta el transporte.En general parece más justo considerar el consumo de bencina como totalmente gastado en transporte;como este consumo no tiene porqué efectuarse en el distrito de la industria,no conviene ser tomada en cuenta esta parte y consideraremos este consumo en la parte correspondiente al tráfico de vehículos como fuente de contaminación.

CONSUMO DE COMBUSTIBLES POR INDUSTRIAS : 1957

Ubicación	Carbón Piedra ton	Carboncillo ton	Coke ton	Fuel ton	Diesel ton	Bencina lts	Parafina lts	Leña qq	Gas m³
1101	3561	-	15	776	91	84129	-	843	4900
1102	75	-	9	587	67	364101	12300	475	1100
1103	-	-	-	104	60	142495	18000	4296	49600
1104	-	97	4	2	-	34458	28500	12000	23196
1105	-	-	-	20	-	41330	-	-	-
1106	-	-	16	-	3	24094	-	71	500
1107	2	26	408	646	87	81056	1200	1020	586102
1108	1625	-	-	-	-	33402	-	2925	-
1109	952	-	48	298	658	56353	2000	120	-
1110	213	47	604	191	1176	180355	901	2243	-
1111	125	-	39	746	91	108850	30	6677	15532
1112	318	-	9	-	-	137638	-	3650	-
1113	331	-	12	6	286	83151	-	12018	-
1114	30	24	8448	2495	927	621401	-	10634	8138
1115	-	-	-	-	-	3500	-	1070	-
1116	478	318	49	9695	31	205107	-	280	-
1117	3	60	439	1407	943	241386	-	10116	-
1118	32	-	190	438	105	70070	-	5378	-
1119	-	72	69	2	116	54083	4800	2780	3620
1120	35	-	60	2	50002	53969	-	-	13725
1121	13	60	6	-	30	21760	-	1210	-
1122	1	81	-	-	-	90360	-	30406	-
1123	165	-	40	6	252	48092	8460	451	-
1124	-	-	10	219	-	60145	400	1767	-
1125	25	-	-	-	-	24851	-	-	-
1126	1	-	191	-	-	1550	-	1242	4400
1127	28	-	-	353	1	35241	-	1242	4400
1128	62	-	1	3	33	93543	1200	1019	71544
1129	84	21	66	20	6	119933	-	1246	11142
1130	112	362	61	190	208	259941	-	2102	1472
1131	391	1182	88	443	125	133323	1800	5587	-
1132	-	-	8	-	-	27576	-	61	-
1133	996	-	130	9208	2286	504693	4600	20637	8597648
1134	132	-	11	2	-	64644	-	65141	2286
1135	36	50	172	-	14	50841	-	1311	3925
1136	6	281	-	36	16	56163	300	1640	7023
1137	-	-	-	18	-	15462	-	-	-
1138	20	-	16	86	4	67600	-	5897	11950
1139	12	-	11	15	23	19932	-	691	2116
1140	-	-	60	10	470	220881	500	109	171405
1141	-	-	-	5	36	47496	338	-	-
1142	-	-	4721	4	6039	19251	-	1558	-
1143	634	-	28	3	628	91410	-	738	-
1144	38	-	19	35285	256	128000	-	454	1600
1145	-	-	-	264	12	14435	-	10	4613
1146	27	919	16	1311	263	103995	-	10334	133415
1147	-	73	-	-	-	32406	-	4319	-
1148	-	6451	55	37	1	26150	-	1080	-
1149	-	-	7	88	-	21234	-	2626	-
1150	10	-	10	374	500	71562	-	-	-
1151	-	-	-	-	-	1837	-	-	-
1152	-	16	-	642	507	40400	-	8681	-

Comuna : CONCHALI.

1201	20	60	36	100	9	53218	-	23953	-
1202	10	-	75	1584	10	35423	-	2588	-
1203	54	-	43	-	-	-	-	10498	-
1204	-	-	3	-	-	-	-	-	-
1205	44	-	9	54	-	63739	-	13044	-
1200	1	-	-	154	52	7163	-	-	-

Comuna :PROVIDENCIA.

