

Chapter Title: EL MATERIAL PARTICULADO

Book Title: Introducción a la contaminación atmosférica

Book Author(s): Héctor Torquera González

Published by: Ediciones UC

Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/j.ctt1bhkqvz.6>

JSTOR is a not-for-profit service that helps scholars, researchers, and students discover, use, and build upon a wide range of content in a trusted digital archive. We use information technology and tools to increase productivity and facilitate new forms of scholarship. For more information about JSTOR, please contact support@jstor.org.

Your use of the JSTOR archive indicates your acceptance of the Terms & Conditions of Use, available at <https://about.jstor.org/terms>



JSTOR

Ediciones UC is collaborating with JSTOR to digitize, preserve and extend access to *Introducción a la contaminación atmosférica*

Capítulo 3

El material particulado

EL MATERIAL PARTICULADO

Este capítulo tiene por objetivo describir las características de la contaminación por material particulado y definir los principales conceptos necesarios para su caracterización. Esto incluye propiedades físicas, composición química, fuentes emisoras y procesamiento en la atmósfera. A partir de estos antecedentes se mostrará cómo formular un modelo sencillo que cuantifique la relación entre emisión y concentración para una zona dada, de manera de completar el esquema de análisis secuencial presentado en el Capítulo 1. También se describe la metodología del modelo de receptor, el cual permite estimar los aportes de distintas fuentes (primarias y secundarias) al material particulado medido en algún sitio de medición.

El aerosol atmosférico es un término genérico que corresponde a una amplia gama de sólidos o líquidos dispersos en el aire, existentes como partículas suspendidas en un amplio intervalo de tamaños. Es emitido o generado por una gran variedad de procesos y fuentes, que van desde la erosión eólica de polvo superficial a procesos de combustión, de generación de aerosol marino, de oxidación del anhídrido sulfuroso (SO_2) y de óxidos de nitrógeno (NO_x) para formar partículas sólidas de nitratos y sulfatos, etcétera. Aquella parte del aerosol atmosférico que está en fase sólida constituye lo que normalmente llamamos material particulado en suspensión.

Las fuentes emisoras de material particulado pueden ser de origen natural, como el viento que erosiona suelos áridos, las erupciones volcánicas, las tormentas de polvo, el polen y microorganismos, entre otros. Las fuentes antropogénicas son de variados tipos, siendo las principales el uso de combustibles fósiles (en transporte, comercio y residencias), el manejo y transporte de sólidos (minería,

construcción, agricultura), el procesamiento de metales y minerales y la industria en general (plantas termoeléctricas, de cemento, siderúrgicas, etcétera).

El material particulado puede formarse en la atmósfera por reacciones entre contaminantes gaseosos (llamados precursores), tales como el dióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x), el amoníaco (NH_3) y los compuestos orgánicos volátiles (COV), todos los cuales son emitidos por diversos tipos de actividades humanas y fuentes naturales. A este tipo de material particulado se le denomina aerosol secundario y constituye una fracción importante del material particulado en suspensión, especialmente en el intervalo de tamaños que más afecta a la salud de las personas (ver Capítulo 2) como es el caso del $\text{MP}_{2.5}$. Por ello en la siguiente tabla se hace una distinción entre la emisión directa (o primaria) y la secundaria (natural y antropogénica) causada por las reacciones químicas entre gases precursores emitidos.

Las estimaciones de las emisiones de material particulado pueden hacerse mediante dos metodologías:

- i) Usando factores de emisión por tipo de combustible, tipo de proceso, etcétera, para generar estimaciones agregadas de las emisiones (Bond y otros, 2007; Dentener y otros, 2006; Junker y Lioussé, 2008).
- ii) Empleando la información de observaciones satelitales de la columna de aerosol en la atmósfera, en conjunto con un modelo de circulación global de la atmósfera para estimar las emisiones mediante un proceso denominado modelación inversa (Dubovik y otros, 2008).

Independientemente de la metodología empleada, los resultados poseen incertidumbres: en el caso i), son las incertidumbres en los factores de emisión y en los niveles de actividad, y en el caso ii), la incertidumbre proviene de las observaciones satelitales y del modelo utilizado para comparar simulaciones con observaciones. La **Tabla 3.1** presenta un resumen de estimaciones que han sido publicadas recientemente.

3.1 Distribución de tamaño del aerosol atmosférico

El tamaño es el parámetro más importante en la caracterización del material particulado. En conjunto con la composición química, permite la determinación del origen, propiedades e impacto en la salud de las partículas atmosféricas. Generalmente, el tamaño se describe por medio del diámetro de las partículas, el cual puede ser determinado geométricamente por análisis microscópico, por

TABLA 3.1
Estimaciones de emisión o producción global de material particulado

Tipo de aerosol	Estimación, Tg/año	Año base	Fuente
Carbono elemental	4,8	1997	Junker y Liousse, 2008
	4,4	2000	Bond y otros, 2007
	7,7	2000	Dentener y otros, 2006
	8,2	2000	Ito y Penner, 2005
	7,8	2000	Textor y otros, 2006
	15,0	2002	Huneus y otros, 2012
Carbono orgánico	7,3#	1997	Junker y Liousse, 2008
	8,7#	2000	Bond y otros, 2007
	48,1	2000	Ito y Penner, 2005
	47,0	2000	Dentener y otros, 2006
	66,6	2000	Textor y otros, 2006
	119	2002	Huneus y otros, 2012
Carbono total	136 (78%)	2009	Schutgens y otros, 2012
C. org. 2 ^{io} biogénico	22-24	2000	Pye y otros, 2010
C. org. 2 ^{io} biogénico	26,8	2000	Henze y otros, 2008
C. org. 2 ^{io} antropogénico	3,5	2000	Henze y otros, 2008
C. org. 2 ^{io} total	30,3	2000	Henze y otros, 2008
C. org. 2 ^{io} total	55-69	2004	Hoyle y otros, 2007
Nitrato secundario¶	15,9	2000	Xu y Penner, 2012
Amonio secundario¶	30,5	2000	Xu y Penner, 2012
Aerosol marino	17.000	2002	Huneus y otros, 2012
	4.600	2008	Jaeglé y otros, 2011
	9.070 (18%)	2009	Schutgens y otros, 2012
Polvo mineral	1.840	2000	Textor y otros, 2006
	1.383	2002	Huneus y otros, 2012
	3.244 (62%)	2009	Schutgens y otros, 2012

¶: Expresados como TgN/año. #: No incluye quema de biomasa (emisión natural). Los valores separados por guiones representan distintos supuestos para calcular las estimaciones; los porcentajes entre paréntesis corresponden a estimaciones del error en el valor central estimado.

su comportamiento físico como la velocidad de sedimentación, la movilidad eléctrica, etcétera.

Por lo común, la forma de una partícula no es esférica, por lo que su diámetro es descrito por medio de un diámetro equivalente, correspondiente al de una esfera de igual comportamiento para alguna propiedad física. Es común usar el diámetro aerodinámico (D_{ae}), el que se define como el diámetro de una partícula esférica (de densidad $\rho_0 = 1.000 \text{ kg/m}^3$) que posee la misma velocidad de sedimentación V_{TS} en aire que la partícula en cuestión. Considerando los distintos regímenes de turbulencia en los cuales se puede producir la sedimentación de partículas en aire, se obtiene la siguiente expresión:

$$V_{TS} = \begin{cases} \frac{\rho_0 D_{ae}^2 g C_c}{18 \mu_G} & \text{si } Re_p < 1 \\ \frac{0,153 g^{0,71} D_{ae}^{1,14} \rho_0^{0,71}}{\mu_G^{0,43} \rho_G^{0,29}} & \text{si } 1 < Re_p < 10^3 \\ 1,74 \sqrt{\frac{g D_{ae} \rho_0}{\rho_G}} & \text{si } Re_p > 10^3 \end{cases} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde V_{TS} es la velocidad de sedimentación terminal de la partícula no esférica (y de la esfera equivalente también); g es la aceleración de gravedad; ρ_0 , la densidad de la partícula esférica de referencia (1.000 kg/m^3); ρ_G , la densidad del aire; μ_G , la viscosidad del aire; y C_c , el factor de corrección por deslizamiento (o factor de Cunningham). El factor de corrección C_c es relevante solo para partículas menores a $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro y es función del tamaño de partícula y de la trayectoria media de las moléculas del aire³¹.

En la ecuación anterior el número de Reynolds de la partícula esférica de referencia está dado por:

$$Re_p = \frac{\rho_G V_{TS} D_{ae}}{\mu_G} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Y como no se conoce a priori el régimen de turbulencia en que se movería la partícula de referencia, la determinación del diámetro aerodinámico no es un problema directo, sino iterativo.

³¹ Ver por ejemplo el calculador en línea: <http://aerosolcalculator.seas.harvard.edu/webMathematica/SingleParticle.jsp>

Ejemplo 3.1

Encuentre la relación entre diámetro aerodinámico y diámetro físico para una partícula esférica, asumiendo que se cumple el régimen de Stokes ($Re_p < 1$).

En este caso se pueden igualar las expresiones de la velocidad terminal de sedimentación de Stokes para ambas partículas, obteniéndose:

$$V_{TS} = \frac{\rho_p D_p^2 g C_c(D_p)}{18\mu_G} = \frac{\rho_0 D_{ae}^2 g C_c(D_{ae})}{18\mu_G} \rightarrow D_{ae} = D_p \sqrt{\frac{\rho_p \cdot C_c(D_p)}{\rho_0 \cdot C_c(D_{ae})}} \approx D_p \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}$$

Ecuación 3.3

Donde la última igualdad en el lado derecho de la ecuación (3.3) solo es válida para partículas con $D_p > 5 \mu m$ y $Re_p < 1$. Si no se puede hacer esta aproximación, entonces hay que resolver la ecuación anterior en forma iterativa.

Ejemplo 3.2

Usando el resultado del ejemplo anterior, calcule rigurosamente el diámetro aerodinámico para una partícula esférica de $0,5 \mu m$ de tamaño cuya densidad es de 2.000 kg/m^3 , en aire a condiciones estándar (25°C , 1 atm).

Usando el calculador de propiedades de partículas de la Universidad de Harvard, se obtiene que:

$$C_c(D_p = 0,5 \mu m) = 1,307$$

Reemplazando este valor y la densidad de la partícula en la ecuación (3.3) se obtiene:

$$D_{ae} = D_p \sqrt{\frac{\rho_p \cdot C_c(D_p)}{\rho_0 \cdot C_c(D_{ae})}} = 5 \times 10^{-7} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{1,307}}{\sqrt{C_c(D_{ae})}} = \frac{8,08 \times 10^{-7}}{\sqrt{C_c(D_{ae})}} m$$

Ecuación 3.4

La ecuación (3.4) se resuelve en forma iterativa, asumiendo inicialmente que el factor de corrección en el denominador vale 1,0. Con esto se calcula un primer valor de D_{ae} y actualizando $C_c(D_{ae})$ en forma iterativa se obtiene la siguiente secuencia de resultados:

Iteración	CC (Dae)	Dae, ecuación (3.4), m
0	1,000	$8,08 \times 10^{-7}$
1	1,188	$7,41 \times 10^{-7}$
2	1,205	$7,36 \times 10^{-7}$
3	1,207	$7,35 \times 10^{-7}$

Por lo cual se estima que el diámetro aerodinámico es de $0,735 \mu\text{m}$, 47% más que el valor del diámetro físico de la partícula esférica y 4% más que el valor aproximado dado por la ecuación (3.3).

3.1.1 Sedimentación de partículas en el aire

Para partículas esféricas su velocidad de sedimentación en aire a condiciones normales de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm cambian fuertemente con el diámetro de las partículas (**ver Figura 3.1**). Luego, el “tiempo de residencia” de las partículas en la atmósfera (asociado exclusivamente al mecanismo de sedimentación gravitacional) varía notablemente con el tamaño de partícula, como se muestra en la siguiente tabla. En la **Figura 3.1** la zona con pendiente 2 corresponde al intervalo de validez del régimen de Stokes ($\text{Re}_p < 1$) cuando se puede hacer la aproximación de que $C_C = 1$; este intervalo abarca desde $0,3$ hasta $\sim 50\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente; por debajo de $0,3\text{ }\mu\text{m}$ la corrección por deslizamiento es importante y cambia la pendiente del gráfico (es menor a 2); por sobre $\sim 50\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$ empieza a ser válido el régimen de transición turbulenta ($1 < \text{Re}_p < 10^3$) y también la pendiente del gráfico es menor a 2.

3.1.2 Distribuciones de tamaño de partículas observadas en el ambiente

Las partículas presentes en la atmósfera se encuentran en un amplio intervalo de tamaños, lo que se caracteriza mediante una función de distribución de tamaños, con respecto a la masa o al número de partículas. Las principales características de una distribución por masa típica se ilustran en la **Figura 3.2** (Chow y otros, 1998). En esta se aprecian distintos intervalos de tamaños, con diferentes orígenes y propiedades, lo que permite realizar una clasificación del material particulado en cuatro fracciones, llamada clasificación modal. Esta se basa en la observación de la distribución de tamaños y en los diferentes mecanismos de formación.

FIGURA 3.1

Velocidad de sedimentación para partículas esféricas en aire a 25 °C y 1 atm, usando las expresiones de la ecuación (3.1)

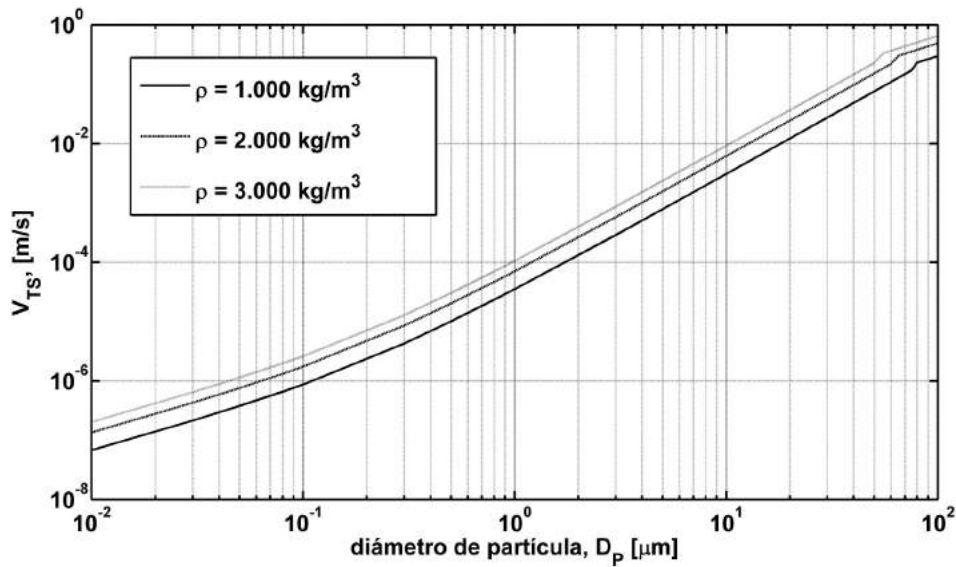


TABLA 3.2

Tiempo que toma una partícula en caer 1 km asumiendo solo depositación seca

Tamaño (μm)	Tiempo
0,1	36 años
1	328 días
10	3,6 días
100	1,1 horas
1.000	4 minutos
5.000	1,8 minutos

Fuente: Jacobson, Atmospheric Pollution, History, Science and Regulation.

Los intervalos de tamaños se describen a continuación:

3.1.2.1 Intervalo de nucleación

Llamadas también partículas “ultrafinas”, consisten en partículas de diámetro menor a $\sim 0,08 \mu\text{m}$. Son emitidas directamente en procesos de combustión o se forman por la condensación de gases enfriados después de su emisión. Su vida media es usualmente corta debido a que coalescen con partículas mayores o sirven de núcleos para la formación de gotas en nubes o neblina. Por ejemplo, la **Figura 3.3** muestra partículas ultrafinas emitidas por un motor diésel, y como se combinan entre sí para formar conglomerados de mayor tamaño.

3.1.2.2 Intervalo de acumulación

Consiste en partículas de diámetro entre $0,08$ a $\sim 2 \mu\text{m}$. Resultan de la coagulación de pequeñas partículas emitidas en procesos de combustión, de la condensación de especies volátiles y de la suspensión de polvo fino del suelo. Este dominio presenta en general dos submodos. El modo condensación, centrado alrededor de $\sim 0,2 \mu\text{m}$ que contiene los productos de condensación desde la fase gaseosa (equilibrio gas-sólido) y el modo de pequeñas gotas (*droplet mode*) con un máximo en $\sim 0,7 \mu\text{m}$, resultado del crecimiento por nucleación de partículas pequeñas y por reacciones ocurridas en gotas de agua (equilibrio líquido-sólido).

3.1.2.3 Fracción fina

Está formada por todas las partículas de diámetro menor al mínimo local de la distribución (**ver Figura 3.2**), el que está ubicado generalmente entre 2 a $3 \mu\text{m}$. Está formada por los rangos de nucleación y acumulación, y contiene la mayoría del material particulado de origen secundario. Usualmente esta fracción se denota con el símbolo $\text{MP}_{2,5}$.

3.1.2.4 Fracción gruesa

Constituida por partículas mayores que $\sim 2-3 \mu\text{m}$, generadas en procesos mecánicos. Está formada principalmente por material de origen geológico y vegetal, así como por el desgaste de frenos y neumáticos, molienda de residuos depositados sobre caminos, y del manejo de sólidos en actividades de construcción, agrícola, de minería, etcétera.