1301	4	27	-	18	190	48450	-	1538	3547
1302	-	88	60	-	62	7000	-	-	3040
1303	347	5209	198	-	222	65550	-	-	-
1300	-	-	-	-	282	30000	14720	-	-

Comuna : ÑUÑOA.

1401	67	139	130	199	230	86841	-	6736	-
1402	2195	-	-	31	58	49900	-	-	-
1403	-	30	15	-	34	35404	-	9534	-
1404	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1405	44	-	-	52	-	19548	-	69903	-
1406	116	-	3	1	272	60672	-	374	960
1407	335	446	505	4090	2749	610213	12242	2634	-
1408	14	-	28	140	25	669500	-	-	-
1400	410	-	-	2	-	25033	-	-	7514

Comuna: SAN MIGUEL.

1501	100	-	48	120	173	35494	3000	500	-
1502	295	109	25	325	102	422037	-	1409	-
1503	686	-	866	4572	1278	467216	2900	37989	-
1504	2182	46	2307	10254	1305	767708	22140	18037	-
1500	2402	-	-	501	9	84669	-	500	-

Comuna: MAIPU.

1601	75	-	5	1085	73	187399	-	1131	-
1602	69	-	-	-	267	161025	-	-	-
1603	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1604	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1605	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1606	605	-	892	39	1995	228399	-	-	-
1607	-	-	60	35	15	489304	-	-	-
1600	-	-	-	32	67	62986	-	-	-

Comuna : QUINTA NORMAL.

1701	129	6883	258	952	743	90494	-	1585	-
1702	7721	60092	73	446	171	111200	-	2953	-
1703	24	171	3385	168	17	54904	-	8029	-
1704	62	-	7	15	8	11906	197	-	-
1705	233	2028	56	1723	63	39817	-	15496	-
1700	387	223	-	-	154	11130	-	10846	-

Comuna : RENCA.

2101	1312	1233	14	2850	81	214819	-	2014	-
2102	-	7	-	-	30	4555	-	3661	-
2103	41	-	-	86	-	15355	-	1207	-

Comuna : QUILICURA.

2201	167	-	2	-	20	7000	-	2100	-

Comuna : COLINA.

2400	-	-	-	-	-	-	-	240	-

Comuna : LAMPA.

2500	-	-	-	-	-	15960	-	2000	-

Comuna : BARRANCAS.

2601	15	6	-	-	-	3200	-	5717	-
2602	-	-	-	-	96	9000	-	4604	-
2600	27	-	20	-	1054	54117	-	108	-

Comuna : CISTERNA.

2701	1042	-	-	175	39	8162	-	3793	-
2702	12	-	10	34	4089	26558	-	5168	-
2703	24	1382	38	128	46	35295	-	1302	-
2700	-	-	-	-	54	69925	-	4304	-

Comuna : PUENTE ALTO.

3101	-	907	-	-	92	5600	-	1200	-
3102	-	-	60	-	-	13602	-	-	-
3103	-	-	-	518	-	25204	-	-	-
3100	-	-	-	-	18	152560	-	-	-

Comuna : SAN JOSE DE MAIPO.

3201	-	-	-	-	-	-	-	776	-

Comuna : CURACAVI.

3301	-	-	-	-	-	6000	-	-	-

Comuna : LAS CONDES.

3401	-	30	-	-	8	7500	-	-	-
3402	-	-	-	-	-	42806	-	-	-
3400	-	-	-	-	47	-	-	-	-

Comuna : LA FLORIDA.

3501	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3502	-	75	-	5	4	21318	-	4322	-

Comuna : PIRQUE.

3601	-	-	-	-	-	7200	-	7200	-

Comuna :

3701	-	-	6	689	225	19274	-	-	-

Comuna : SAN BERNARDO.

7101	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7102	269	-	-	-	-	8400	-	650	-
7103	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7104	-	-	6	569	57	31000	-	12	-
7105	274	-	309	11	6	-	-	8078	-
7100	1275	-	-	46	-	15615	-	32058	-

*** En la cifra indicadora de las comunas las dos últimas cifras indican el Distrito. Cuando el último y penúltimo lugar está ocupado por ceros los valores corresponden a D consumos cuya ubicación no está bien determinada.

7.2.-Transporte.

Los vehículos con sus motores de combustión interna, son fuente importante de contaminación. En los escapes de ellos aparecen contaminantes de las más variadas especies.

El análisis químico de gases de escapes diversos se presenta en la tabla XXII.

TABLA XXII.

COMPOSICIONES ESCAPES DE AUTOS.

Concentraciones en ppm.

Componente	Ralentí	Acelerando	Crucero	Desacelerando
NO_2	20±10	1.000±100	310±30	430±50
CO	20.000±1.000	20.000±1.000	8.800±400	18.000±1.000
Metano	3.400±300	5.100±500	430 ?	6.100±600
Etileno	400±50	500±50	400±50	800±100
Acetileno	330±50	330±50	280±40	620±100
1-olefinas (calculadas como propileno excluyendo el etileno)	75±25	40±20	75±25	850±100
2-sustituto-1-olefinas (calculadas como isobutileno)	40±20	10±10	10±10	300±50
2-olefinas (calculadas como trans 2-buteno)	10±10	10±10	10±10	800±100
Total de HC. (calculados como butano excluyendo metano, etileno, acetileno)	800±50	470±30	1.030±50	17.000±1.000
CO_2	64.000±3.000	59.000±3.000	64.000±3.000	33.000±1.500
Formaldehido	nada	nada	nada	nada
Acido fórmico	nada	nada	nada	nada
Otros comp. carbonylos	nada	nada	nada	nada

Al analizar el flujo de escape en función del tiempo, se ob-

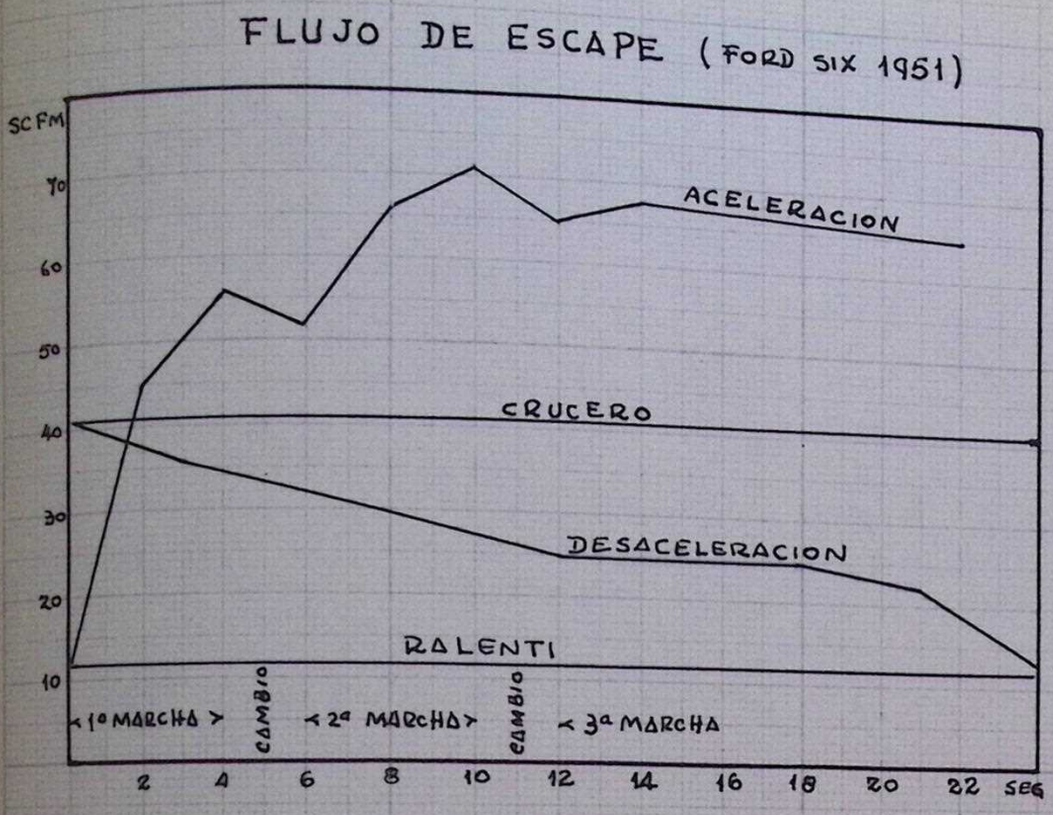


Figura 28.