FIGURA 3.2
Distribución de tamaños idealizada para aerosoles en el ambiente (Chow y otros, 1998)

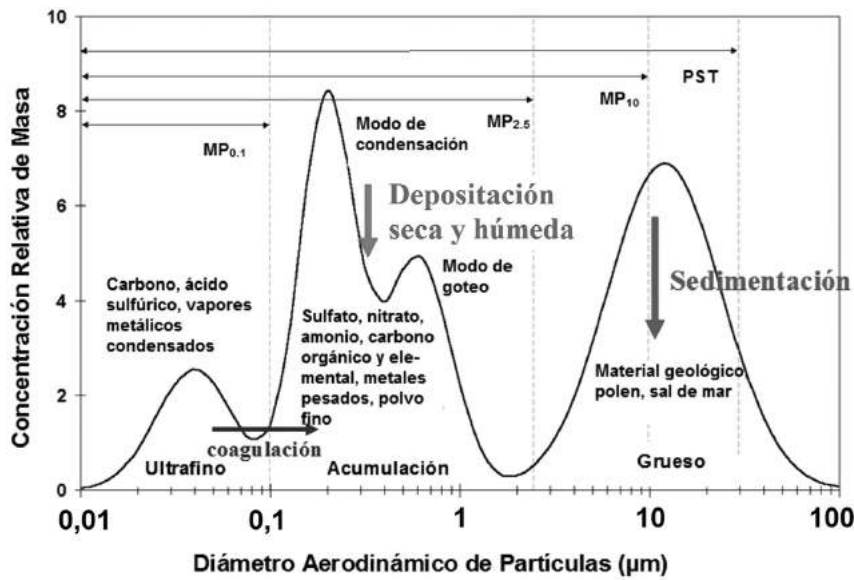
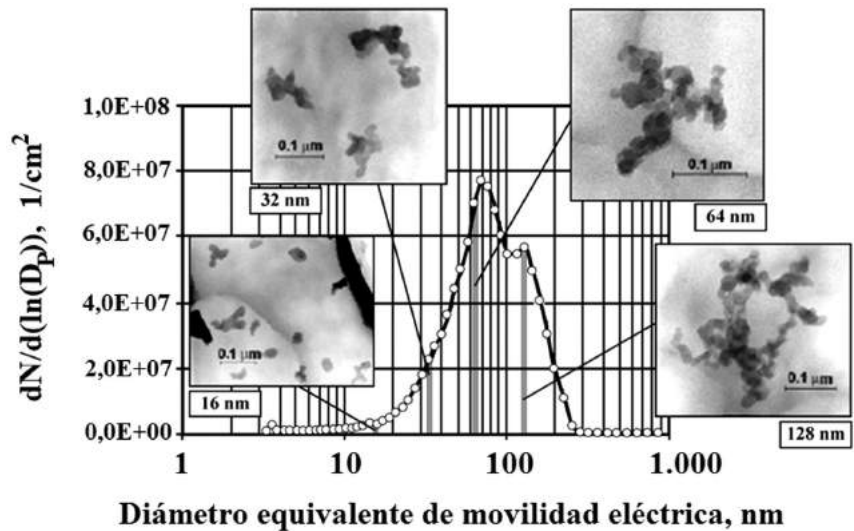


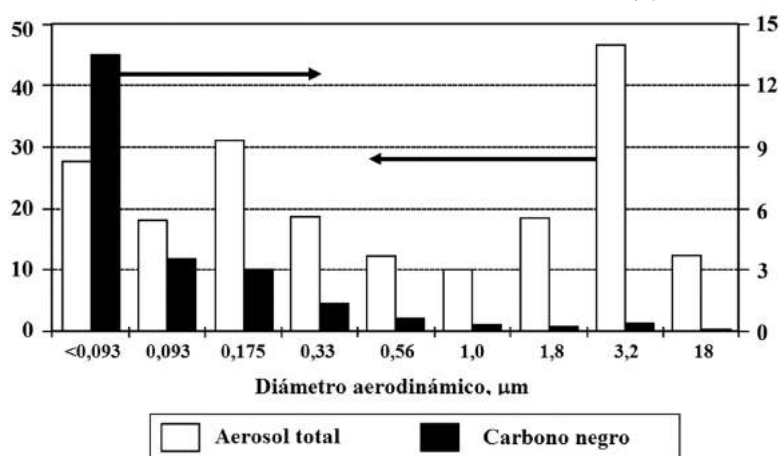
FIGURA 3.3
Distribución de tamaño de partículas emitidas por un motor diésel



La **Figura 3.4** muestra mediciones de distribuciones de tamaños de partículas tomadas en el túnel de la intersección de Lira con Alameda, en Santiago centro (Artaxo, 1998a). Se aprecia un modo fino centrado en $0,175\ \mu\text{m}$, un valor asociado a procesos de conversión gas-partícula. También se aprecia una contribución importante de material grueso (centrada en $3\ \mu\text{m}$), asociado a polvo resuspendido por los vehículos que circulan a velocidades relativamente altas por el túnel.

FIGURA 3.4

Distribución de tamaños de partículas medidas en el túnel Lira-Alameda, Invierno 1996 (Artaxo, 1998a). Concentraciones ambientales en $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Finalmente, las partículas se clasifican en diferentes fracciones, basándose en las características del equipo de tamizado o separación. La separación se refiere a la recolección de partículas menores a un determinado diámetro aerodinámico, con una eficiencia de 50%. A este se le denomina punto de corte y por lo general se escoge para medir una fracción con algún significado especial, como son los efectos en la salud. El punto de corte usado tradicionalmente es el MP_{10} , diseñado para seleccionar las partículas pequeñas capaces de entrar en la región torácica (partículas en suspensión respirables). Por lo general las mediciones del material particulado se describen en base a los puntos de cortes MP_{10} y $\text{MP}_{2,5}$, denominándose fracción gruesa a la resta $\text{MP}_{10} - \text{MP}_{2,5}$, aunque esta no contiene todo el material grueso, el que alcanza hasta $\sim 40\ \mu\text{m}$ de tamaño (ver Figura 3.2). Al total de las partículas sólidas suspendidas en el ambiente

se le llama partículas totales en suspensión (PTS) y se incluyen hasta tamaños de 30 a 40 μm , ya que el rápido crecimiento de la velocidad de sedimentación con el tamaño de partícula (**Figura 3.1**) no permite que partículas de mayores tamaños permanezcan suspendidas en el aire.

3.2 Composición química del material particulado respirable total (MP_{10})

Los principales constituyentes del aerosol atmosférico son: carbono orgánico, carbono elemental, sulfatos, nitratos, amonio, agua líquida, materiales de origen geológico y una variedad de elementos traza. Su composición química varía con el tamaño de las partículas, la zona geográfica y la estación del año. A continuación se describen las características de los fundamentales componentes.

3.2.1 Material geológico

Consiste en polvo superficial que se ha suspendido por distintos mecanismos y que contiene óxidos de aluminio, silicio, calcio, titanio, hierro y otros metales oxidados. El material geológico se encuentra primordialmente en la fracción gruesa (entre 2,5 y 10 μm), constituye típicamente 50% del MP_{10} y solo contribuye con entre 5% y 15% del $\text{MP}_{2.5}$ (Chow y otros, 1998).

3.2.2 Cloruro de sodio

La sal está presente en el material particulado principalmente en localidades cercanas al mar. Se forma por suspensión de gotas de agua y en este estado forma parte de la fracción gruesa del MP_{10} . También es abundante en el $\text{MP}_{2.5}$ por evaporación del agua en las gotas suspendidas. El aerosol marino (o sal de mar) es el más emitido a escala global (**Tabla 3.1**).

3.2.3 Sulfatos

El ácido sulfúrico y sus productos de la neutralización con amoníaco, como el sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y el bisulfato de amonio NH_4HSO_4 , están presentes en las partículas finas. Generalmente son de origen secundario y se forman por la conversión de gases a partículas. Son solubles en agua y se encuentran casi exclusivamente en el $\text{MP}_{2.5}$. Otros componentes son el sulfato de sodio (Na_2SO_4) , encontrado en áreas costeras —a partir de la neutralización del H_2SO_4 (g)—, con el NaCl (s), y el yeso (CaSO_4) , formado por la neutralización

del H_2SO_4 (g) con CaO del material geológico. Ambas sales son más abundantes en la fracción gruesa que en el $\text{MP}_{2.5}$.

3.2.4 Nitratos

El más común es el nitrato de amonio (NH_4NO_3), que se crea por la reacción entre el ácido nítrico y el gas amoniacal. El ácido nítrico es casi totalmente de origen secundario y se forma en reacciones que involucran óxidos de nitrógeno (NO_x), y compuestos orgánicos volátiles (COV), iniciadas fotoquímicamente y que llevan asimismo a la formación de ozono (ver Capítulo 6). Otro nitrato es el nitrato de sodio (NaNO_3) encontrado en las costas y que se crea por reacción entre el ácido nítrico y la sal de mar (NaCl). Esta sal igual se encuentra mayoritariamente en la fracción gruesa del MP_{10} .

3.2.5 Amonio

El sulfato de amonio, bisulfato de amonio y el nitrato de amonio son las sales de amonio más comunes. Son formados principalmente por reacciones entre el ácido sulfúrico o nítrico y el amoniacal; este último es de origen natural y es capaz de neutralizar a las especies gaseosas ácidas.

3.2.6 Carbono orgánico

Estas partículas consisten en cientos de compuestos orgánicos diferentes, formados por más de 20 átomos de carbono ($> \text{C}_{20}$). Se encuentran principalmente en la fracción fina y presentan una distribución bimodal con máximos en $0,2 \mu\text{m}$ y en $1 \mu\text{m}$ (EPA, 1995). Existe carbono orgánico de origen primario y secundario. El primario es emitido en procesos de combustión. El carbono orgánico secundario es formado alrededor de partículas existentes y por condensación de productos semivolátiles de la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles (COV), que son llamados precursores. A comienzos de los años noventa en Santiago de Chile se midieron elevadas concentraciones de carbono orgánico, lo que se atribuyó a la mala combustión de los vehículos diésel (Didyk y otros, 1999). En la actualidad se reconoce que el aporte de los COV emitidos por los vehículos a gasolina al carbono orgánico en una ciudad puede ser tan importante como el carbono orgánico directamente emitido por los vehículos diésel (Strader y otros, 1999).

3.2.7 Carbono elemental

Llamado también hollín, es de color negro y tiene una estructura similar a la del grafito, pero contiene asimismo compuestos orgánicos no volátiles como alquitrán y coke. Se forma principalmente en procesos de combustión, como la quema de madera, carbón y de derivados del petróleo. La distribución de tamaño del carbono elemental emitido por los automóviles tiene 85% de su masa en partículas ultrafinas de diámetro menor a $0,12\ \mu\text{m}$ (EPA, 1995).

3.2.8 Agua líquida

Las partículas que contienen sulfatos, nitratos, amonios y algunos compuestos orgánicos son higroscópicas, es decir, absorben vapor de agua de la atmósfera, especialmente cuando la humedad relativa excede el 70% y se alcanza el equilibrio de fases. Parte de esta agua es retenida por los monitores e incorporada a la concentración total del MP_{10} . Para evitar esta sobrestimación, normalmente se mantiene la zona de medición a una temperatura de $50\ ^\circ\text{C}$, por ejemplo, pero esto produce la volatilización de algunos sólidos como el nitrato de amonio, lo que sesga las mediciones de MP_{10} y de $\text{MP}_{2,5}$, que pasan a ser mediciones de MP seco.

3.2.9 Metales y otros elementos trazas

Los elementos trazas encontrados predominantemente en la fracción fina son el Pb, Zn, Cd, As, Sb. Los elementos hallados en ambas fracciones son el Na, K, Fe, V, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Se, Ba, Cl. Finalmente, los encontrados en la fracción gruesa son el Ca, Al, Ti, Mg, (EPA, 1995). Las concentraciones y proporciones relativas de estas especies en los diferentes rangos de tamaños dependen de los tipos de fuentes cercanas (geología del sector) y de la meteorología dominante.

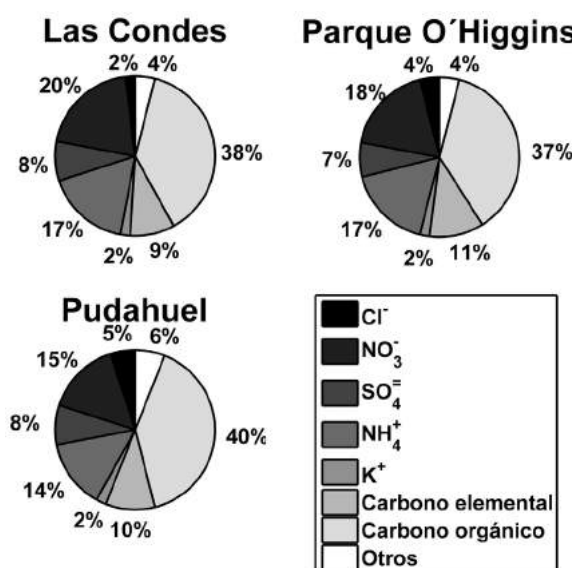
Las fuentes potenciales de los metales trazas, como Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co, V, As, Sb, Br y Ba, son fundamentalmente antropogénicas e incluyen motores de vehículos, combustión de carbón, petróleo, madera, desechos y la fundición de metales. El plomo y el bromo son emitidos principalmente por motores de automóviles; el Cu, Zn, Ba, Sb y Fe provienen del desgaste de frenos y neumáticos; el vanadio, potasio y el níquel vienen de la combustión de petróleo y carbón en actividades de generación de potencia y de vapor. El arsénico es característico de las fundiciones de cobre, en conjunto con Pb, Zn

y Cu. Los aditivos a los combustibles les añaden elementos como Ca y Mn a las emisiones de vehículos diésel.

Se considera que el Fe, Mg, K, Mn, Al, Ti, V, Ca, Sr y Si, son de origen natural cuando se encuentran asociados esencialmente a las partículas más grandes (fracción gruesa o MP_{10} - $MP_{2.5}$).

Como ejemplo la siguiente figura muestra la composición del $MP_{2.5}$ en Santiago en julio de 2005 (Gramsch, 2005). Los puntos de medición fueron Las Condes, Parque O'Higgins y Pudahuel.

FIGURA 3.5
Composición del $MP_{2.5}$ en Santiago, julio 2005 (Gramsch, 2005)



Se aprecia que los aerosoles secundarios inorgánicos –sulfatos, nitratos y amonio– presentan valores similares en los tres sitios de medición, una característica típica de este tipo de componentes secundarios. Lo mismo ocurre con las partículas de combustión, el carbono orgánico (CO en la figura) y el carbono elemental (CE), que en conjunto constituyen aproximadamente la mitad del $MP_{2.5}$. Notar que el CO medido incluye el carbono orgánico secundario formado mediante reacciones químicas y equilibrio de fases (Sección 3.4.4).

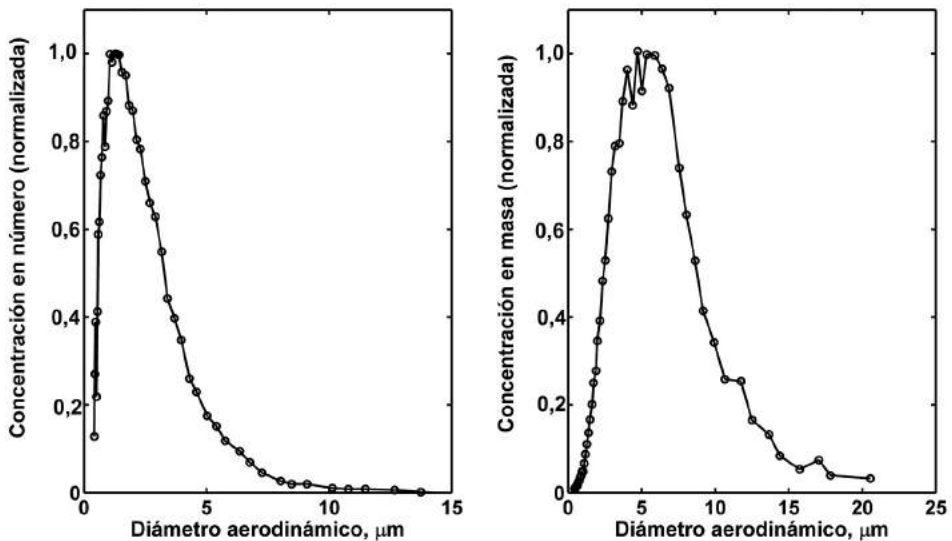
3.3 Fuentes primarias de material particulado

El aerosol atmosférico está compuesto por una compleja mezcla de constituyentes químicos, emitidos por una gran diversidad de fuentes. Cada una tiene un patrón distintivo de emisión, en cuanto a tamaño de las partículas (ver **Figura 3.6** y **Figura 3.8**) y a la composición de las partículas emitidas (o perfil químico). El origen del material particulado puede ser antropogénico o natural, y ser emitido directamente (aerosoles primarios) o formarse en la atmósfera por precursores gaseosos (aerosoles secundarios). Las fuentes antropogénicas se clasifican en estacionarias (relacionadas a la actividad industrial, comercial y residencial) y móviles (relacionadas al transporte), como se ha descrito en el Capítulo 1.

FIGURA 3.6

Distribución de tamaño de partículas (en número en panel izquierdo, y en masa en panel derecho) para emisiones del desgaste de frenos de vehículos.

Fuente: Iijima y otros (2007)



Las principales fuentes primarias del material particulado son las fuentes antropogénicas: combustión en fuentes estacionarias y móviles, quema de biomasa y residuos, y las fuentes naturales (erosión por el viento, incendios forestales, aerosol marino, erupciones volcánicas), que se describen a continuación.

3.3.1 Emisión fugitiva natural

El polvo suspendido por el viento es el principal componente natural del aerosol atmosférico, especialmente en zonas áridas o semiáridas. Es originado por suspensión de tierra o erosión de rocas por acción del viento. Las tasas de emisión dependen fuertemente de parámetros meteorológicos como la velocidad del viento, humedad ambiental y precipitaciones. Su perfil de elementos incluye principalmente el Si, Al y Fe. El viento también es causante de la aparición de sal en el material particulado, al producir la agitación de la superficie marina, generándose así el aerosol marino, compuesto de modo esencial por cloruro de sodio, el cual domina las emisiones de material particulado en el mundo (Tabla 3.1).

Como ejemplo, la **Figura 3.7** muestra composiciones químicas del MP_{10} en tres sitios de muestreo en Tocopilla, II Región³². Se aprecia que en el sector sur, más expuesto a la brisa marina y con un suelo desértico hacia el sur, las concentraciones de elementos como Si, Al, Fe y Cl son considerablemente mayores que al interior de la zona urbana (sitios 1 y 2), lo que está indicando levantamiento de polvo del desierto que impacta predominantemente en ese sector de la ciudad. Además, se aprecia una alta contribución de cobre, claramente de origen antropogénico, lo que indica la presencia de una fuente emisora local de MP_{10} con alto contenido de cobre; en este caso se trata de una procesadora de concentrados de cobre ubicada al sur de la ciudad, fuera del radio urbano.

3.3.2 Emisión fugitiva antropogénica

Las emisiones de polvo resuspendido o polvo fugitivo fruto de la actividad humana son difíciles de cuantificar. Corresponden a las emisiones provenientes de las calles pavimentadas y sin pavimentar, de la construcción y demolición, de la agricultura, manejo de materiales, etcétera. Principalmente son partículas gruesas, como se observa en la Figura 3.8 para el polvo de caminos y de la construcción, siendo prácticamente 90% mayores a $2,5\ \mu m$ (Chow y otros, 1998). La composición química del polvo de calles pavimentadas es una mezcla de partículas provenientes de diferentes fuentes, como tierra, gases de

³² Fuente: DICTUC, "Análisis de la calidad del aire por MP_{10} en Tocopilla", Informe final, octubre de 2006.