taminante determinado. La determinación [illegible] misión de los vehículos presenta mucha dificultad y ha sido objeto de bastante investigación. Se hace necesario definir tres parámetros muy esquivos: conducción promedio, condiciones de motor promedio y vehículo promedio.

En nuestro país este aspecto se vé agudizado por la diversidad de modelos.

El cálculo de los escapes requiere conocer las concentraciones medias en cada ciclo. Este dato lo proporciona la tabla anteriormente anotada. Sean:

v_i : escape medio de gas durante el ralentí en pies cúbicos standard por minuto. (scfm)

v_a : escape medio de gas durante la aceleración (scfm).

v_c : escape medio de gas durante el crucero (scfm).

v_d : escape medio de gas durante la desaceleración (scfm).

Los valores de estos parámetros para un Ford 1951 son:

v_i : 11,5 scfm.

Al analizar el flujo de escape en función del tiempo, se obtiene un gráfico como el de la fig.28 .

Para realizar un cálculo en la ciudad de Santiago, sería necesario disponer de datos referentes a la distribución del tráfico en la ciudad; esta información no existe y por ello nos limitaremos a indicar los consumos de gasolina y petróleo Diesel en los últimos años según cifras proporcionadas por la Empresa Nacional del Petróleo.

Año	1955	1956	1957	1958	1959
Diesel (m^3)	75179	83122	79969	90829	97912
Gasolina (m^3)	230029	222300	238876	254181	269323

A continuación esbozamos el procedimiento de cálculo a seguir para obtener las toneladas producidas en un día de un contaminante determinado. La determinación de las velocidades de emisión de los vehículos presenta mucha dificultad y ha sido objeto de bastante investigación. Se hace necesario definir tres parámetros muy esquivos: conducción promedio, condiciones de motor promedio y vehículo promedio.

En nuestro país este aspecto se vé agudizado por la diversidad de modelos.

El cálculo de los escapes requiere conocer las concentraciones medias en cada ciclo. Este dato lo proporciona la tabla anteriormente anotada. Sean:

v_i : escape medio de gas durante el ralentí en pies cúbicos standard por minuto. (scfm)

v_a : escape medio de gas durante la aceleración (scfm).

v_c : escape medio de gas durante el crucero (scfm).

v_d : escape medio de gas durante la desaceleración (scfm).

Los valores de estos parámetros para un Ford 1951 son:

v_i : 11,5 scfm.

v_a : 59,3 scfm.

v_c : 40,4 scfm.

v_d : 27,9 scfm.

Además

t_i : porcentaje medio de tiempo en ralentí.

t_a : porcentaje medio de tiempo en aceleración.

t_c : porcentaje medio de tiempo en crucero.

t_d : porcentaje medio de tiempo en desaceleración.

Para estos parámetros se dan los siguientes valores:

t_i : 18%

t_a : 18%

t_c : 46%

t_d : 18%

Definiremos las siguientes razones:

$$\frac{v_i}{v_i} \times \frac{t_i}{t_i} :: r_i \qquad \frac{v_a}{v_i} \times \frac{t_a}{t_i} :: r_a$$

$$\frac{v_c}{v_i} \times \frac{t_c}{t_i} :: r_c \qquad \frac{v_d}{v_i} \times \frac{t_d}{t_i} :: r_d$$

Deceste modo la concentración media de un contaminante en particular será:

$$\frac{r_i c_i + r_a c_a + r_c c_c + r_d c_d}{r_i + r_a + r_c + r_d} :: C$$

en donde:

c_i : concentración media en ppm de volumen standard durante el ralentí.

c_a : concentración media en ppm de volumen standard durante la aceleración.

c_c : concentración media en ppm de volumen standard durante el crucero.

c_d : concentración media en ppm de volumen standard durante la desaceleración.

C ; concentración media en ppm.de volumen standard.

Las toneladas diarias del contaminente estarán dadas por:

$$T :: \frac{CMVG}{379 \times 2.000}$$

T : toneladas/días de contaminantes.

M : peso molecular del contaminante.

V : volumen medio de gases de escape en scf/galón de combustible generado durante operación normal.

379 : volumen molar en pies cúbicos a 60°F y una atmósfera de presión.

G : volumen de gasolina en millones de galones por día.

7.3.-Calefacción e incineración.

Estas dos fuentes de contaminación presentan un vacío total de información y no es posible especular mucho sobre ella.

No existe en ningún organismo público información acerca del número y distribución de instalaciones de calefacción central e incineradores.

Para terminar con este punto haremos algunos alcances acerca de los métodos que pueden aplicarse en diversas instalaciones para mejorar el aire de la ciudad.

7.4.-Métodos de control.

Los métodos que se han seguido para modificar las emisiones nocivas,dependen basicamente de la finalidad del proceso.Analizaremos algunos que tienen importancia para la ciudad de Santiago.

Centrales térmicas.-La primera solución que parece practicable en este caso es el cambio de combustible.De todos,el gas na-

tural es el más adecuado desde cualquier punto de vista;las emisiones son insignificantes salvo los óxidos de nitrógeno y además la mantención es mucho más fácil.Se deben evitar en general petróleos de alto contenido de azufre,ya que es inevitable que éste llegue a la atmósfera.

Otra solución que merece una breve mención es la de tratar el combustible.Si todos los compuestos que forman cenizas y el azufre,fuesen removidos del combustible antes de ser quemados, su combustión sería tan perfecta como la del gas natural.Sin embargo todos los intentos han resultado anti económicos.

Las modificaciones en las calderas y alteraciones en los quemadores no producen ningún efecto sobre el contenido de ceniza,pero pueden controlar la formación de óxidos de nitrógeno y la velocidad de conversión del dióxido de azufre a trióxido.

No puede esperarse que modificación alguna de la caldera altere la cantidad total de azufre emitida,pero es posible disminuir la razón de cantidad de trióxido de azufre a la de dióxido. El trióxido es más indeseable por su poder corrosivo,a pesar de que el dióxido ataca a la vegetación.El equilibrio de la reacción se desplaza a altas temperaturas en el sentido del dióxido de azufre,y su formación está influenciada por catalizadores como Vanadio y Níquel y las razones de oxígeno existente.

Las temperaturas máximas en las cajas de fuego son del orden de 1.900° a 2.200° C.y dependen del precalentamiento del aire,por otra parte la fijación de nitrógeno crece notablemente sobre los 1.650° C.Modificaciones en la caldera es el único método de control adecuado para reducir la formación de óxidos de nitrógeno,y estas modificaciones persiguen bajar la temperatura y las concentraciones de los reactantes.

Las reducciones de la temperatura de la llama pueden conseguirse disminuyendo el precalentamiento del aire,o inyectando agua o vapor de agua a la caja de fuego.Sin embargo ambos me-

todos disminuyen el rendimiento de la instalación y son resistidos por los operadores.

Modificaciones de la caja de fuego y del quemador,parecen soluciones más prácticas.La posición de los quemadores,la atomización del combustible y la distribución del aire secundario, son los mecanismos usados.

La disminución del exceso de aire da origen a emisiones de monóxido de carbono,aldehidos e hidrocarburos,que son más perjudiciales que los óxidos de nitrógeno.Las reducciones más efectivas de óxidos de nitrógeno,se han obtenido realizando combinaciones en dos etapas,para ello se usan quemadores a los que se introduce el 95% del aire teórico,agregando el resto por orificios adyacentes a los quemadores.