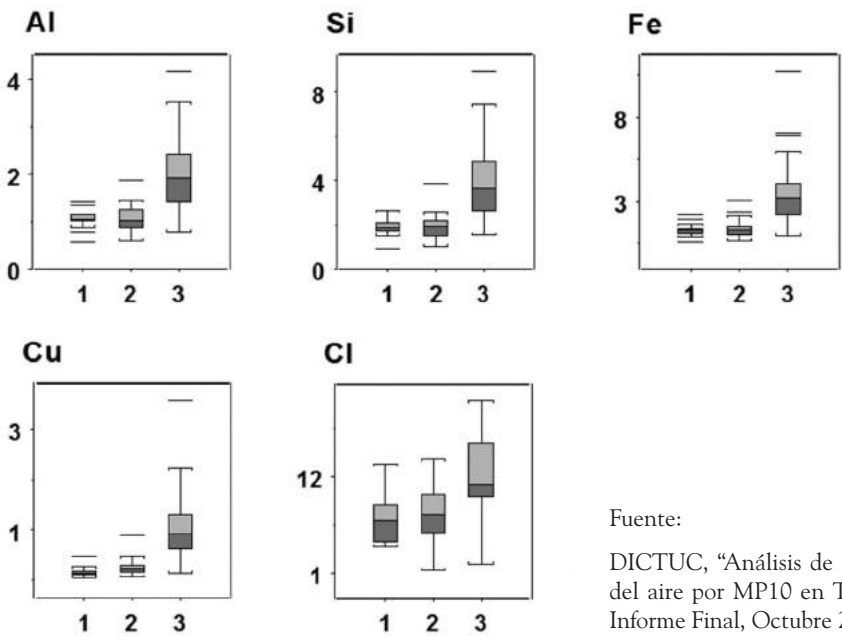
automóviles, desgaste de frenos y neumáticos y sal. Los autos aportan plomo en sus gases, óxidos como el de Fe, partículas de neumáticos ricas en Zn, partículas de desgaste de frenos que contienen Cu y cemento por atrición del pavimento (Fujiwara y otros, 2011).

3.3.3 Fuentes fijas

Estas incluyen el uso de combustibles fósiles en actividades industriales, de generación termoeléctrica, en calefacción comercial y residencial. El empleo en la industria de combustibles fósiles como carbón y petróleo es causante de la emisión de material particulado y de precursores gaseosos (SO_2). Los sulfatos son las principales partículas relacionadas con la combustión de petróleo pesado, petcoke (o petróleo residual) y carbón, ya que estos combustibles poseen azufre en porcentajes altos.

FIGURA 3.7

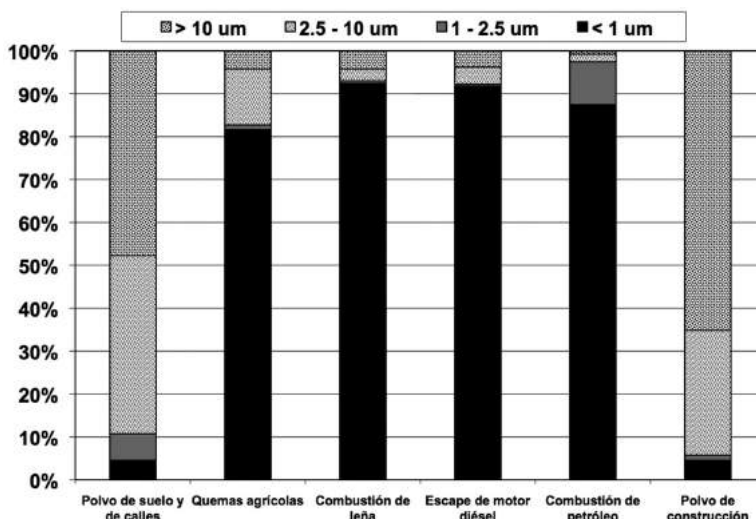
Concentraciones de algunos elementos en el MP10 en Tocopilla [$\mu\text{g}/\text{m}^3$].
Fuente: DICTUC, “Análisis de la calidad del aire por MP10 en Tocopilla”, Informe final, octubre 2006. Sitios de monitoreo: 1- Norte, 2- Centro, 3- Sur.



Fuente:
DICTUC, “Análisis de la calidad del aire por MP10 en Tocopilla”, Informe Final, Octubre 2006.

FIGURA 3.8

Distribución de tamaños de fuentes de emisión de MP. Fuente: Chow y otros, 1998



El perfil de tamaños de las partículas emitidas en la combustión de derivados del petróleo se observan en la **Figura 3.8**, siendo estas fundamentalmente $MP_{2.5}$. Similar situación se aprecia para las quemas agrícolas y de leña para calefacción. Además de los combustibles fósiles, la biomasa en forma de madera puede ser quemada en incendios forestales o como combustible industrial. Las partículas finas dominan estas emisiones y el principal compuesto liberado es el carbono orgánico, más que el elemental (EPA, 1995). La excepción es la combustión de diésel en vehículos pesados, donde domina el carbono elemental (**Tabla 3.3**).

3.3.4 Fuentes móviles

Corresponde a las emisiones provenientes de los gases de escape de los vehículos, al polvo resuspendido por los vehículos y a otros componentes originados por desgaste de frenos (**Figura 3.6**) y partes metálicas, desgaste de neumáticos, etcétera. Los motores diésel son mayoritariamente responsables del material particulado primario, mientras que los vehículos con motor bencinero aportan gases (principalmente CO, COV y NOx), precursores de la formación de material particulado secundario.

Las emisiones de material particulado (por el tubo de escape) de vehículos ligeros son del orden de 1 a 5 mg por vehículo-kilómetro recorrido (1-5 mg/v-km), siendo los valores mayores para la partida de un motor frío (Westerholm y Christensen, 1996). Respecto a los vehículos pesados (con motor diésel) sus emisiones de $MP_{2.5}$, de carbono elemental y de carbono orgánico son del orden de 2,5, 1,3 y 0,5 g por kilogramo de combustible consumido, respectivamente; al compararse estas emisiones con las de vehículos ligeros a gasolina, los vehículos pesados emiten unas 20 veces más $MP_{2.5}$, unas 35 veces más carbono elemental y unas 10 veces más carbono orgánico por kilómetro recorrido (Kirschtetter y otros, 1999).

El principal compuesto aportado por los vehículos a la masa de material particulado, lo constituye el carbono elemental y el orgánico (**ver Tabla 3.3**). El material particulado se forma en la cámara de combustión de los motores, como resultado de la combustión incompleta. Consiste esencialmente en carbono elemental que contiene compuestos orgánicos junto con algunos elementos trazas como plomo. Los vehículos emiten también grandes cantidades de óxidos de nitrógeno (NOx), los que eventualmente forman partículas de nitratos. Además, los vehículos emiten un conjunto de metales traza (Fe, Zn, Ba, Cu, entre otros) que provienen de distintas partes del vehículo; para más detalles al respecto, consultar el artículo de Fujiwara y otros (2011).

Las emisiones de material particulado resuspendido de las calles son del orden de 1 g/ v-km para calles pavimentadas y del orden de 100 g/ v-km para calles sin pavimentar, observándose una marcada disminución de la emisión a medida que aumenta la humedad relativa (Kantamaneni y otros, 1996). Para el caso de bermas sin pavimentar el factor de emisión medido posee un valor intermedio cercano a 10 g/ v-km (Moosmuller y otros, 1998). Hay cierta evidencia que para calles pavimentadas el factor de emisión es menor en las que son muy transitadas y mayor en calles con pavimento en mal estado (Venkatram y otros, 1999), y de que los vehículos más grandes y veloces aportan la mayoría de las emisiones, debido a la naturaleza aerodinámica del fenómeno (Moosmuller y otros, 1998). Sin embargo, estos factores de emisión poseen mucha incertidumbre y se ha cuestionado la confiabilidad de la metodología de estimación de la magnitud de estas emisiones; para una revisión crítica de este tema, ver el artículo de Venkatram (2000) y posteriores comentarios (Nicholson, 2001; Venkatram, 2001). En resumen, este tipo de emisiones son las que poseen mayores incertidumbres en una zona urbana y, a la vez, son una de las mayores fuentes emisoras de partículas en una ciudad.

TABLA 3.3
Factores de emisión (mg/milla) para componentes del MP
de tubo de escape de distintos tipos de vehículos. Fuente: EPA (2004)

Componente	Vehículos a gasolina			Vehículos diésel		
	Bajo	Medio	Alto	Humeante	Light duty	Heavy duty
TC	9,1 ± 0,8	41,3 ± 1,7	207 ± 7	456 ± 17	373 ± 14	1570 ± 58
OC	6,4 ± 0,5	26,0 ± 1,3	95,3 ± 4,3	350 ± 15	132 ± 6	254 ± 16
EC	2,7 ± 0,5	15,3 ± 1	112 ± 5,8	106 ± 5,4	241 ± 12	1317 ± 55
NO3-	0,039 ± 0,027	0,057 ± 0,028	0,141 ± 0,031	0,964 ± 0,051	1,474 ± 0,071	1,833 ± 1,285
SO4=	0,158 ± 0,036	0,518 ± 0,043	0,651 ± 0,052	2,160 ± 0,137	2,902 ± 0,165	3,830 ± 1,286
Na	0,060 ± 0,063	0,023 ± 0,111	0,052 ± 0,092	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	1,288 ± 2,160
Mg	0,036 ± 0,022	0,068 ± 0,027	0,041 ± 0,033	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	1,061 ± 0,729
Al	0,083 ± 0,016	0,078 ± 0,016	0,057 ± 0,014	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,321 ± 0,543
Si	0,066 ± 0,008	0,279 ± 0,011	0,714 ± 0,012	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	8,018 ± 0,221
P	0,035 ± 0,004	0,152 ± 0,007	0,113 ± 0,007	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,407 ± 0,136
S	0,085 ± 0,006	0,442 ± 0,009	0,822 ± 0,022	2,515 ± 0,116	2,458 ± 0,124	3,717 ± 0,111
Cl	0,024 ± 0,012	0,038 ± 0,012	0,081 ± 0,020	0,140 ± 0,117	0,228 ± 0,114	0,881 ± 0,221
K	0,010 ± 0,009	0,019 ± 0,009	0,031 ± 0,035	0,033 ± 0,386	0,000 ± 0,426	0,064 ± 0,248
Ca	0,060 ± 0,010	0,212 ± 0,011	0,210 ± 0,030	0,362 ± 0,250	0,150 ± 0,304	0,716 ± 0,107
Fe	0,143 ± 0,004	0,756 ± 0,005	1,047 ± 0,010	2,438 ± 0,054	0,515 ± 0,057	0,376 ± 0,055
Ni	0,001 ± 0,004	0,005 ± 0,004	0,011 ± 0,005	0,008 ± 0,017	0,014 ± 0,018	0,002 ± 0,057
Cu	0,002 ± 0,004	0,016 ± 0,003	0,021 ± 0,005	0,071 ± 0,018	0,024 ± 0,021	0,001 ± 0,062
Zn	0,048 ± 0,003	0,251 ± 0,004	0,265 ± 0,023	0,188 ± 0,272	0,000 ± 0,299	0,707 ± 0,032
Br	0,001 ± 0,002	0,016 ± 0,002	0,079 ± 0,003	0,047 ± 0,012	0,003 ± 0,014	0,012 ± 0,050
Ba	0,013 ± 0,136	0,009 ± 0,138	0,011 ± 0,299	0,380 ± 2,175	0,428 ± 2,390	0,493 ± 3,108
Pb	0,007 ± 0,006	0,085 ± 0,005	0,255 ± 0,008	0,345 ± 0,032	0,153 ± 0,033	0,008 ± 0,154

3.3.5 Otras fuentes naturales

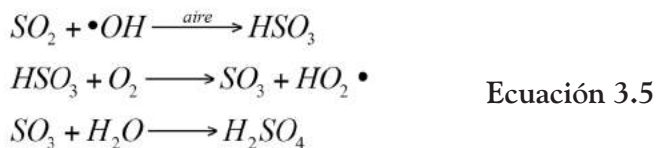
Otras fuentes naturales de material particulado son la actividad volcánica y la suspensión de bioaerosoles; estos pueden ser restos vegetales como polen, esporas, semillas o restos de insectos, que se encuentran principalmente en la fracción gruesa. En el intervalo de tamaño fino, el bioaerosol incluye bacterias, virus, protozoos y algas. Finalmente, los incendios forestales y las quemas agrícolas representan una fuente importante de emisiones, dominando las emisiones de carbono orgánico a escala global (Tabla 3.1).

3.4 Material particulado secundario

El material particulado secundario es un componente importante de la masa total de partículas suspendidas y se concentra en el intervalo del $MP_{2.5}$. Está formado principalmente por sulfatos y nitratos, originados en reacciones de conversión de gases a partículas, descritas a continuación.

3.4.1 Partículas de sulfatos secundarios

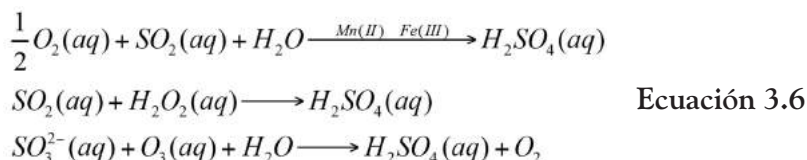
Los sulfatos secundarios se forman por la conversión del dióxido de azufre (SO_2) a ácido sulfúrico y posteriormente a partículas. La oxidación atmosférica del SO_2 puede ocurrir a través de dos mecanismos: la oxidación en fase gaseosa y la oxidación en fase acuosa. En fase gaseosa el principal mecanismo de oxidación del SO_2 es a través de la reacción iniciada con el radical hidroxilo ($\bullet OH$), de acuerdo al esquema (EPA, 1995):



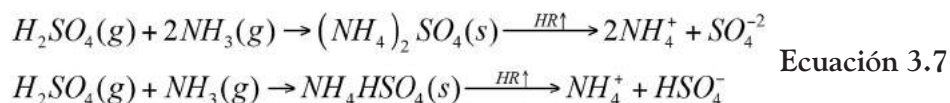
El ácido sulfúrico gaseoso, así formado, puede añadirse a partículas ya existentes (condensación) o formar nuevas partículas por nucleación. El radical hidropéroxilo ($HO_2 \bullet$) se combina con otros gases para regenerar el radical hidroxilo, contribuyendo así al ciclo de la fotoquímica (ver Capítulo 6). En general, el SO_2 va acompañado de una pequeña proporción de SO_3 generado en la oxidación del azufre presente en el combustible, por lo que se suele denominar a ambos óxidos con el nombre genérico SO_x ; como excepción tenemos el caso

de las fundiciones de cobre, donde por condiciones de proceso se emite azufre oxidado con una mayor proporción de SO_3 , la que depende de las condiciones del proceso (continuo o discontinuo, tasa de soplado de oxígeno, etcétera).

En fase acuosa el dióxido de azufre puede reaccionar a través de la oxidación con O_2 (catalizado con un metal traza), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o por ozono (O_3). Las reacciones son las siguientes (Manahan, 1991):



En resumen, hay varias vías de oxidación para el SO_2 y esta oxidación ocurre a tasas rápidas en la atmósfera, lo cual lleva a que el SO_2 emitido rápidamente se convierta a otros compuestos oxidados (Seinfeld y Pandis, 2006) que conducen a aerosoles secundarios (sulfatos). Dependiendo de la disponibilidad de amoníaco, se puede producir tanto sulfato como bisulfato de amonio, los que se solubilizan en fase acuosa si la humedad relativa es suficientemente alta:

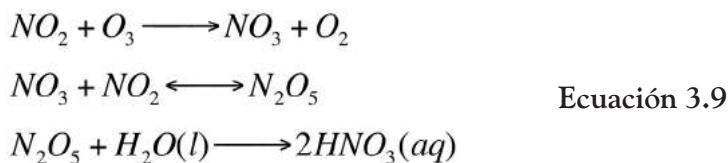


3.4.2 Partículas de nitratos secundarios

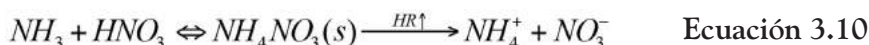
El NO_2 es un gas emitido en baja proporción en procesos de combustión (acompañado por óxido nítrico, NO , el cual es mayoritario), pero se forma también por la oxidación atmosférica del óxido nítrico. Al igual que en los sulfatos, existen mecanismos de formación de nitratos en fase gaseosa y acuosa. El mecanismo que predomina en la formación de nitratos en fase gaseosa es la reacción del radical $\bullet OH$ con el NO_2 para formar ácido nítrico HNO_3 , de acuerdo al esquema en fase gaseosa (EPA, 1995):



La reacción en fase acuosa ocurre en la superficie de partículas húmedas o en gotas de nubes o de niebla. La secuencia de reacciones es la siguiente (EPA, 1995):



Ambos mecanismos forman ácido nítrico gaseoso, el cual es removido de la atmósfera por precipitación aumentando la acidez de la lluvia, o reacciona con el amoníaco para formar partículas sólidas de nitratos o nitrato de amonio en fase acuosa, de acuerdo a las reacciones

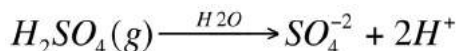


Todas estas reacciones de oxidación involucran la presencia de oxidantes tales como O_3 , H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ y O_2 , los cuales forman parte de la cadena de reacciones de la fotoquímica del ozono. En otras palabras, la formación de estos aerosoles secundarios está acoplada a la formación de oxidantes fotoquímicos en la atmósfera (caso del ozono), la que se discute más adelante en el Capítulo 6.

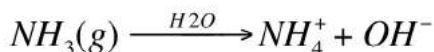
3.4.3 Equilibrio del sistema amonio-sulfato-nitrato-agua

En primer lugar, cuando está presente tanto el ácido sulfúrico como el ácido nítrico, se produce una competencia por la neutralización con el amoníaco. Además, los ácidos son extremadamente solubles en la fase acuosa; a partir de resultados termodinámicos se han establecido las siguientes reglas de comportamiento:

Regla 1: El ácido sulfúrico siempre forma un aerosol acuoso:

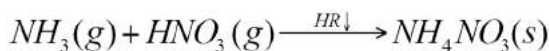


Regla 2: El amoníaco se disuelve en la fase acuosa hasta que se titula completamente la acidez, o hasta que se disuelve totalmente como ion amonio:



Regla 3: El nitrato pasa a formar aerosol siempre que haya amoníaco disponible para neutralizarlo (i.e., después de la neutralización del sulfato), según la ecuación 3.7.