El tratamiento de los escapes es el método más efectivo y para ello pueden usarse precipitadores electrostáticos que retienen las partículas visibles,filtros bolsas que presentan el inconveniente de una pérdida de carga excesiva,colectores centrífugos y ciclones que presentan pérdidas de carga de 1,5 y 3,0 pulgadas de agua respectivamente.

Para el dióxido de azufre,se puede hacer burbujear los gases en soluciones alcalinas,lo que no es una solución económica.Para los óxidos de nitrógeno se estudian dos soluciones:descomposición catalítica y adsorción.

Incineración.-La solución de este problema radica en el uso de los "incineradores múltiples" ;este tipo está compuesto de tres cámaras.En la primera llamada"cámara de ignición" se cargan los deshechos;la mayor parte del aire se hace llegar por encima del lecho de basura,este aire promueve una combustión de superficie y hace mínimo el arrastre de cenizas.La pirolisis destructiva es mantenida a un mínimo para prever la volatilización de los compuestos inorgánicos.

Si el material que alimenta al incinerador no es capaz de

mantener la combustión por si mismo,debe agregarse un quemador primario en este compartimento.

Los gases de la cámara de ignición pasan a la segunda cámara llamada "de mezcla",donde la expansión de los gases,junto con una velocidad adecuada,cambio de dirección,aire adicional y quemadores secundarios,consiguen una turbulencia y temperatura que consumen las materias orgánicas no quemadas en la primera cámara.

De esta cámara los gases pasan a través de una puerta inferior a la"cámara de combustión",ésta,está diseñada para completar el quemado de materiales gaseosos orgánicos y además tiene espacio suficiente para permitir que gran parte de la ceniza decante.

De la cámara de combustión los gases pasan a una chimenea de escape.

Los dispositivos usados pueden dividirse en aquellos que controlan aerosoles y los que controlan gases y vapores.Los primeros son:

1º.-Decantadores por gravedad.

2º.-Separadores centrífugos.

3º.-Lavadores.

4º.-Filtros bolsas.

5º.-Precipitadores eléctricos.

Los dispositivos para gases y vapores son:

1º.-De absorción.

2º.-De adsorción.

3º.-Catalíticos.

8.-CONCLUSIONES.

8.1.-Condiciones orográficas.

Como fué analizado en la parte pertinente,Santiago presenta una orografía muy apta para la mantención de los contaminantes. No cabe la menor duda que desde este punto de vista la conclusión es drástica:es sumamente difícil que los vientos arrastren los contaminantes fuera de la capital.

8.2.-Condiciones meteorológicas

Vientos.-Sólo en determinados meses del año (Septiembre,Noviembre y Diciembre),este agente será capaz de limpiar la atmósfera de la ciudad.En el resto del año no se puede esperar acción de esta índole.

Inversiones.-Existe sobre Santiago una inversión térmica casi constante que parece ser más fuerte en los meses de finales de Otoño.En el mes de Julio se observaron inversiones que duran más de 24 horas,es decir que no son rotas por el calentamiento diario de la corteza terrestre,esto permite suponer que se pueden mantener durante varios días.La altura de su base es del orden de 300 metros y su gradiente extraordinariamente positiva. En los meses de Septiembre y Octubre las inversiones se presentan con mucha persistencia,pero con gradientes menores,su base se encuentra a nivel del suelo,lo que hace suponer que ellas son de generación diaria.

No es aventurado suponer que en los meses de Junio y Julio se produzcan los casos más desfavorables,ya que en ellos la radiación solar incidente y por ende la inestabilidad,son bajas.

Además aún no se manifiestan las perturbaciones intensas.

Radiación solar ultravioleta.-El análisis de este factor condujo a : que son los meses de Mayo,Junio y Julio,los más favorables para la incidencia de este tipo de radiación.

Precipitaciones.-Practicamente no tienen importancia por su poca regularidad y constancia.

8.3.-Condiciones de emisión.

Industrias.-En general las comunas más industrializadas se encuentran al Sur y Surweste de la ciudad:San Miguel,Cerrillos, Maipú,Ñuñoa y Quinta Normal.

Transporte.-Aunque no exista data al respecto,es posible decir que la mayor concentración de emisiones por este item se ubica en el centro de la ciudad.

Incineración y calefacción.-Intuitivamente podemos decir que su distribución corresponde a la de los edificios departamentos y en consecuencia se encontrará de preferencia en el centro y barrios residenciales.Las calefacciones comienzan a funcionar más o menos en Mayo y terminan en Octubre.

Analizados todos los factores,los meses de Junio y Julio se presentan con características adecuadas para la alta contaminación por:

1º.-Vientos suaves.

2º.-Inversiones bajas y fuertes.

3º.-Radiación ultravioleta intensa.

4º.-Ausencia de precipitaciones.

5º.-Empiezan a funcionar calefacciones.

6º.-Quemazón de hojas.

Sin embargo,una conclusión más importante que ésta,es la falta de información que existe.

Para realizar un estudio consciente del problema,es necesario analizar factores químicos,meteorológicos y de emisión.Entre los primeros es preciso conocer las concentraciones de ozono,dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.En cuanto a los segundos registrar durante todo el año las inversiones térmicas,confeccionar un modelo de flujo de los vientos en Santiago y medir la radiación solar ultravioleta.

En cuanto a las fuentes de emisión será necesario empadronar incineradores y calderas,y si es posible llevar a cabo una zonificación de la ciudad acorde con este punto de vista.

BIBLIOGRAFÍA.

GLASSTONE Samuel.-"Tratado de Química Física".-1957

HEWSON Wendel E.,Longley Richmond W."Meteorology Theorical and Applied".-1944.

HAURWITZ and AUSTIN.-"Climatology".-First Edition.-1944.

LARSON G.P.,Chipman J.C.,Kauper E.K."Distribution and Effects of Automotive Exhaust Gases in Los Angeles".-Air Pollution Control,Country of Los Angeles.

PRESSMAN Jerome.-"The Latitudinal and Seasonal Variations of the Absorption of Solar Radiation by Ozone".-Journal of Geophysical Research Nº 59.-1954.