Regla 4: El ácido nítrico y el amoníaco disponible pueden formar un aerosol (sólido) si y solo si la humedad relativa es baja:



En primer lugar, consideremos el caso del sistema amoniaco-ácido nítrico-nitrato de amonio. En la reacción (3.10) la formación de nitrato de amonio sólido se manifiesta siempre y cuando la humedad ambiental esté por debajo de la humedad relativa de delicuescencia (HRD, ver sección 3.6.1), la que está dada por la siguiente ecuación (válida para una presión de 1 atm):

$$\ln(HRD) = \frac{723,7}{T} + 1,6954 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

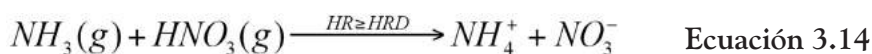
Y en tal caso la constante de equilibrio para la ecuación (3.10) viene dada por:

$$\exp\left[\frac{\mu_{NH_4NO_3}^* - \mu_{NH_3}^0 - \mu_{HNO_3}^0}{RT}\right] \equiv K_p(T) = \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{Total}}\right) \cdot \left(\frac{P_{HNO_3}}{P_{Total}}\right) \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde se ha considerado que los gases se comportan como gases ideales y el sólido tiene un potencial químico que solo depende de la temperatura y la presión. A 1 atm de presión total se tiene:

$$\ln\{K_p[ppb^2]\} = 84,6 - \frac{24.220}{T} - 6,1 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Si la humedad relativa es superior a HRD, entonces el nitrato de amonio sólido forma un electrolito fuerte en la fase acuosa:



Y ahora la expresión para la constante de equilibrio es similar a la ecuación (3.12), excepto que los potenciales químicos en solución corresponden a una solución altamente no ideal. En otras palabras, a la misma temperatura y presión, el valor de K_p es distinto para ambos casos.

Ahora consideremos el caso de la presencia de sulfatos en el ambiente, donde se presenta la competencia del ácido sulfúrico y del ácido nítrico por el amoniaco.

Caso 1: Deficiencia de amoniaco. Aplicando las reglas 1-4, se evalúa primero el amoniaco neutralizado por el ácido sulfúrico; si no hay suficiente amoniaco para neutralizar el ácido sulfúrico, se asume que se forma tanto sulfato de amonio como bisulfato de amonio: NH_4HSO_4 ; el aerosol es ácido y no hay posibilidad de formación del nitrato de amonio.

Caso 2: Exceso de amoniaco. Si el amoniaco está en exceso estequiométrico: $[NH_3] > 2[H_2SO_4]$, entonces se asume que se forma sulfato de amonio sólido. Si queda suficiente amoniaco presente, se va también a formar nitrato de amonio sólido. Esto asume que la humedad relativa es menor a la de deliquesencia para ambos aerosoles.

A altas humedades relativas, se debe considerar la presencia de la fase acuosa. Además, en el caso 2 de exceso de amoniaco, la constante de equilibrio K_p depende de las actividades iónicas del amonio y nitrato, las que son modificadas debido a la presencia de sulfato solubilizado. Dada esta no idealidad en soluciones líquidas, es necesario hacer los cálculos de equilibrio empleando métodos numéricos (Seinfeld y Pandis, 2006). En tal caso no se sabe de antemano como se va a repartir el amoniaco, ácido sulfúrico y nítrico en la fase gaseosa, partícula o acuosa, por lo que los cálculos son iterativos. Una manera rigurosa de resolver el problema consiste en la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, considerando la formación de fases sólidas (Amundson y otros, 2007).

Ejemplo 3.3

En el invierno de 1999 se realizó una campaña de medición de aerosoles secundarios en la ciudad de Santiago. La siguiente tabla resume los datos medidos en la estación de monitoreo Parque O’Higgins (Estación N) el 26 de julio entre las 16:00 y 20:00. Todas las concentraciones (gases y partículas) están expresadas en $[\mu g/m^3]$.

MP _{2.5}	C _{orgánico}	C _{elemental}	NH ₄	SO ₄	NO ₃	HNO ₃	NH ₃	T(°C)	HRel.
56	6,3	8,4	8,7	12,1	14,1	0,9	6,7	18,5	40%

- a) En el aerosol secundario, ¿el amonio está neutralizado como sulfato de amonio: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o como bisulfato de amonio: NH_4HSO_4 ?
- b) ¿Está el nitrato de amonio sólido en equilibrio con sus gases formadores en la reacción (3.10)?
- c) ¿Falta algún componente del $\text{MP}_{2.5}$ en la tabla anterior? Si su respuesta es afirmativa, ¿cuál podría ser? ¿En qué concentración debería estar?
- d) Si a la noche la humedad relativa sube por sobre 90%, ¿qué cambios ocurrirían en las partículas de aerosoles secundarios en esas condiciones nocturnas?
- a) Primero calculamos el cociente estequiométrico molar de amoniaco a ácido sulfúrico:

$$\frac{2[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{2 \cdot 6,7/17}{12,1/96} = \frac{0,788}{0,126} = 6,25$$

Luego hay suficiente amoniaco para neutralizar todo el ácido sulfúrico. Por lo tanto, la cantidad de amonio sólido ligada al sulfato está dada por:

$$[\text{NH}_4]_{\text{sulfato}} = (12,1/96) \cdot (2 \cdot 18) = 4,54 [\mu\text{g}/\text{m}^3], \text{ y el amonio restante es:}$$

$$[\text{NH}_4]_{\text{no sulfato}} = 8,7 - 4,54 = 4,16 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$$

- c) A la temperatura ambiental de 18,5 °C (291,7 K) la humedad relativa de deliquesencia (HRD) para el nitrato de amonio está dada por la ecuación (3.11):

$$\text{HRD} = \exp\left\{\frac{723,7}{291,7} + 1,695\right\} = \exp(4,176) = 65\%$$

Por lo tanto, el nitrato de amonio puede formarse como sólido en esas condiciones, de acuerdo a la ecuación (3.10), con una constante de equilibrio dada por la ecuación (3.13):

$$\ln\{K_p [\text{ppb}^2]\} = 84,6 - \frac{24.220}{291,7} - 6,1 \cdot \ln\left(\frac{291,7}{298}\right) = 1,7 \rightarrow K_p = 5,5 [\text{ppb}^2]$$

Ahora bien, las concentraciones de amoniaco y ácido nítrico en ppb están dadas por:

$[\text{NH}_3] = 6,7 \cdot 24,3/17 = 9,58 \text{ ppb}$; $[\text{HNO}_3] = 0,9 \cdot 24,3/63 = 0,35 \text{ ppb}$; por lo que el producto de ambas concentraciones es: $[\text{NH}_3] \cdot [\text{HNO}_3] = 9,58 \cdot 0,35 = 3,35 \text{ [ppb}^2\text{]} < K_p$ luego desde el punto de vista termodinámico no se presentan condiciones de equilibrio para el nitrato de amonio con respecto a sus gases precursores. Sin embargo, las concentraciones ambientales de amonio están neutralizando al ion nitrato, ya que:

$$\left(\frac{[\text{NH}_4]}{[\text{NO}_3]} \right)_{\text{observado}} = \frac{4,16 \cdot 24,3/18}{14,1 \cdot 24,3/62} = \frac{5,62}{5,53} \approx 1$$

Por lo tanto, desde el punto de vista estequiométrico, existe nitrato de amonio sólido con una concentración total de $18,3 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$, aunque no está en equilibrio termodinámico con el amoníaco ni con el ácido nítrico. Si se pudiera aislar una muestra del aire y mantener en un sistema cerrado, el nitrato de amonio sólido se descompondría parcialmente a amoníaco y ácido nítrico, de manera que el producto $[\text{NH}_3] \cdot [\text{HNO}_3]$ alcance el valor de equilibrio K_p .

En todo caso, hay que considerar la posibilidad de errores en las determinaciones de las concentraciones ambientales en la tabla anterior, y al hecho de que se tomó un promedio de 4 horas de mediciones.

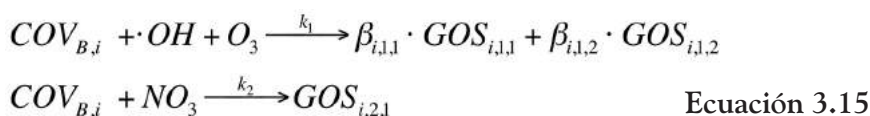
- c) Si se suman todos los componentes en fase partícula, se llega a un total de $49,6 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$, es decir, hay una diferencia de $6,4 \text{ } [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ con respecto al total del $\text{MP}_{2,5}$ medido. La diferencia se puede atribuir en gran parte al carbono orgánico, ya que en la medición de este componente no se incluye el oxígeno e hidrógeno presentes en él. Tampoco se puede descartar el polvo suspendido por el viento y por los vehículos, lo cual es plausible debido a la baja humedad relativa en el período de medición, ni la presencia de aerosol marino (NaCl), que es capaz de llegar desde la costa hasta Santiago bajo condiciones meteorológicas específicas (Jorquera y Barraza, 2012).
- d) En esas condiciones nocturnas tanto el sulfato de amonio como el nitrato de amonio se solubilizan en la fase acuosa, quedando como gotas de soluciones líquidas, debido al fenómeno de la deliquesencia.

3.4.4 Generación de aerosoles secundarios orgánicos (AOS)

Un problema más complejo está dado por la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS), que se originan por la oxidación en la atmósfera

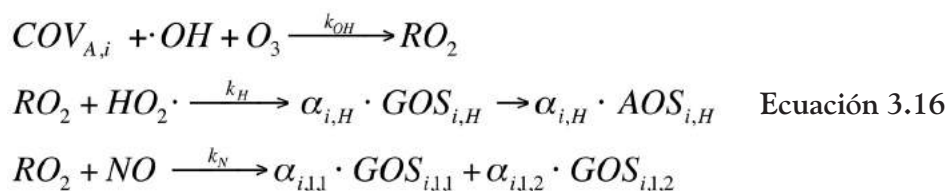
de un gran número de compuestos orgánicos volátiles (COV), los que progresivamente aumentan su peso molecular, con lo cual se hacen menos volátiles y empiezan a pasar a la fase partícula. La complejidad de estos procesos se debe a la gran cantidad de COV (biogénicos y antropogénicos) que son emitidos, lo que conduce a distintos mecanismos de formación de AOS en la atmósfera. A continuación se describe brevemente como se pueden representar estos procesos.

Para COV de origen biogénico se pueden plantear las siguientes reacciones (Hoyle y otros, 2007):



Donde los coeficientes estequiométricos β dependen de cada tipo de COV biogénico (terpenos, sesquiterpenos, alcoholes, acetonas, isopreno), al igual que los compuestos gaseosos orgánicos secundarios así formados (GOS).

Para los COV antropogénicos se produce primero una oxidación con el radical hidroxilo (OH) en presencia de ozono para producir un radical peróxido orgánico (RO_2), que reacciona posteriormente con el óxido nítrico (NO) o el radical hidroperoxilo ($HO_2\cdot$), dependiendo si los niveles de NOx son altos o bajos, respectivamente (Henze y otros, 2008):



Ahora los coeficientes estequiométricos α dependen de cada tipo de COV antropogénico, al igual que los compuestos gaseosos orgánicos secundarios así formados (GOS). Actualmente solamente los compuestos aromáticos (i = benceno, tolueno y xilenos) se han modelado en detalle (Henze y otros, 2008). Luego, se asume que cada producto gaseoso secundario alcanza el equilibrio con su respectivo compuesto condensado en fase sólida, de acuerdo a la expresión:

$$[GOS]_{i,j,k} = \frac{[AOS]_{i,j,k}}{M \cdot K_{i,j,k}} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Donde $AOS_{i,j,k}$ es el aerosol orgánico secundario en equilibrio de fases con el producto $GOS_{i,j,k}$ a través de la constante de partición $K_{i,j,k}$ y M es la masa total de carbono orgánico (primario + secundario) en el sistema (Odum y otros, 1996). Esta última cantidad se debe calcular iterativamente a partir de la identidad:

$$\sum_{i,j,k} \left[\frac{K_{i,j,k}(T) \cdot ([AOS]_{i,j,k}^0 + [GOS]_{i,j,k}^0)}{1 + K_{i,j,k}(T) \cdot M} \right] + \frac{[AOP] + \sum_i [AOS]_{i,H}}{M} = 1$$

Ecuación 3.18

Donde el superíndice '0' representa las condiciones iniciales, AOP es el aerosol orgánico primario en el sistema y se asume que el producto gaseoso de la oxidación con HO_2 en (3.16) condensa directamente a la fase partícula. La ecuación (3.18) es no lineal, por lo que se requiere de algoritmos numéricos para resolverla en cada caso. Notar que las constantes de partición K dependen de la temperatura ambiental a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

En resumen, la generación de AOS es un proceso dinámico que requiere ser simulado numéricamente para poder ser representado, debido a la gran cantidad de COV que participan en los procesos de formación de precursores gaseosos (GOS) y al hecho de que intervienen radicales libres y óxidos de nitrógeno, los cuales a su vez participan en el ciclo fotoquímico del ozono (Capítulo 6), por lo que ambas dinámicas (aerosoles secundarios y ozono) están acopladas y deben resolverse simultáneamente.

3.5 Efectos del material particulado en ecosistemas y materiales

La contaminación por material particulado causa numerosos efectos negativos sobre la salud humana, lo cual se ha discutido en detalle en el capítulo anterior. Los otros efectos sobre el ambiente son el daño de materiales, reducción de la visibilidad, cambios climáticos, daños sobre las plantas y ecosistemas.

3.5.1 Efectos en el clima

Las emisiones de material particulado tienen el potencial de afectar el clima de la tierra. Esto debido a su capacidad de absorber y dispersar la radiación solar, lo que afecta el balance de energía radiactiva de la tierra (Schulz y

otros, 2006; Bauer y otros, 2010). Además, las partículas pueden actuar como núcleos de condensación del vapor de agua e influir así en la formación de las nubes y alterar los patrones de precipitación a escala global (Peters y otros, 2012). Finalmente, ellas pueden actuar como núcleos de congelación y acelerar los procesos de precipitación de nieve. Todos estos procesos son complejos, lo que dificulta estudiar estos efectos sobre el clima en forma cuantitativa. Para una discusión introductoria, ver el artículo de Hansen y Sato (2001). Para información más actualizada, revisar los últimos antecedentes del IPCC (<http://www.ipcc.ch/>).

3.5.2 Efectos en los materiales

La contaminación por material particulado es causante en las ciudades del ennegrecimiento de los edificios y monumentos, de la decoloración de las superficies pintadas y el ensuciamiento de los textiles y estructuras por el hollín. Las partículas ácidas como sulfatos y nitratos promueven la corrosión y erosión de materiales como la piedra caliza, metales y pinturas, promoviendo daños estructurales. Las partículas contribuyen a la erosión y corrosión debido a sus propiedades electrolíticas, higroscópicas, de acidez y por su habilidad de sorber gases corrosivos, principalmente dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno. La tasa de corrosión depende de factores como la velocidad de depositación y la composición química de las partículas, la humedad ambiental, etcétera.

3.5.3 Efectos en vegetales

La vegetación se ve afectada por la presencia de cantidades excesivas de partículas atmosféricas. Estas recubren las hojas tapando las estomas, lo que produce una disminución en la absorción de anhídrido carbónico y la reducción en la intensidad de luz recibida. Esto produce la detención del crecimiento de las plantas, y a la baja del rendimiento de las cosechas. Algunos elementos específicos como el flúor son capaces de causar daños severos a las especies más vulnerables (Emberson y otros, 2003).

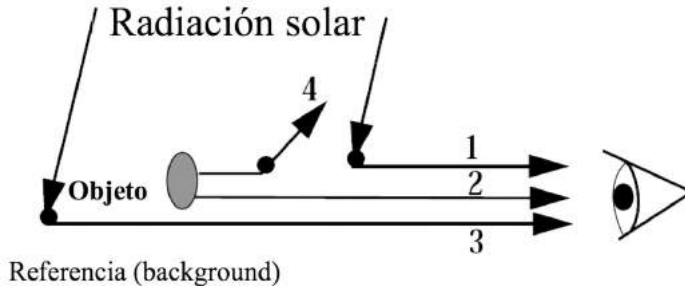
3.5.4 Efectos en la visibilidad

Uno de los efectos más evidentes de la contaminación por material particulado es la reducción de la visibilidad, lo que afecta el bienestar de la población, principalmente en su trabajo y recreación. La visibilidad de un

objeto está determinada por su contraste con respecto al fondo visual (líneas 2 y 3 en la siguiente figura); este contraste es reducido por las partículas: a) interfiriendo con la línea visual (línea 1), y b) dispersando la luz emitida por el objeto, desviándola fuera de la línea visual (línea 4).

FIGURA 3.9

Esquema de cómo afectan las partículas a la visibilidad. Fuente: Jacob (1999)



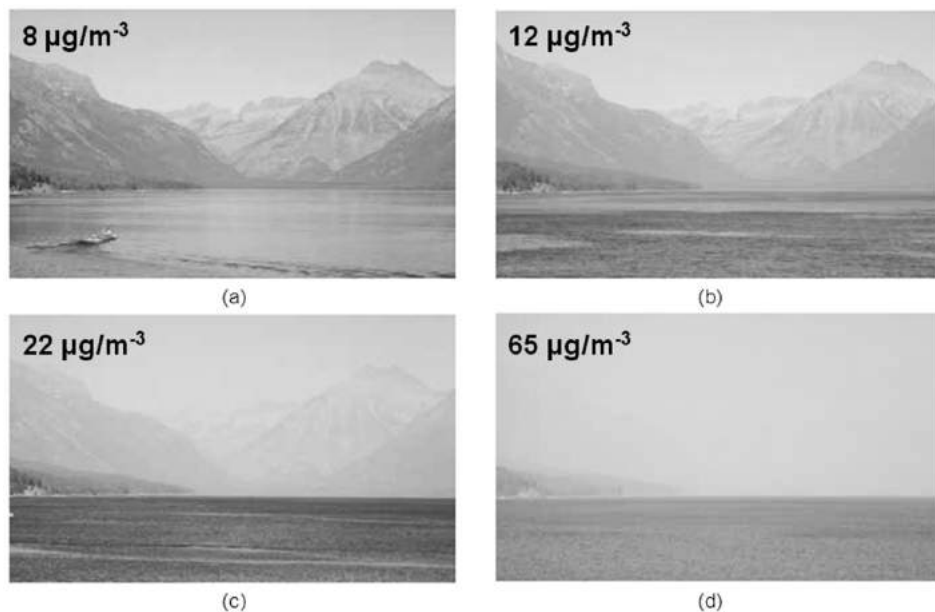
Los efectos en la visibilidad se producen de dos formas: (1) como daños locales causados por grandes fuentes puntuales y (2) por nubosidad regional producida por multitud de fuentes en una vasta área. La eficiencia con que las partículas causan la pérdida en la visibilidad, depende de su diámetro, forma y composición química. Las partículas finas son las principales causantes de este deterioro y dentro de estas los sulfatos, nitratos y el carbono elemental y orgánico son los más perjudiciales. Estas partículas finas son eficientes en dispersar la luz, ya que su tamaño es comparable a su longitud de onda. La **Figura 3.10** muestra un ejemplo de una misma escena con distinta visibilidad dependiendo de las concentraciones de material particulado fino.

3.6 Procesamiento de aerosoles en la atmósfera

Las partículas presentes en la atmósfera pasan por una serie de procesos como son su formación, crecimiento, transporte, reacciones químicas, equilibrios de fase y finalmente su remoción. Estos procesos determinan características como la distribución de tamaños, composición química, tiempo de residencia y distribución espacial del material particulado y son descritos a continuación.