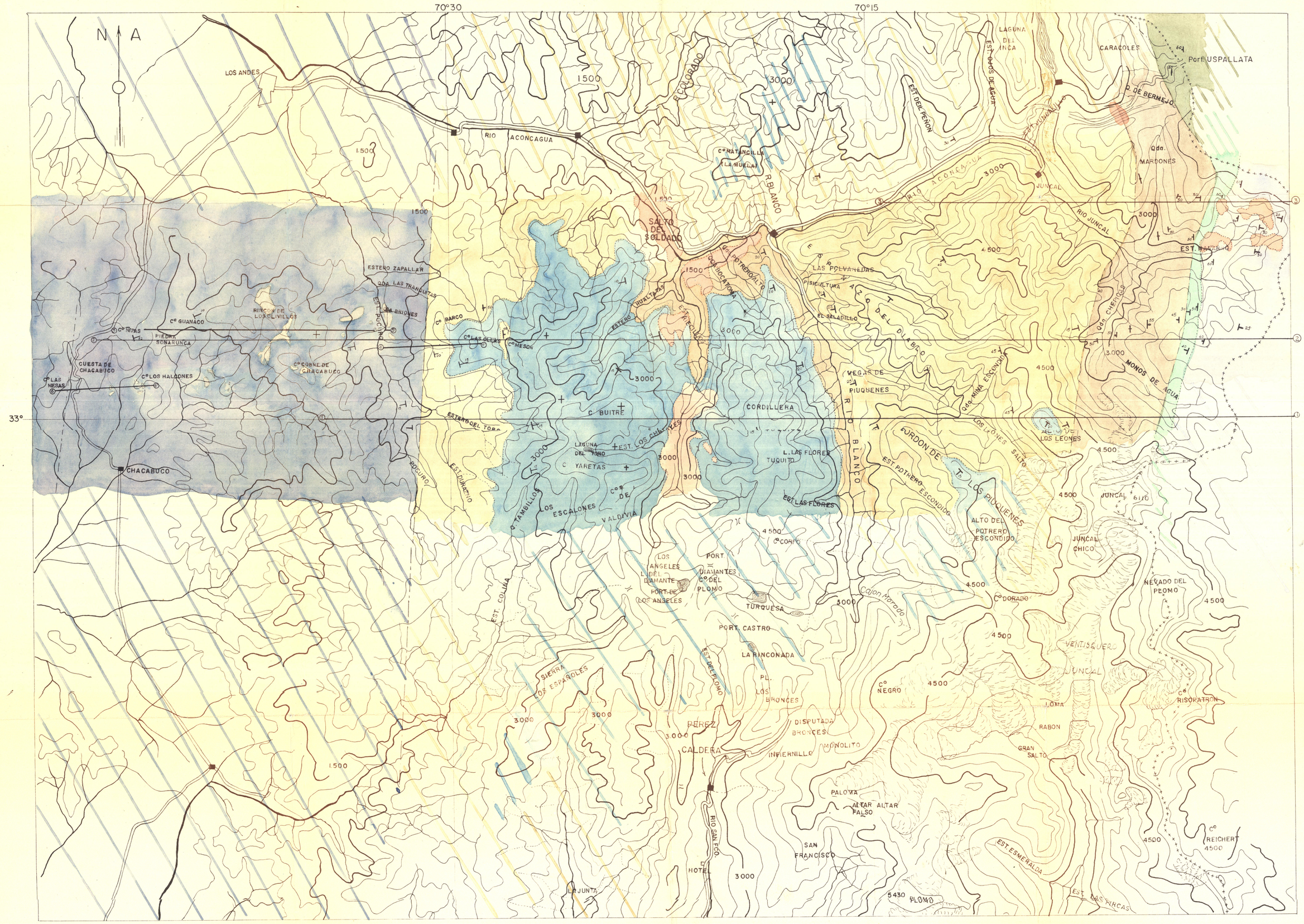
STEPHENS E.R.,Hanst P.L.,Doerr R.C.,Scott W.E."Auto Exhaust: Composition and Photolysis Products".-Franklin Institute.1959.

STRAHLER Arthur N.-"Physical Geography".-Second Edition.-1960.

TECHNICAL PROGRESS REPORT".-Air Pollution Control Distrit.-Country of Los Angeles.-1960.

ESCUELA DE INGE... UNIVER... CHILE

PERFIL CUESTA DE CHACABUCO – LIMITE INTERNACIONAL
ESCALA 1 : 100 000



L E Y E N D A

- FYP — FORMACION JURASICA SUPERIOR DEL YESO PRINCIPAL
- FSJ — FORMACION DE CALIZAS NEOCOMIANAS DE SAN JOSE
- FC — FORMACION COLIMAPU
- Ch.N — MIEMBROS CHEPICAS NAVARRO DE LA FORMACION ABANICOS
- EdD — " ESPINAZO DEL DIABLO " " "
- Ch — MIEMBROS CHUNCHO DE LA FORMACION ABANICOS
- B.R — " BOCATOMA-RIECILLOS DE LA FORMACION ABANICOS
- Fo-T — FORMACION OLLAS-TUQUITO = FARELLONES
- Chac — MIEMBROS CHACABUCO DE LA FORMACION FARELLONES
- INTRUSIVOS DIORITICOS
- INTRUSIVOS ANDESITICOS
- FALLAS
- RUMBOS Y BUZAMIENTOS
- LINEAS DE TRAZADO DE PERFILES

PERFILES :

① Ⓘ EST. POCURO - LIMITE INTERNACIONAL
② Ⓘ CUESTA CHACABUCO - LIMITE INTERNACIONAL
③ Ⓘ RIO ACONCAGUA - LIMITE INTERNACIONAL
④ Ⓘ EST. POCURO - Cº LAS OLLAS
⑤ Ⓘ Cº ÑIPAS - EST. POCURO
⑥ Ⓘ Cº LAS MESAS - Cº LOS HALCONES