FIGURA 3.10

Efectos de la visibilidad en una escena, para distintos niveles de concentración ambiental de material particulado fino. Ubicación: Glacier National Park, Montana, EE.UU.. Fuente: Daniel Jacob, Harvard University



3.6.1 Mecanismos de nucleación, condensación y coalescencia de partículas

Al mismo tiempo que las partículas crecen por conversión de gas a partícula (formación de aerosoles secundarios), también lo hacen por coalescencia (colapso de dos o más partículas). Aunque la masa total de partículas se mantenga constante, el número de estas tiende a disminuir por coalescencia, reduciendo la superficie total, situación que es favorable termodinámicamente (la energía libre del sistema disminuye).

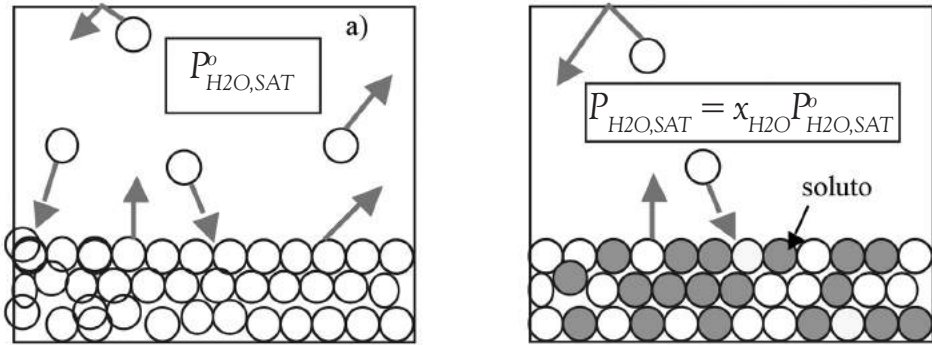
Otra clase importante de mecanismos de conversión gas-partícula son las reacciones en fase acuosa. En estas el gas es disuelto en una partícula higroscópica o en una gota, donde reacciona con otros solutos disueltos. Por lo tanto, las condiciones de alta humedad y la nubosidad influyen en el número de partículas, la concentración en masa, la composición química y otras propiedades del material particulado.

La **Figura 3.11** muestra cómo analizar el caso de una gota líquida que contiene un soluto sólido. Al aplicar la Ley de Raoult, la presión de saturación del agua es menor cuando hay soluto presente en la gota de líquido.

FIGURA 3.11

Equilibrio de fases en: a) Agua pura; b) Agua que contiene un soluto disuelto.

Fuente: Daniel Jacob, Harvard University



Si ahora consideramos, por ejemplo, que el soluto es cloruro de sodio, entonces las siguientes restricciones se producen en ese sistema:

$$\begin{aligned} x_{Na+} x_{Cl-} &\leq K_s \\ x_{Na+} &= x_{Cl-} \\ x_{Na+} + x_{Cl-} + x_{H_2O} &= 1 \end{aligned} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

La primera de las ecuaciones corresponde al equilibrio de solubilidad, la segunda a la condición de neutralidad y la tercera al balance de masas. Luego, si se plantea la restricción de que el soluto permanezca completamente disuelto en la fase líquida, entonces se debe cumplir que:

$$HR > 100 \left(1 - 2\sqrt{K_s} \right) \equiv HRD \quad \text{Ecuación 3.20}$$

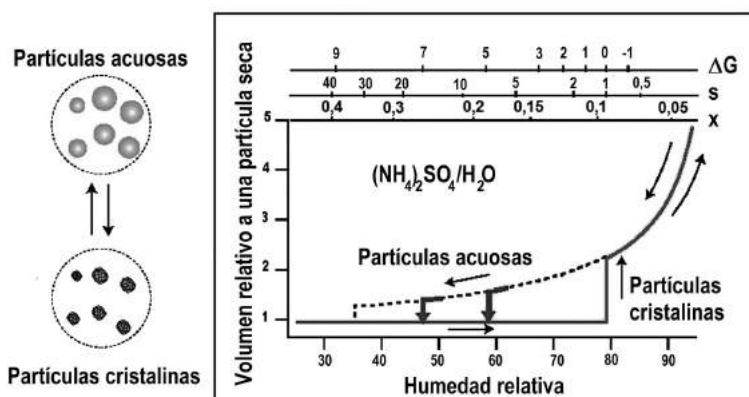
Esto define la humedad relativa en el punto de deliquesencia (HRD), es decir, la mínima humedad relativa que soporta una disolución del cloruro de sodio en la fase acuosa. A menores valores de la humedad relativa, las partículas permanecen en fase sólida. Otro aspecto que es relevante es que este tipo de

equilibrio físico presenta el fenómeno de la histéresis, ya que los procesos de humidificación o secado de partículas no pasan por la misma trayectoria, como se muestra en la Figura 3.12.

Sin embargo, cuando se presentan múltiples solutos (cloruro de sodio, sulfatos, nitratos, etcétera), el fenómeno de deliquesencia se torna más complejo, ya que se presentan interacciones entre múltiples iones en fase acuosa. En esos casos se debe aplicar un modelo cuantitativo que represente la complejidad del equilibrio entre las múltiples fases. Entre los modelos que simulan esos fenómenos, podemos mencionar Isorropia³³ (Fountoukis y Nenes, 2007), Mosaic (Zaveri y otros, 2008) y Madrid (Zhang y otros 2010), entre otros.

FIGURA 3.12

Ejemplo de equilibrio partícula-agua y el fenómeno de histéresis, para el caso del sulfato de amonio. Fuente: Daniel Jacob, Harvard University



3.6.2 Mecanismos de depositación y remoción

Las partículas en el aire se encuentran en constante movimiento. Estos son el movimiento browniano, el que consiste en el desplazamiento constante y aleatorio a lo largo de una trayectoria irregular, causado por el bombardeo de las moléculas de aire que rodean la partícula. Este es importante en partículas pequeñas y se relaciona con el coeficiente de difusión de ellas. Otro movimiento importante de las partículas es producido por la fuerza de gravedad de la tierra, la que es importante en partículas más grandes y se caracteriza por la velocidad de sedimentación (ver **Figura 3.1** para apreciar los valores típicos).

³³ Disponible en: http://isorropia.eas.gatech.edu/index.php?title=Main_Page

Los procesos anteriores provocan que las partículas permanezcan un tiempo limitado en la atmósfera, siendo arrastradas hacia la superficie donde son removidas del aire. Existen dos mecanismos distintos para la depositación de las partículas: la depositación seca y la húmeda, las que serán descritas a continuación.

3.6.2.1 *Depositación seca*

La depositación seca es un proceso que ocurre en ausencia de precipitaciones, en que las partículas atmosféricas son transportadas a la superficie de la tierra, donde son removidas. Consta de tres etapas: (1) transporte de la partícula cerca del suelo, por procesos turbulentos; (2) difusión a través de la delgada capa laminar de aire sobre el suelo; y (3) adhesión a la superficie.

El transporte de las partículas hacia la superficie está controlado por la turbulencia atmosférica para las partículas pequeñas ($< 2 \mu\text{m}$), y se incrementa en las partículas más grandes por la sedimentación gravitacional. Para atravesar la capa laminar sobre la superficie de la tierra, la velocidad de transporte está controlado por la difusión molecular y es modificada por la presencia de reacciones químicas y el tipo de superficie; luego las moléculas más reactivas (como el SO_2 o el HNO_3) depositan más rápido que las inertes (como el CO , NO), la presencia de vegetación acelera el proceso, etcétera. Para más detalles, consultar Seinfeld y Pandis (2006).

La velocidad de depositación seca presenta un mínimo para diámetros de partículas entre 0,1 a $1 \mu\text{m}$ (**ver Figura 3.13**). Para tamaños menores, la depositación aumenta debido al incremento de la difusión molecular de las partículas (crece la frecuencia de movimientos y por lo tanto la probabilidad de ser capturadas por la superficie). Sobre el tamaño mínimo, la velocidad de depositación aumenta por el incremento en la velocidad de sedimentación. Por lo tanto, las partículas en el modo de acumulación tienden a persistir en la atmósfera en condiciones secas, potenciando aún más sus efectos en la salud de las personas.

3.6.2.2 *Depositación húmeda*

Las partículas son recogidas al interior de las nubes, al servir como núcleos para la formación de gotas. Estas posteriormente pueden caer en forma de lluvia removiendo los contaminantes. Este proceso es importante principalmente en partículas finas, siendo las partículas en el modo de acumulación las que más aportan a la creación de gotas de lluvia, ya que son más efectivas en formar núcleos de condensación de gotas de lluvia.

Las partículas también pueden ser recogidas bajo las nubes cuando son interceptadas por las precipitaciones (lluvia, nieve, etcétera). Este proceso es

más importante para las partículas gruesas que para las finas, y depende también de la solubilidad que posean los componentes principales de las partículas.

Una manera simple de reportar los resultados de las mediciones experimentales consiste en entregar los coeficientes de lavado (*scavenging ratios*), que corresponden al cociente entre la concentración de material particulado en las gotas que han precipitado y la concentración del material particulado en el aire en contacto con las gotas, ambas medidas a nivel del suelo o donde se recolecta la lluvia.

Por ejemplo, la **Tabla 3.4** entrega algunos valores medidos experimentalmente. En la medida en que este cociente es mayor, más rápidamente se remueve una especie dada por depositación húmeda. Notar que los valores difieren considerablemente de estudio a estudio, de manera que este parámetro se debe considerar con precaución, ya que es una medida muy simplificada de un fenómeno complejo (Seinfeld y Pandis, 2006, Capítulo 20). Los números entre paréntesis en la tabla se refieren a distintos experimentos, citados en la referencia original (EPA, 1995).

FIGURA 3.13

Velocidades de depositación seca (cm/s) en función del tamaño de partícula y del tipo de superficie; adaptado de (EPA, 2004)

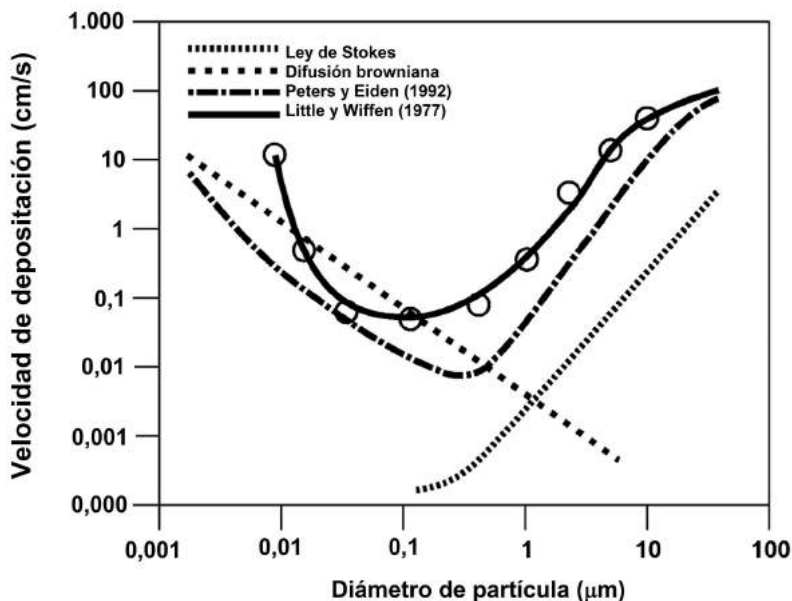


TABLA 3.4
Coeficientes de Lavado (*Scavenging Ratios*) (Adimensional)^a

Elemento	M.G.	Med. (1)	S.D.	M.A.	M.A. (2)	M.G. (3)	M.G. (4)	M.A. (5)	M.A. (6)	M.G. (7)	M.A. (8)
Cl	2.941	2.917	4,73	7.710	600	350	1.400				2.300
S	743	753	1,98	940	700			1.000			
Na	444	530	3,17	744	560	360	2.100				2.900
K	951	970	2,30	1.325	620	300	2.000		548		
Mg	596	682	2,39	816	850	400			457		
Ca	1.048	1.097	2,49	1.579	1.890	320	1.100		352		2.100
Zn	767	707	2,65	1.226		790		820	179	612	1.050
Al	291	283	2,72	459		580	1.300			756	620
Si	373	405	2,35	533							
Fe	184	194	2,51	267		390	600		253	468	890
Mn	146		1,36	171		250	2.100	3.600	370	756	760

aMG = Media geométrica; MA = Media aritmética; Med. = Mediana; SD = Desviación estándar geométrica

3.6.3 Representación de procesos de generación de aerosoles secundarios

Como ya se ha visto en la sección 3.4.3, el equilibrio termodinámico de los aerosoles inorgánicos más abundantes (nitratos, sulfatos, amonio) en presencia de agua se conoce con bastante detalle, por lo que es posible simular su formación a partir de las emisiones de los gases precursores (NO_x, SO_x, NH₃), la dispersión de esas emisiones en la atmósfera, la formación de ácidos nítrico y sulfúrico, y la tendencia a alcanzar el equilibrio de fases en esos sistemas inorgánicos mediante la neutralización de los gases ácidos con amoniaco, aerosol marino o polvo mineral.

Hay que considerar que la atmósfera es un sistema abierto, por lo cual es necesario representar el transporte de las emisiones de precursores gaseosos y todos los procesos nombrados anteriormente para estimar las concentraciones ambientales de aerosoles inorgánicos secundarios en una zona geográfica dada. Para esto los modelos simulan la incorporación de gases precursores (NO_x, SO_x), su oxidación, neutralización, deliquesencia, etcétera, a medida que integran las ecuaciones dinámicas de conservación de masa de cada especie química modelada (Seinfeld y Pandis, 2006; Jacobson, 2008).

En la simulación numérica del aerosol orgánico secundario, la ecuación (3.18) se resuelve en el tiempo, y a medida que los COV precursores se oxidan, estos generan más componentes orgánicos secundarios [GOS],⁰ los cuales se

añaden en esa ecuación para actualizar las concentraciones en las fases de vapor y sólida. En general, los AOS se producen en mayor cantidad a partir de los COV biogénicos (más reactivos) y no de los antropogénicos (menos reactivos), ya que estos últimos necesitan más tiempo para reaccionar, por lo que están afectados por una mayor dilución atmosférica y remoción por depositación. Para más detalles, supuestos, parámetros, etcétera, consultar Hoyle y otros (2007) y Henze y otros (2008).

3.7 Relación emisión-concentración para el material particulado y gases

Como se ha presentado en el Capítulo 1, la secuencia de análisis descrita por la **Figura 1.1** requiere disponer de una relación cuantitativa entre las emisiones de contaminantes y los impactos respectivos en concentraciones ambientales. Para esto es necesario considerar los mecanismos de emisión y procesamiento atmosférico de los contaminantes, procesos que se han detallado en este capítulo especialmente en el caso del material particulado. En esta sección se presenta un modelo sencillo de la relación emisión-concentración, con el objeto de estimar cambios de largo plazo en las concentraciones ambientales, asociados a políticas de reducción de emisiones por ejemplo.

3.7.1 Modelo de caja euleriano para una ciudad

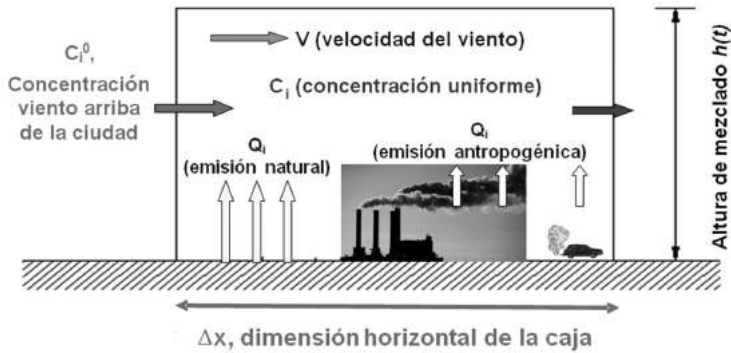
En una zona urbana coexisten numerosas fuentes individuales de contaminantes, lo que hace muy compleja la modelación de cada fuente por separado, debido a que se necesita una gran cantidad de información detallada para poder definir las respectivas emisiones; por ejemplo, si se quisiera aplicar la Ecuación (1.1). Los modelos de caja permiten simplificar estas situaciones, agregando espacialmente todas las fuentes y obteniéndose así un modelo sencillo de la relación emisión-concentración.

El modelo de caja euleriano encierra la atmósfera de la ciudad en una caja, cuya altura está dada por la altura de mezclado h , la que corresponde al dominio vertical donde se produce la mezcla turbulenta de los contaminantes (ver más detalles en Capítulo 4).

El modelo se basa en la conservación de masa de un contaminante en el volumen de la caja, dado por $\Delta x \cdot \Delta y \cdot h$. Se supone que los contaminantes se encuentran completamente mezclados entre el suelo y la altura de mezclado h , y que la velocidad del viento es conocida.

FIGURA 3.14

Representación esquemática de un modelo de caja y parámetros involucrados



El balance de masa para el contaminante i en el volumen de la caja, resulta en (Seinfeld y Pandis, 2006):

$$\frac{d}{dt}(C_i \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot h) = Q_i + R_i \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot h - S_i + V \cdot h \cdot \Delta y \cdot (C_i^o - C_i) \quad \text{Ecuación 3.21}$$

Donde:

- C_i : Concentración de contaminante i en la caja [Masa/Volumen]
- C_i^o : Concentración de contaminante i viento arriba o de background [Masa/Volumen]
- V : Velocidad del viento [L/T]
- h : Altura de mezcla [L]
- Q_i : Tasa de emisión de i [Masa/Tiempo]
- S_i : Tasa de remoción de i [Masa/Tiempo]
- R_i : Tasa de formación química de i [Masa/(Volumen/Tiempo)]

La ecuación anterior se puede simplificar dividiendo por $\Delta x \cdot \Delta y$ (área de la ciudad, la cual es constante):

$$\frac{d}{dt}(C_i \cdot h) = q_i + R_i \cdot h - s_i + V \cdot \frac{h}{\Delta x} \cdot (C_i^o - C_i) \quad \text{Ecuación 3.22}$$

Donde q_i y s_i corresponden a las tasas de emisión y remoción de i por unidad de área, respectivamente, y se ha tomado un valor promedio representativo de toda la ciudad.

En la ecuación anterior el término de la derecha registra los cambios en la concentración del contaminante i como resultado de la emisión, reacción química, remoción y advección (transporte por acción del viento), respectivamente.

3.7.2 Modelación de los procesos de depositación

Ahora se procede a especificar más el modelo de caja, considerando el caso en que la reacción química en la atmósfera no se modela en forma explícita y que el término de remoción se descompone en depositación seca y húmeda. Por lo tanto se tiene que:

1. El término de depositación seca se escribe como $s_i = V_{d,i} \cdot C_i$, con $V_{d,i}$ la velocidad de depositación seca. Este es un parámetro físico que se ha medido en muchas zonas y que toma típicamente el valor de 0,001 m/s para el $MP_{2.5}$ (**Figura 3.13**). Para gases varía bastante dependiendo de las posibles interacciones del gas con la superficie, y así $v_{d,i}$ vale típicamente 0,01 m/s para el SO_2 y prácticamente cero para el CO.
2. El término de depositación húmeda se pone como $S_{PM10} = V_w \cdot C_i$, donde V_w corresponde a la velocidad de depositación húmeda y C_i la concentración de MP. La velocidad de depositación húmeda V_w puede ser calculada por la expresión:

$$V_w = \omega_R p_o \quad \text{Ecuación 3.23}$$

Donde p_o es la intensidad de la lluvia [mm/h] y ω_R es la razón de lavado o *washout ratio*, un término adimensional que corresponde al cociente entre la concentración del contaminante en la gota de lluvia y la concentración de este en el aire en contacto con la gota. Para el material particulado se conoce esta razón de lavado de la literatura (Seinfeld y Pandis, 2006). Los valores típicos de ω_R son del orden de 2×10^4 y 4×10^4 para $MP_{2.5}$ y $MP_{10-2.5}$, respectivamente (Jorquera, 2002); para gases varía mucho dependiendo de la solubilidad del gas.

3.7.3 Ecuación del modelo de caja y resolución temporal de las concentraciones

Para resolver la ecuación diferencial del modelo de caja, se asume que para promedios semanales, mensuales o de mayor plazo se alcanza un estado estacionario en el que los procesos de ingreso y egreso de material particulado al volumen de control se equilibran, con lo cual se llega al resultado:

$$C_i = \frac{q_i + h \cdot R_i + \left[\frac{Vh}{\Delta x} \right] C_i^0}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{Vh}{\Delta x} \right]} \quad \text{Ecuación 3.24}$$

En esta ecuación se usan promedios mensuales o de mayor plazo. Así, por ejemplo, p_0 en la ecuación (3.23) se estima como la precipitación total del mes (en mm de agua) dividida por el número de horas en el mes (720 en meses de 30 días). Para el tratamiento de promedios diarios se debe hacer un análisis más detallado (Jorquera, 2002).

3.7.4 Contaminantes analizados por el modelo de caja

Un problema asociado a usar la ecuación anterior es que no podemos estimar el término de reacción química (R_i), ya que la complejidad de los procesos de formación de aerosoles secundarios no nos permite avanzar más en su modelación, al menos no con el nivel de detalle en el cual el presente modelo simple se enmarca. En otras palabras, al no considerar explícitamente la generación de $MP_{2.5}$ secundario (orgánicos e inorgánicos) asociadas a las emisiones de SO_x , NO_x y COV , vamos a usar un modelo más simple que omite estos efectos no lineales.

A continuación mostraremos cómo se aplica este modelo, para lo cual necesitamos tanto datos de monitoreo ambiental como de inventarios de emisiones y de modelos de receptor en el caso del material particulado.

Ejemplo 3.4

En el caso de Santiago, en el 2005 se midió un promedio anual de MP_{10} y de $MP_{2.5}$ de 65,1 y 31,3 ($\mu g/m^3$), respectivamente, un promedio anual de CO de 1.054 ($\mu g/m^3$) en la ciudad y una concentración de background de 100 ($\mu g/m^3$) para el CO .

a) Caso del CO

El inventario 2005 de DICTUC para la Región Metropolitana entrega una estimación de las emisiones de CO de 210.000 (t/año). Con este dato es posible entonces estimar el factor meteorológico (o de ventilación) de la siguiente forma:

- El CO es un gas inerte a escala urbana (no hay reacciones).

- Los niveles de CO fuera de la ciudad son muy inferiores a los medidos en la red Macam.
- El CO tiene velocidades de deposición (seca y húmeda) totalmente despreciables.

Esto permite estimar el factor meteorológico ($V_h/\Delta x$) si se tiene certidumbre en las emisiones de CO en la ciudad:

$$\frac{q_i + \left[\frac{V_h}{\Delta x} \right] C_i^0}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{V_h}{\Delta x} \right]} = \frac{210.000 \cdot \alpha / (650 \times 10^6) + 100 \cdot \left[\frac{V_h}{\Delta x} \right]}{0 + 0 + \left[\frac{V_h}{\Delta x} \right]} = 1.054 \Rightarrow \left[\frac{V_h}{\Delta x} \right] = 0,010 \text{ (m/s)}$$

En donde $\alpha = 10^{12} / (8.760 \cdot 3.600) = 31.710$ es un factor de conversión para expresar la emisión de t/año en $\mu\text{g/s}$; la superficie de Santiago se estimó en 650 km^2 .

b) Caso del MP_{10}

El inventario para el 2005 reporta un total de 25.674 toneladas de MP_{10} emitidas en la ciudad, de las cuales aproximadamente 21.000 provienen de emisiones fugitivas de polvo resuspendido de calles y de actividades de construcción.

La precipitación anual en el 2005 fue de 305 mm^{34} , y el término $(V \cdot h/\Delta x)$ para esta zona se estimó en $0,010 \text{ (m/s)}$. El parámetro ω_R se toma como 3×10^4 , del estudio de Jorquera (2002), y la velocidad de deposición se toma como $V_{D, \text{MP}_{10}} = 0,005 \text{ m/s}$ (Seinfeld y Pandis, 2006).

Por lo tanto, la aplicación del modelo de caja para Santiago en el 2005 nos lleva al siguiente resultado para el MP_{10} primario³⁵:

$$\frac{q_i}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{V_h}{\Delta x} \right]} = \frac{25.687 \cdot \alpha / (650 \times 10^6)}{5 \times 10^{-3} + 3 \times 10^4 \cdot 305 \cdot \beta + 0,010} = 80,8 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}$$

¡Es decir, se predice que 124% de las concentraciones ambientales de MP_{10} se deberían a emisiones directas!

³⁴ Dato de la Estación La Platina para el 2005. Fuente: Sistema I-Airviro de MMA Región Metropolitana.

³⁵ $\beta = 10^{-3} / (8.760 \cdot 3.600) = 3,17 \cdot 10^{-11}$ es un factor de conversión para llevar la precipitación de mm/año a m/s.

Esto es una clara sobrestimación y lo más probable es que se deba a error en la evaluación de las emisiones fugitivas de MP_{10} , ya que las otras estimaciones de emisiones son más confiables (se basan en mediciones directas en el caso de fuentes fijas y de un gran volumen de datos modelados y validados en el caso del transporte).

Si se acepta que 65% del MP_{10} es primario y local³⁶, y el resto es secundario o proviene de aportes regionales (*background*), entonces tendríamos la siguiente ecuación para estimar la emisión fugitiva de MP_{10} :

$$\frac{q_i}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{Vh}{\Delta x} \right]} = \frac{(x + 4.687) \cdot \alpha / (650 \times 10^6)}{5 \times 10^{-3} + 3 \times 10^4 \cdot 305 \cdot \beta + 0,010} = 42,3 (\mu g / m^3) \Rightarrow x \approx 8.773 t$$

Por lo tanto, la emisión de polvo fugitivo de calles y de actividad de construcción es de aproximadamente 40% de lo estimado en el inventario, si aceptamos al modelo de caja como válido, al igual que el dato (%) entregado por el modelo de receptor.

c) Caso del $MP_{2,5}$

Para este contaminante la estimación de emisión en el 2005 alcanza a 3.774 t, más 2.900 t que provienen de emisiones fugitivas. Se usa la siguiente información para el $MP_{2,5}$: el parámetro ω_R se toma como 2×10^4 (Jorquera, 2002) y la velocidad de depositación como 0,001 m/s (Seinfeld y Pandis, 2006), entonces se obtiene:

$$\frac{q_i}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{Vh}{\Delta x} \right]} = \frac{6.672 \cdot \alpha / (650 \times 10^6)}{1 \times 10^{-3} + 2 \times 10^4 \cdot 305 \cdot \beta + 0,010} = 28,5 (\mu g / m^3)$$

En este caso el modelo de caja basado en las emisiones directas de $MP_{2,5}$ entrega una concentración correspondiente a 91% del $MP_{2,5}$ medido en el mismo período. Tener presente que en la expresión anterior no se consideró una concentración de background en el modelo de caja, ni tampoco se estimó la generación de material particulado secundario y se ha asumido que el inventario de emisiones está correcto.

³⁶ P. Aluanlli, Aportes de fuentes al material particulado fino y grueso en Santiago usando factorización de matrices positivas (PMF), tesis de magíster en ciencias de la ingeniería, PUC, 2008.

El resultado anterior es alto, puesto que se sabe que el material particulado secundario inorgánico constituye aproximadamente 40% del $MP_{2.5}$ (Figura 3.5, datos 2005) y más recientemente se ha mostrado que en el 2004 el background regional del $MP_{2.5}$ era de aproximadamente 10% del total (Jorquera y Barraza, 2012).

Se concluye entonces que la emisión de $MP_{2.5}$ se debería reducir, ya que el resultado de la ecuación anterior es muy alto; luego la ecuación anterior queda de la siguiente forma para el $MP_{2.5}$ primario y local:

$$\frac{q_i}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{Vh}{\Delta x} \right]} = \frac{x \cdot \alpha / (650 \times 10^6)}{1 \times 10^{-3} + 2 \times 10^4 \cdot 305 \cdot \beta + 0,010} = \frac{1}{2} MP_{2.5} = 15,7 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \Rightarrow x \approx 3.600 \text{ t}$$

Despejando se obtiene que para cumplir el balance de masa para $MP_{2.5}$ y local, las emisiones de $MP_{2.5}$ debería ser de aproximadamente la mitad del valor dado por el inventario, asumiendo que el modelo no posee sesgos, lo cual no es obvio. El resto del $MP_{2.5}$ medido corresponde a aerosoles secundarios y/o transportados desde fuera de la ciudad.

¿A qué se debe la gran sobrestimación de las emisiones de polvo suspendido de calles pavimentadas? El origen de esta sobrestimación se puede atribuir al origen de la ecuación utilizada para la estimación de esta emisión difusa; para más antecedentes, consultar los artículos de Nicholson (2001) y Venkatram (2001).

En conclusión, el modelo de caja nos permite evaluar en forma simple las estimaciones de un inventario de emisiones urbanas, lo cual es una herramienta más para mejorar las estimaciones de la cadena emisión – calidad del aire – impactos en personas. En particular, nos permite establecer líneas base de emisiones atmosféricas, un concepto clave para establecer metas y seguimiento ambiental. Sin embargo, para que sea una herramienta confiable, es necesario mostrar que el modelo no presenta sesgos importantes, lo que se hace normalmente mediante regresión lineal de los datos de acuerdo a la ecuación básica 3.18 integrada para un día completo (Jorquera, 2002).

En caso de que no se cuente con monitoreo de CO (para estimar el factor de ventilación), se debe recurrir entonces a emplear mediciones de la velocidad del viento y de la altura de mezclado (Capítulo 4) y las dimensiones de la ciudad representativas de las distintas condiciones meteorológicas en el período analizado, de manera de construir una

estimación del factor de dilución ($V \cdot h / \Delta x$). Otra posibilidad es aplicar un modelo de dispersión a toda una zona urbana (Capítulo 5) para mejorar la estimación de las emisiones en el inventario (Jorquera y Castro, 2010).

d) Caso de los NO_x

Para el 2005 se tiene estimado en el inventario 2005 un total de 52.574 t; en ese mismo año el promedio de NO_x en las estaciones de monitoreo de Las Condes, Pudahuel y Cerrillos fue de 79 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], de los cuales 36,3 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] corresponden a NO₂.

En el caso de estas especies gaseosas, hay que incorporar las reacciones químicas de alguna manera, aunque sea aproximada. Usando el dato que el tiempo de residencia de los NO_x en la tropósfera urbana es de 12 horas (Seinfeld y Pandis, 2006), y que el promedio climatológico de la altura de mezclado sobre Santiago es aproximadamente de 600 m (Muñoz y Undurraga, 2010), se puede estimar entonces que el término químico es:

$$h \cdot R_{\text{NO}_x} = h \cdot \frac{C_{\text{NO}_2}}{\tau_{\text{NO}_x}} = -600[\text{m}] \cdot \frac{36,3[\mu\text{g}/\text{m}^3]}{(12 \cdot 3.600[\text{s}])} = -0,5[\mu\text{g}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$$

Si se considera que la velocidad de depositación seca del NO_x es de 0,01 m/s, que la concentración de background es despreciable y que la razón de lavado es de 1.000 (similar a la de los elementos de la **Tabla 3.4**)³⁷, entonces se obtiene que:

$$\frac{q_i + h \cdot R_i}{V_{d,i} + V_{w,i} + \left[\frac{Vh}{\Delta x} \right]} = \frac{52.574 \cdot \alpha / (650 \times 10^6) - 0,5}{1 \times 10^{-2} + 10^3 \cdot 305 \cdot \beta + 0,010} = 101,8 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

Este valor es mayor que el promedio observado, por lo que se procede a ajustar la emisión de NO_x de modo de que haya concordancia entre el modelo y la observación (asumiendo que 80% del NO_x es primario); este valor es inferior en 38% al valor reportado en el inventario. Notar que se ha llegado a este resultado realizando varios supuestos, especialmente respecto a la depositación seca de NO_x (= NO + NO₂) en zonas urbanas, donde la heterogeneidad de la superficie presenta un desafío teórico para

³⁷ Nótese que el resultado no cambia si se asume una razón de lavado de 10⁴, ya que β es muy pequeño. Luego el resultado del modelo de caja no es muy sensible a este parámetro.

la estimación de dichas velocidades, las cuales son distintas para el NO y para el NO₂.

Se deja propuesto al lector buscar más antecedentes como representar en forma más precisa la velocidad de depositación de los NO_x, y analizar su efecto en el balance de masa para los NO_x, el cual indica que la emisión corregida obtenida en la ecuación anterior depende fuertemente de ese parámetro. Pese a lo simplificado del análisis, el resultado es consistente con lo demostrado por Gallardo y otros (2012): las emisiones de NO_x del transporte se han sobrestimado en Santiago.

3.8 Modelos de receptor para material particulado

Como se ha visto en este capítulo, el material particulado en la atmósfera proviene de varias fuentes y procesos de distinta naturaleza, lo cual complica el tema de proponer reducciones en las emisiones de material particulado en una determinada zona, ya que hay que conocer el aporte de cada una de las fuentes y procesos relevantes a las concentraciones ambientales, para diseñar una estrategia de abatimiento que sea eficiente. Si se intenta diseñar estrategias mediante la modelación de la dispersión de contaminantes, esta es una labor intensiva en recursos humanos y de cálculo, y se requiere una cantidad apreciable de información para realizar este tipo de simulaciones (Jacobson, 2002; Seinfeld y Pandis, 2006).

A continuación mostraremos una estrategia más simple y directa para poder estimar los aportes de distintas fuentes a las composiciones ambientales del material particulado. Es especialmente útil para evaluar el aporte de fuentes naturales como la erosión eólica, que son muy difíciles de ser apreciados mediante la metodología de construcción de inventarios de emisiones.

Consideremos la situación en la cual el material particulado medido en los monitoreos ambientales es analizado para establecer su composición química. Con esta información es posible plantear la conservación de masa para cada especie medida. Por ejemplo:

- 1) Cu (total) = Cu (refinería cobre) + Cu (polvo regional) + Cu (vehículos)
- 2) Pb (total) = Pb (polvo calles) + Pb (vehículos)
- 3) As (total) = As (refinería) + As (polvo regional) + As (polvo de calles)
- 4) S (total) = S (refinería cobre) + S (vehículos), etc.

Así, en el lado izquierdo ponemos la masa total de cada elemento en el filtro, y a la derecha el producto del aporte en masa de cada fuente relevante

multiplicada por la concentración del elemento en cada fuente emisora. De esta forma se plantea un sistema de ecuaciones que se puede resolver mediante técnicas numéricas.

Las mediciones de la composición química del material particulado respirable (MP_{2.5} o MP₁₀) de los filtros del monitoreo ambiental se pueden representar como una matriz X , de dimensión $n \times m$, donde n es el número de muestras (diarias normalmente) y m es el número de especies químicas cuya concentración se ha medido. El problema de modelos de receptor se puede poner como sigue: encontrar las matrices G y F que permiten producir la siguiente representación de la matriz X :

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \text{Ecuación 3.25}$$

Donde X_{ij} es la concentración del j -ésimo metal en la muestra i ; g_{ik} es el aporte en masa de la k -ésima fuente a la masa total de la muestra i ; f_{kj} es la fracción másica del j -ésimo compuesto en la k -ésima fuente, es decir, la composición de la k -ésima fuente; finalmente e_{ij} es la incertidumbre del modelo, la cual depende de la especie modelada (j), y el día (i) en que se hizo la muestra (¡el modelo no es perfecto!).

En otras palabras, el objetivo de cualquier modelo receptor consiste en encontrar una combinación lineal de fuentes (de composición fija $\{f_{kj}\}$) que mejor explica las observaciones X , mediante una combinación lineal de contribuciones de fuentes, tal como está expresado matemáticamente en la ecuación anterior. Para esto se han hecho las siguientes suposiciones:

- Las composiciones (f_{kj}) son estrictamente positivas y constantes durante toda la campaña de medición; estas son las “huellas digitales” de cada tipo de fuente.
- Las contribuciones de fuentes (g_{ik}) son precisamente positivas.

Hay diferentes situaciones que se presentan al momento de resolver la ecuación anterior:

- Si conozco todos los perfiles químicos (f_{kj}) de cada fuente relevante, entonces se trata del enfoque del balance de masa químico, y resulta un sistema de ecuaciones lineales sobredeterminado para calcular los aportes de las fuentes (g_{ik}), el que se resuelve por método de mínimos cuadrados ponderados (Watson y otros, 1997).

- b) No se conocen las composiciones químicas de las fuentes emisoras, por lo que se debe aplicar un análisis de factores o análisis por componentes principales, es decir, se busca evaluar no solo los aportes de fuentes (g_{ik}), sino también las composiciones de ellas (f_{kj}), lo que corresponde a un sistema de ecuaciones no lineales, que se debe resolver en forma iterativa (análisis de factores) o bien mediante factorización de la matriz X (Reff y otros, 2007, Watson y otros, 2008).
- c) Una situación intermedia en que se conocen algunos perfiles químicos de las fuentes emisoras, en cuyo caso se pueden poner como restricciones (ejemplo: el aerosol marino contiene Cl y Na en proporción estequiométrica). Igualmente se debe resolver en forma iterativa.

Los resultados del análisis consisten en gráficos de torta, tales como la **Figura 3.15** tomado de un análisis del $MP_{2.5}$ en el sector oriente de Santiago para 1999 y 2004 (Jorquera y Barraza, 2012).

Además, cada modelo permite estimar una serie cronológica de los impactos asociados a las distintas fuentes emisoras, para cada muestra que se ha incluido en el análisis. Por ejemplo, la **Figura 3.16** muestra la serie de tiempo de las contribuciones de las diversas fuentes de emisión en Santiago el 2004, donde se aprecia que las fundiciones de cobre que rodean Santiago aportan al $MP_{2.5}$ prácticamente todo el año de modo significativo (ellas también aportan los sulfatos). Luego, mediante esa metodología es posible identificar aportes al PM que son de carácter regional, es decir, proceden de otras cuencas geográficas y son transportadas hacia el sitio analizado con el modelo de receptor. La ventaja de este tipo de análisis es que no se requiere disponer de inventarios de emisiones atmosféricas ni tampoco realizar un modelamiento detallado de la formación de aerosoles secundarios, ni del aporte natural al PM, por ejemplo (ver sección 5.5.3).

Existen en dominio público herramientas para abordar estos problemas; por ejemplo, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) distribuye gratuitamente modelos computacionales para realizar estos cálculos, los que se proporcionan con interfaces de ayuda al usuario y manuales de uso³⁸.

³⁸ Ver la página web: <http://www.epa.gov/scram001/receptorindex.htm> para más detalles.

FIGURA 3.15

Contribución de las distintas fuentes a las concentraciones ambientales de $MP_{2.5}$ en el sector oriente de Santiago, años 1999 y 2004 (Jorquera y Barraza, 2012).

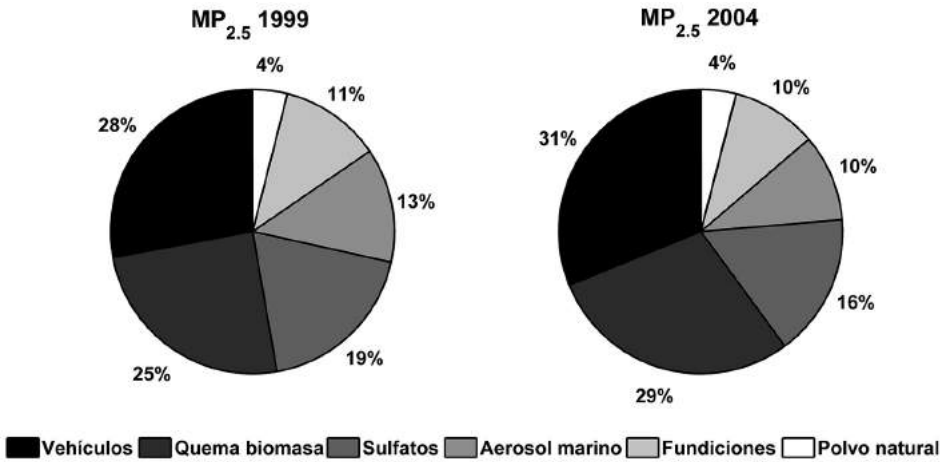
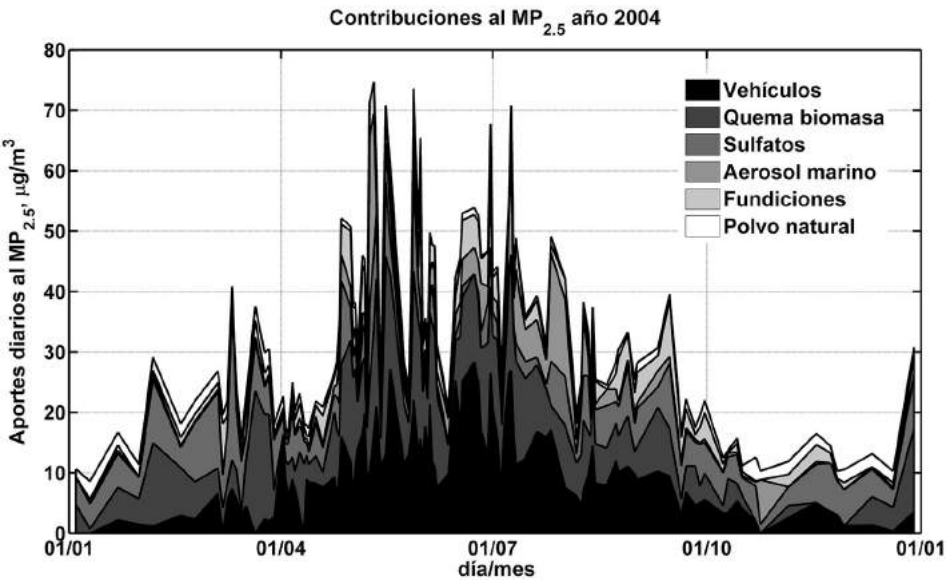


FIGURA 3.16

Serie cronológica de las contribuciones a las concentraciones de $MP_{2.5}$ medidas en el sector de Las Condes, Santiago, 2004 (Jorquera y Barraza, 2012).



3.9 Resumen

Las partículas suspendidas en el aire son emitidas por una gran variedad de fuentes emisoras, incluyendo fuentes naturales (erosión eólica, aerosol marino, volcanes, vegetación), y se generan por procesos físicos (condensación de vapores) y químicos (reacciones atmosféricas). Esto hace que la distribución de tamaños de las partículas sea compleja, con varios máximos locales, y que ella cambie con la distancia a las fuentes emisoras debido a procesos como coagulación, sedimentación y generación química.

Los efectos de las partículas en la salud, ambiente construido, visibilidad, ecosistemas y el clima se conocen solo en forma parcial, y los esfuerzos regulatorios están orientados a reducir la exposición de las personas a ellas. Esto no es una tarea sencilla, sobre todo en países en desarrollo donde el crecimiento demográfico y económico a menudo induce a incrementos de las emisiones atmosféricas tales que se sobrepasan las normas de calidad en las zonas urbanas en expansión.

Un aspecto que es importante tener presente es que la contaminación por partículas no es un problema de carácter global (como el cambio climático), sino local y regional solamente, ya que la precipitación es muy eficiente en lavar las partículas desde la atmósfera hacia la superficie de la tierra (ver sección 4.1 y ejemplo 6.2).

Los modelos de receptor constituyen herramientas que permiten estimar los aportes de las principales fuentes y procesos a las concentraciones ambientales de material particulado en un sitio dado, incluyendo la incertidumbre en dichos aportes. Sin embargo, hay que tener presente que los resultados se deben interpretar como categorías de fuentes (vehículos motorizados, quema de leña, termoeléctrica a carbón, etcétera) y solo las fuentes más importantes se pueden estimar, ya que las fuentes más débiles o intermitentes no se pueden identificar, excepto que se empleen técnicas más complejas como el uso de trazadores moleculares orgánicos para caracterizar las fuentes de carbono orgánico y $MP_{2.5}$ (Schauer y otros, 1996).

La siguiente tabla entrega un resumen breve de las características físico-químicas más relevantes para fines de este curso. Para más detalles de la física y química de aerosoles, consultar las referencias al final del capítulo.

TABLA 3.5
Comparación de propiedades del aerosol fino y grueso

Categoría	Fino (MP _{2.5})	Grueso (MP ₁₀ - MP _{2.5})
Procesos de formación	Reacción química entre gases Nucleación Condensación Coagulación Evaporación de niebla y de gotas de lluvia en que se han disuelto y reaccionado gases	Procesos mecánicos (choques, molienda, desgaste de superficies, etcétera) Evaporación de spray marino Suspensión de polvo
Composición química	Sulfatos, SO ₄ ⁼ Nitratos, NO ₃ ⁻ Amonio, NH ₄ ⁺ Ion hidrógeno, H ⁺ Carbono elemental, Compuestos orgánicos (e.g., PAHs, PNAs) Metales (e.g., Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe) Agua ligada a las partículas	Polvo resuspendido (polvo de calles y de suelos) Carbón y cenizas volantes Óxidos de elementos de la corteza terrestre (Si, Al, Ca, Fe) CaCO ₃ , NaCl, aerosol marino Polen, hongos, esporas Fragmentos de plantas e insectos Desgaste de neumáticos y frenos
Solubilidad	Muy solubles, higroscópicas y deliquescentes	Insolubles y no higroscópicas
Vida media	Días a semanas	Minutos a horas
Distancia recorrida desde fuentes	Cientos a miles de km	< 1 hasta decenas de km
Fuentes que aportan	Combustión de carbón, petróleo pesado, gasolina, diésel, leña Oxidación atmosférica de NO _x , SO ₂ y compuestos orgánicos volátiles, incluyendo especies biogénicas como isopreno, limoneno, etcétera Procesos a alta temperatura: fundiciones, siderurgia, cemento, vidrio, pirometalurgia, etcétera	Manejo de sólidos en agricultura, industria, minería y construcción Tránsito de vehículos por caminos con y sin pavimentación Erosión eólica de suelo natural Fuentes naturales: vegetación, aerosol marino

Fuente: Adaptado de Wilson y Suh (1996), citado en EPA (1997).

3.10 Referencias

3.10.1 Referencias generales

- a) El tema de la física y química de aerosoles, así como la modelación de su dispersión, está desarrollado con bastante detalle en los siguientes libros:
 - J.H. Seinfeld y S.N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed. Nueva Jersey: Wiley, 2006.
 - M. Z. Jacobson. *Fundamentals of atmospheric modeling*, 2nd ed. Nueva York: Cambridge University Press, 2005.
 - B. Sportisse. *Fundamentals in Air Pollution. From Processes to Modelling*. Alemania: Heidelberg, Springer, 2010.
- b) Un par de libros que tratan exhaustivamente las propiedades físicas de las partículas y los métodos de medición y de caracterización son:
 - P.A. Baron y K. Willeke. *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications*, 2nd ed. Nueva York: Wiley, 2005.
 - W. C. Hinds. *Aerosol Technology*, 2nd ed. Nueva York: Wiley, 1999.
- c) Algunos artículos que incluyen resúmenes recientes de la literatura especializada:
 - Chow J.C., P. Doraiswamy, J. G. Watson, L.W. Chen, S.S. Hang Ho y D.A. Sodeman. “Advances in Integrated and Continuous Measurements for Particle Mass and Chemical Composition”. *J Air & Waste Manage Assoc* 58 (2008), 141-163.
 - Ng, N. L. y otros. “An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol”. *Aerosol Science and Technology* 45 (2011), 780-794.
 - Ervens, B., B.J. Turpin y R. J. Weber. “Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies”. *Atmos Chem Phys* 11 (2011), 11069-11102.
 - Carlton, A. G., C. Wiedinmyer y J.H. Kroll. “A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene”. *Atmos Chem Phys* 9 (2009), 4987-5005.
 - Reff, A., S. I. Eberly y P. V. Bhave. “Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods”. *J Air & Waste Manage Assoc* 57 (2007), 146-154.
 - Watson, J. G., L.W. Chen, J. C. Chow, P. Doraiswamy y D. H. Lowenthal. “Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program”. *J Air & Waste Manage Assoc* 58 (2008), 265-288.

- Yin, J. y Roy M. Harrison. “Pragmatic mass closure study for PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ at roadside, urban background and rural sites”. *Atmospheric Environment* 42 (2008), 980-988.
- d) Para leer una revisión crítica de la metodología de la EPA de Estados Unidos para estimar la emisión de polvo resuspendido de calles se recomienda leer el artículo:
 - A. Venkatram, A. “A critique of empirical emission factor models: a case study of the AP-42 model for estimating PM10 emissions from paved roads”. *Atmospheric Environment*, 34, (2000), 1-11, y los posteriores comentarios (Nicholson, 2001; Venkatram, 2001).

3.10.2 Referencias específicas

- 1) Amundson, N. R. A. Caboussat, J.W. He, A.V. Martynenko, V.B. Savarin, J.H. Seinfeld y K.Y. Yoo. “A new inorganic atmospheric aerosol phase equilibrium model (UHAERO)”. *Atmos Chem Phys* 6 (2006), 975-992. Disponible en www.atmos-chem-phys.net/6/975/2006/.
- 2) Artaxo, P. “Aerosol Source Apportionment in Santiago de Chile Wintertime 1996”. Estudio realizado para Conama RM. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd56/aerosol.pdf>1996
- 3) Artaxo, P. “Aerosol Characterization Study in Santiago de Chile Wintertime 1998”. Estudio realizado para Conama RM. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd56/aerosol2.pdf>
- 4) Artaxo, P., P. Oyola y R. Martínez. “Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 (1999), 409-416.
- 5) Bauer, S. E., S. Menon, D. Koch, T.C. Bond y K. Tsigaridis. “A global modeling study on carbonaceous aerosol microphysical characteristics and radiative effects”. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010), 7439-7456, doi: 10.5194/acp-10-7439-2010.
- 6) Bond, T. C., E. Bhardwaj, R. Dong, R. Jogani, S. Jung, C. Roden, D. G. Streets y N. M. Trautmann. “Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000”. *Global Biogeochem. Cycles*, 21 (2007), GB2018, doi: 10.1029/2006GB002840.
- 7) Cahill, T.A., R. Morales y J. Miranda. “Comparative aerosol studies of Pacific rim cities - Santiago, Chile (1987); Mexico City, Mexico (1987-1990); and Los Angeles, USA (1973 and 1987)”, *Atmos Environment* 5 (1996), 747-749.

- 8) Castanho, A. y P. Artaxo. "Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study". *Atmospheric Environment* 35 (2001), 4889-4902.
- 9) Chow, J.C. y J.G. Watson. "Guideline on Speciated Particulate Monitoring". Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, San Francisco, CA, by the Desert Research Institute, Reno, NV.
- 10) Dentener, F. y otros. "Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom". *Atmos Chem Phys* 6 (2006), 4321-4344, doi:10.5194/acp-6-4321-2006.
- 11) Dubovik, O., T. Lapyonok, Y.J. Kaufman, M. Chin, P. Ginoux, R.A. Kahn y A. Sinyuk. "Retrieving global aerosol sources from satellites using inverse modeling", *Atmos Chem Phys* 8 (2008), 209-250, doi: 10.5194/acp-8-209-2008.
- 12) Fountoukis, C. y A. Nenes. "ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for $K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - NH_4^+ - Na^+ - SO_4^{2-} - NO_3^- - Cl^- - H_2O$ aerosols". *Atmos Chem Phys* 7 (2007), 4639-4659, doi: 10.5194/acp-7-4639-2007.
- 13) F., R. Jimenez, L. Dawidowski, D. Gómez, G. Polla G., y V. Pereyra. "Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity". *Atmos Environ* 45 (2011), 1497-1505.
- 14) Gallardo, L., J. Escribano, L. Dawidowski, N. Rojas, M.F. Andrade y M. Osses. "Evaluation of vehicle emission inventories for carbon monoxide and nitrogen oxides for Bogotá, Buenos Aires, Santiago, and São Paulo". *Atmospheric Environment* 47 (2012), 12-19.
- 15) Gramsch, E., F. Cereceda-Balic, I. Ormeño, G. Palma y P. Oyola. "Use of the light absorption coefficient to monitor elemental carbon and PM_{2.5}. Example of Santiago de Chile". *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 54 (2004), 799-808.
- 16) Gramsch, E. Caracterización fisicoquímica, monitoreo y distribución del material particulado fino y grueso en la Región Metropolitana. Santiago: Universidad de Santiago de Chile, 2005.
- 17) Grell, G.A., S.E. Peckham, R. Schmitz, S.A. McKeen, G. Frost, W.C. Skamarock y B. Eder. "Fully coupled 'online' chemistry within the WRF model". *Atmos Environ* 39 (2005), 6957-6975.
- 18) Hedberg, E., L. Gidhagen y C. Johansson. "Source contributions to PM₁₀ and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization". *Atmospheric Environment* 39 (2005), 549-561.

- 19) Hansen, J.E. y M. Sato. "Trends of measured climate forcing agents". *PNAS* 98, N° 26 (2001), 14778-14783.
- 20) Henze, D.K., J.H. Seinfeld, N.L. Ng, J.H. Kroll, T.-M. Fu, D.J. Jacob y C.L. Heald. "Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways". *Atmos Chem Phys* 8 (2008), 2405-2420, doi: 10.5194/acp-8-2405-2008.
- 21) Hoyle, C.R., T. Berntsen, G. Myhre e I.S.A. Isaksen. "Secondary organic aerosol in the global aerosol – chemical transport model Oslo CTM2". *Atmos Chem Phys* 7 (2007), 5675-5694, doi: 10.5194/acp-7-5675-2007.
- 22) Huneeus, N., F. Chevallier y O. Boucher. "Estimating aerosol emissions by assimilating observed aerosol optical depth in a global aerosol model". *Atmos Chem Phys* 12 (2012), 4585-4606: www.atmos-chem-phys.net/12/4585/2012/
- 23) Iijima, A., K. Sato, K. Yano, H. Tago, M. Kato, H. Kimura y N. Furuta. "Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter". *Atmospheric Environment* 41 (2007), 4908-4919.
- 24) Ito, A. y J. E. Penner. "Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870-2000", *Global Biogeochem Cy* 19 (2005), GB2028, doi: 10.1029/2004GB002374.
- 25) Jacobson M.Z., J.H. Seinfeld, G.R. Carmichael y D.G. Streets D.G. "The effect on photochemical smog of converting the U.S. fleet of gasoline vehicles to modern diesel vehicles". *Geophys Res Lett* 31 (2004), L02116. doi: 10.1029/2003GL018448
- 26) Jaeglé, L., P. K. Quinn, T. S. Bates, B. Alexander y J.-T. Lin. "Global distribution of sea salt aerosols: new constraints from in situ and remote sensing observations". *Atmos Chem Phys* 11 (2011), 3137-3157, doi: 10.5194/acp-11-3137-2011.
- 27) Jorquera, H. "Air quality at Santiago, Chile: a box modeling approach II. PM_{2.5}, coarse and PM₁₀ particulate matter fractions". *Atmospheric Environment* 36, 2 (2002), 331-334.
- 28) Jorquera, H. y J. Castro. "Analysis of urban pollution episodes by inverse modeling", *Atmospheric Environment* 44, N° 1 (2010), 42-54.
- 29) Jorquera, H. y F. Barraza. "Source apportionment of ambient PM_{2.5} in Santiago, Chile: 1999 and 2004 results". *Sci Total Environ* (2012), 418-429; 435-436.
- 30) Junker, C. y C. Lioussé. "A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for

- the period 1860-1997". *Atmos Chem Phys* 8 (2008), 1195-1207, doi: 10.5194/acp-8-1195-2008.
- 31) Kantamaneni, R., G. Adams, L. Barnesberger, E. Allwine, H. Westberg, B. Lamb y C. Claiborn. "The measurement of roadway PM10 emission rates using atmospheric tracer ratio techniques". *Atmospheric Environment* 30 (1996), 4209-4223.
 - 32) Kavouras I.G., P. Koutrakis, F. Cereceda-Balic y P. Oyola. "Source apportionment of PM10 and PM2.5 in five Chilean cities using factor analysis". *J Air Waste Man Assoc* 51 (2001), 451-464.
 - 33) Kirshtetter, T.W., R.A. Harley, N.M. Kreisberg, M.R. Stolzenburg y S.V. Hering. "On-road measurement of fine particulate and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles". *Atmospheric Environment* 33 (1999), 2955-2968.
 - 34) Manahan, S.E. (1991). *Environmental Chemistry*, 5th ed. Nueva York: Lewis Publishers/CRC Press.
 - 35) Moosmuller, H., J.A. Gillies, D.W. DuBois, J.C. Chow, J.G. Watson y R. Langston. "Particulate Emission Rates for Unpaved Shoulders along a Paved Road". *J Air & Waste Manage Assoc.* 48 (1998), 398-407.
 - 36) Muñoz R. y A. Undurraga. "Daytime mixed layer over the Santiago Basin: description of two years of observations with a Lidar ceilometer". *J Appl Meteorol Climatol* 49 (2010), 1728-1741.
 - 37) Nicholson, K. N. "Discussion: A critique of empirical emission factors: a case study of the AP-42 model for estimating PM₁₀ emissions from paved roads". *Atmospheric Environment*, 35 (2001), 185-186.
 - 38) Ntziachristos, L., Z. Ning, M.D. Geller, R.J. Sheesley, J.J. Schauer y C. Sioutas. "Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction". *Atmospheric Environment* 41 (2007), 5684-5696.
 - 39) Ortiz, J.L., N. Apablaza, C. Campos, S. Zolezzi y M. Préndez. "Tropospheric aerosols above the thermal inversion layer of Santiago, Chile: size distribution and elemental concentrations". *Atmospheric Environment* 27A (1993), 397-399.
 - 40) Peters, K., P. Stier, J. Quaas y H. Graßl. "Aerosol indirect effects from shipping emissions: sensitivity studies with the global aerosol-climate model ECHAM-HAM". *Atmos Chem Phys* 12 (2012), 5985-6007, doi: 10.5194/acp-12-5985-2012.
 - 41) Pye, H. O. T., A. W. H. Chan, , M.P. Barkley y J.H. Seinfeld. "Global modeling of organic aerosol: the importance of reactive nitrogen (NO_x

- and NO₃”). *Atmos Chem Phys* 10 (2010), 11261-11276, doi: 10.5194/acp-10-11261-2010.
- 42) Richter, P., P. Griñi, I. Ahumada y A. Giordano. “Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile”. *Atmospheric Environment* 41 (2007), 6729-6738.
 - 43) Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass y B.R.T. Simoneit. “Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers”. *Atmospheric Environment* 30 (1996), 3837-3855. doi: 10.1016/1352-2310(96)00085-4.
 - 44) Schulz, M. y otros. “Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations”. *Atmos Chem Phys* 6 (2006), 5225-5246, doi: 10.5194/acp-6-5225-2006.
 - 45) Schutgens N, M. Nakata y T. Nakajima. “Estimating Aerosol Emissions by Assimilating Remote Sensing Observations into a Global Transport Model”. *Remote Sensing* 4, 11 (2012), 3528-3543.
 - 46) Strader, R., F. Lurmann, F. y S.N. Pandis. “Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter”. *Atmos Environ* 33 (1999), 4849-4863.
 - 47) Textor, C. y otros. “Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom”. *Atmos Chem Phys* 6 (2006), 1777-1813, doi: 10.5194/acp-6-1777-2006.
 - 48) U.S. Environmental Protection Agency. “Air Quality Criteria for Particulate Matter, Vol. I and II, external review draft”. EPA/600/AP-95/001a, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, April 1995.
 - 49) U.S. Environmental Protection Agency. “Air Quality Criteria for Particulate Matter, Vol I y II”. Publicación EPA/600/P-99/002aF, National Center for Environmental Assessment-RTP Office, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, October 2004.
 - 50) Venkatram, A., D. Fitz, K. Bumiller, Sh. Du, M. Boeck y C. Canguly. “Using a dispersion model to estimate emission rates of particulate matter from paved roads”. *Atmospheric Environment* 33 (1999), 1093-1102.
 - 51) Venkatram, A. “Discussion: Response to comments by Nicholson. A critique of empirical emission factors: a case study of the AP-42 model for estimating PM₁₀ emisiones from paved roads”. *Atmospheric Environment* 35 (2001), 187.
 - 52) Watson, J.G., N.F. Robinson, C.W. Lewis, C.T. Coulter, J.C. Chow, E.M. Fujita, D.H. Lowenthal, T.L. Conner, R.C. Henry y R.D. Willis. Chemical

- Mass Balance Receptor Model Version 8 (CMB) User's Manual. Reno, NV: Desert Research Institute, 1997.
- 53) Westerholm, R., A. Christensen y A. Rosen. "Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles". *Atmospheric Environment* 30 (1996), 3529-3536.
 - 54) Xu, L. y J.E. Penner. "Global simulations of nitrate and ammonium aerosols and their radiative effects". *Atmos Chem Phys* 12 (2012), 9479-9504, doi: 10.5194/acp-12-9479-2012.
 - 55) Zaveri R.A., R.C. Easter, J.D. Fast y L.K. Peters. "Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry (MOSAIC)". *J Geophys* (2008). Res. 113: D13204. doi: 10.1029/2007JD 008782.
 - 56) Zhang, Y., Y. Pan, K. Wang, J.D. Fast y G.A. Grell. Incorporation of MADRID into WRF/Chem and Initial Application to the TexAQS-2000 Episode. *J geophys Res* 115 (2010): D18202. doi: 10.1029/2009JD013443
 - 57) Zhu, Y., W.C. Hinds, S. Kim y C. Sioutas. "Concentration and Size Distribution of Ultrafine Particles Near a Major Highway". *J. Air & Waste Manage Assoc* 52 (2002):1032-1042.

3.11 Problemas propuestos

- 1) Repita los cálculos del Ejemplo 3.2, pero para partículas de diámetros $D_p = 0,1$ y $0,01 \mu\text{m}$. Para el factor de corrección de Cunningham, usar la expresión:

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{D_p} \cdot \left\{ 2,514 + 0,8 \cdot \exp \left[-0,55 \frac{D_p}{\lambda} \right] \right\}$$

Donde λ es la trayectoria media entre colisiones moleculares para el aire, que a condiciones estándar (20°C , 1 atm) es de $6,6 \times 10^{-8} \text{ m}$.

- 2) Reproduzca la **Figura 3.1** usando las ecuaciones (3.1); incluya además para comparación la curva de la ecuación del régimen de Stokes para V_{TS} , considerando que $C_c = 1$ para todo tamaño de partícula.
- 3) A partir de los datos de carbono orgánico y elemental medidos para Santiago (**Figura 3.5**) y de los valores típicos de emisiones de carbono orgánico y elemental (**Tabla 3.1**), estimar cuál sería la proporción del carbono orgánico medido en el ambiente de Santiago que es de origen secundario. Indique bajo qué supuestos sería válida su estimación.
- 4) Dé dos ejemplos de componentes típicos del MP_{10} y del $MP_{2.5}$.
- 5) Dé un ejemplo típico de una fuente emisora de $MP_{2.5}$ y otra de MP_{10} .

- 6) ¿Cómo y por qué afecta la humedad ambiental al material particulado?
- 7) Explique en qué consiste el fenómeno de la deliquesencia, cómo se manifiesta en el ambiente y mencione una aplicación práctica de ese fenómeno.
- 8) Complete la siguiente tabla, siguiendo las instrucciones específicas.

TABLA 3.6
Comparación de propiedades del aerosol fino y grueso

	Fino (MP _{2.5})	Grueso (M _{P10} - MP _{2.5})
Formado por (dé dos ejemplos de procesos)		
Fuentes que lo emiten (mencione dos ejemplos)		
Vida media aproximada en la atmósfera		
Distancia que puede recorrer en la atmósfera (km)		

- 9) Considere el caso de una masa de aire con una concentración ambiental inicial de amoníaco de 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, y de ácido nítrico de 63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La humedad relativa es de 30% y la temperatura de 308 K. La constante de equilibrio en tal caso es $K_p = 318 \text{ (ppb)}^2$. Calcular la cantidad de nitrato de amonio en la fase partícula y las concentraciones en fase gaseosa, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nota: a 308 K la relación entre concentración en ppb y en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ está dada por: $[\text{ppb}] = [\mu\text{g}/\text{m}^3] \times 25,6/M_i$, donde M_i es el peso molecular de cada compuesto.
- 10) Analice el caso de una situación con una concentración inicial de amoníaco de 5 ppb y de ácido nítrico de 6 ppb. La humedad relativa es de 80% y la temperatura de 298 K. Debido a la presencia de la fase acuosa, la constante de equilibrio en tal caso es $K_p = 15 \text{ (ppb)}^2$. Calcular la cantidad de amoníaco y ácido nítrico en la fase gaseosa, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nota: a 298 K la relación entre concentración en ppb y en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ está dada por: $[\text{ppb}] = [\mu\text{g}/\text{m}^3] \times 24,5/M_i$, donde M_i es el peso molecular de cada compuesto.
- 11) Repita el caso del problema 9), pero ahora considerando que además hay 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ácido sulfúrico inicialmente en fase gaseosa. Calcular la concentración total de aerosoles y de especies en fase gaseosa, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Notar que la constante K_p de formación de nitrato de amonio particulado no ha cambiado su valor. Si ahora se retirara todo el sulfato del sistema, ¿en cuánto se reduciría la concentración de aerosoles secundarios?

- 12) Considere el caso de Santiago, en un día con un alto episodio de contaminación por $MP_{2.5}$. A la medianoche la concentración en Pudahuel es de $160 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ y en ese momento comienza a llover. La lluvia dura aproximadamente 3 horas, y la intensidad de la precipitación es constante e igual a 4 mm de agua/h . La altura de la capa de nubes sobre Santiago es de 1 km (constante durante toda la lluvia) y el factor de ventilación $(Vh/\Delta x) = 0,07 \text{ m/s}$ durante toda la lluvia. La concentración de $MP_{2.5}$ lejos de Santiago es de $50 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$. El coeficiente de lavado para el $MP_{2.5}$ se puede tomar como $\omega = 2,5 \times 10^4$, y la velocidad de depositación seca es $V_d = 0,001 \text{ m/s}$. ¿Cuál es el valor de la concentración de $MP_{2.5}$ después de que dejó de llover? ¿Cuánta masa de $MP_{2.5}$ se depositó en el suelo, expresada en $\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$? Suponga que no hubo emisiones significativas de material particulado durante este período desde la medianoche hasta las tres de la mañana.
- 13) Se han obtenido los siguientes datos correspondientes a emisiones de material particulado respirable total (MP_{10}) y de monóxido de carbono (CO) para las siguientes ciudades:

TABLA 3.7
Inventarios de emisiones atmosféricas en Seúl y Delhi

Ciudad	Área (km^2)	Precipitación total ($\text{mm H}_2\text{O}$)	Emisión CO (t/año)	Emisión MP_{10} (t/año)	Concentración anual de CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentración anual de MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*
Seúl	605	1.200	156.900	3.651	800	60
Delhi	1.483	60	650.000	-	3.000	130

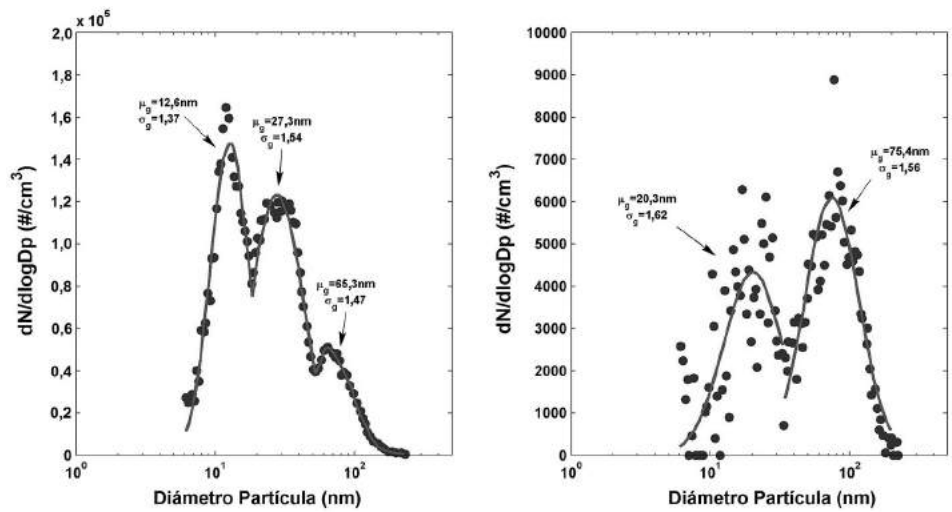
* Ya se han descontados los aportes de emisiones viento arriba de la ciudad y generación de aerosoles secundarios.

- a) ¿Están correctas las emisiones de MP_{10} estimadas en Seúl (t/año)? ¿Cuáles deberían ser las emisiones en Seúl para reducir el MP_{10} en $20 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ con respecto a la situación de la tabla?
- b) Estime a cuánto ascienden las emisiones de MP_{10} (t/año) en Delhi.
- 14) La siguiente figura corresponde a una campaña de medición de material particulado en el entorno de una carretera en Estados Unidos. La carretera pasa cerca de un sector residencial, a unos 6 km de Santa Mónica Bay, California, sin presencia de otras fuentes de material particulado más

que la carretera misma. El terreno en las cercanías de la ruta es bastante plano, sin obstáculos. La abscisa es el tamaño de partícula (en nm, escala logarítmica) y la ordenada la distribución de probabilidad de los tamaños (notar las diferencias de escala entre ambas curvas).

FIGURA 3.17

Distribución de tamaño de partículas cerca de una carretera (Zhu y otros, 2002).
Panel izquierdo: datos tomados a 30 metros viento abajo de la carretera, panel derecho: datos tomados a 300 m viento abajo de la carretera



- a) ¿De qué tipo de partículas se trata estos datos? ¿Cuál es el origen de ellas?
 - b) ¿Qué diferencias se aprecian entre el gráfico de la izquierda y el de la derecha? ¿A qué se deben?
 - c) ¿Qué recomendaciones se podrían hacer para realizar un estudio epidemiológico asociado a las partículas emitidas solamente por los vehículos?
- 15) La siguiente tabla muestra los promedios de invierno de varios elementos medidos en los filtros de MP₁₀ en la estación Cerrillos de la red Macam II (Richter y otros, 2007).

TABLA 3.8
 Concentración [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] de algunos elementos en el MP_{10} en Santiago, 1997-2003

Elemento	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Al	2,99	3,82	3,63	2,62	2,71	2,82	2,62
Mg	1,51	3,94	2,59	1,30	1,39	1,34	1,43
Ca	7,81	11,23	9,22	6,09	6,18	7,97	6,43
Zn	0,93	0,86	0,64	0,71	0,62	1,08	0,45
V	0,93	0,97	0,80	0,59	0,41	0,65	0,42
Pb	0,96	0,83	0,49	0,20	0,10	0,10	0,08
Ti	0,97	0,98	0,86	0,72	0,69	0,75	0,68
Mo	0,06	0,05	0,09	0,07	0,04	0,04	0,04
Ni	0,06	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
As	0,19	0,18	0,21	0,05	0,05	0,04	0,05
Mn	0,10	0,11	0,08	0,08	0,06	0,08	0,06
Cr	0,24	0,33	0,48	0,51	0,57	0,82	0,92
Cu	0,32	0,30	0,20	0,15	0,09	0,08	0,09
Ba	0,47	0,37	0,78	0,39	0,41	0,18	0,38
$\text{Cd}/10^{-2}$	0,50	0,63	0,41	0,27	0,23	0,25	0,21

- a) Indique qué tendencias en las emisiones que impactan Cerrillos se pueden inferir de los datos.
 - b) ¿A qué medidas ya adoptadas en Santiago se pueden deber algunas de las tendencias registradas en la tabla?
 - c) ¿De qué fuentes de emisión se deberían preocupar las autoridades locales?
- 16) La siguiente tabla muestra los resultados al aplicar modelos de receptor a las composiciones de MP_{10} medidas en Quillota y Linares, 1999 (Hedberg y otros, 2005).

TABLA 3.9
Aportes de fuentes al MP_{10} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] en Linares y Quillota, 1999

Quillota			Linares		
Fuente	Verano	Invierno	Fuente	Verano	Invierno
Fundición Cu 1	0,4	1,8	Fundición Cu	2,3	5,2
Fundición Cu 2	4,0	6,9	Polvo del suelo	18,4	2,8
Polvo del suelo	19,1	15,7	Sal de mar	2,4	1,0
Tráfico	11,3	23,1	Quema de biomasa	10,2	16,4
Sal de mar	6,1	2,7	Quema de petcoke	1,5	2,0
Suma modelo	40,9	50,2	Suma modelo	34,8	27,4
Valor medido	43,8	55,0	Valor medido	30,2	27,4

Respecto a la información de esta tabla:

- ¿Cuáles son los aportes naturales al MP_{10} ?
 - ¿Cuáles fuentes se deberían regular de manera prioritaria para mejorar la calidad del aire?
 - ¿Por qué en Linares el MP_{10} fue menor en invierno que en verano, al revés que en Quillota?
 - ¿Por qué en Quillota no aparece quema de leña como fuente relevante pero sí en Linares?
 - ¿Puede Ud. identificar las tres fundiciones de cobre que aparecen en la tabla anterior?
- 17) La siguiente tabla presenta los resultados al analizar, mediante el método de análisis de factores, la matriz X_{ij} de composiciones de material particulado fino en la ciudad de San Paulo, Brasil, entre el 16 de enero y el 6 de marzo de 1998 (Castanho y Artaxo, 2001).

TABLA 3.10
Resultados del análisis de factores del $MP_{2,5}$ en San Paulo, 1998

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Comunalidad
Ca	0,89				0,27	0,87
Si	0,86	0,27	0,11			0,83
Ti	0,82	0,14	0,39	0,25	0,17	0,93
Fe	0,59	0,57	0,45	0,16	0,20	0,94
Zn	0,13	0,79	0,35	0,33	0,26	0,94
Mn	0,44	0,77	0,17	0,19		0,86
Pb		0,75	0,41	0,34	0,21	0,89
S	0,16	0,46	0,81		0,22	0,94
K	0,48	0,32	0,51	0,35	0,42	0,89
Cu		0,39		0,84	0,20	0,90
Carbono elem.	0,16	0,15	0,38	0,83	0,12	0,90
V	0,26		0,15	0,18	0,92	0,97
Ni	0,23	0,47	0,32	0,17	0,72	0,93

Cada columna de la tabla indicada con el título factor representa una de las fuentes relevantes encontrada en el análisis. Las composiciones de cada elemento en cada factor son los perfiles de fuente o huellas digitales de cada una de ellas, y no están normalizados (la suma no es 1,0). La última columna representa la “comunalidad”, es decir, la fracción de la varianza de cada especie medida que es explicada por los p factores hallados ($p = 5$ en este ejemplo).

Identifique a qué fuente (o proceso de generación) corresponde cada uno de los factores o fuentes relevantes del $MP_{2,5}$ en San Paulo. Notar que en cada fila de la tabla anterior es posible hallar si algún elemento aparece mayoritariamente en una sola fuente, lo cual permite identificar las respectivas fuentes.