

Tema 9.- Química de la troposfera. Contaminación atmosférica

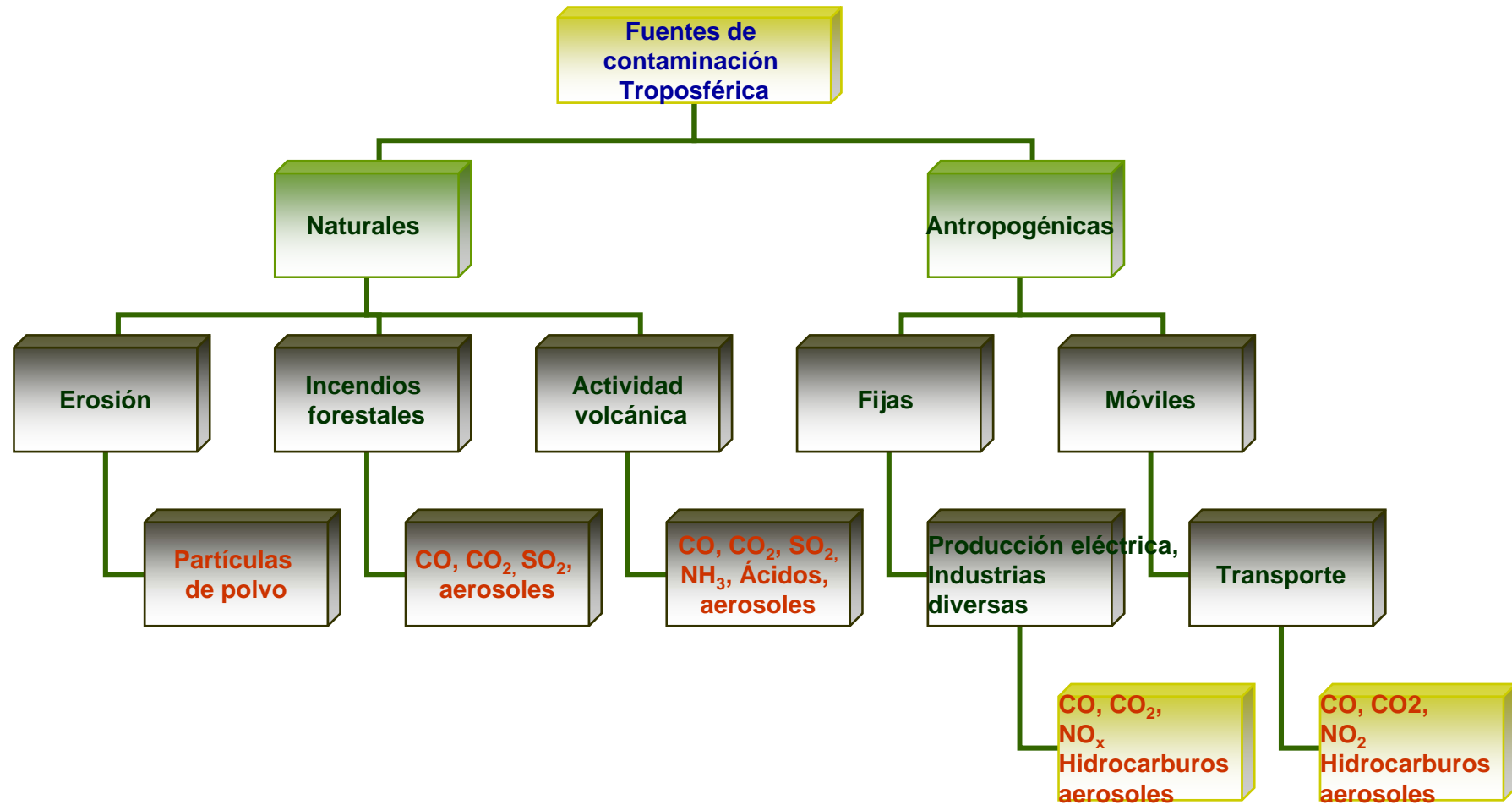




Contaminación troposférica

- Las primeras referencias a la contaminación de las ciudades datan de la antigua Grecia y Roma
- En la edad media la combustión del carbón en los centros urbanos llevó a altas concentraciones de particulados (Humo) y SO_2 (el carbón es rico en azufre)
- La combinación de las palabras humo (smoke) y niebla (fog) condensación de agua y de SO_2 en torno a los particulados dio lugar al término smog
 - Smog Clásico

Fuentes de la contaminación troposférica

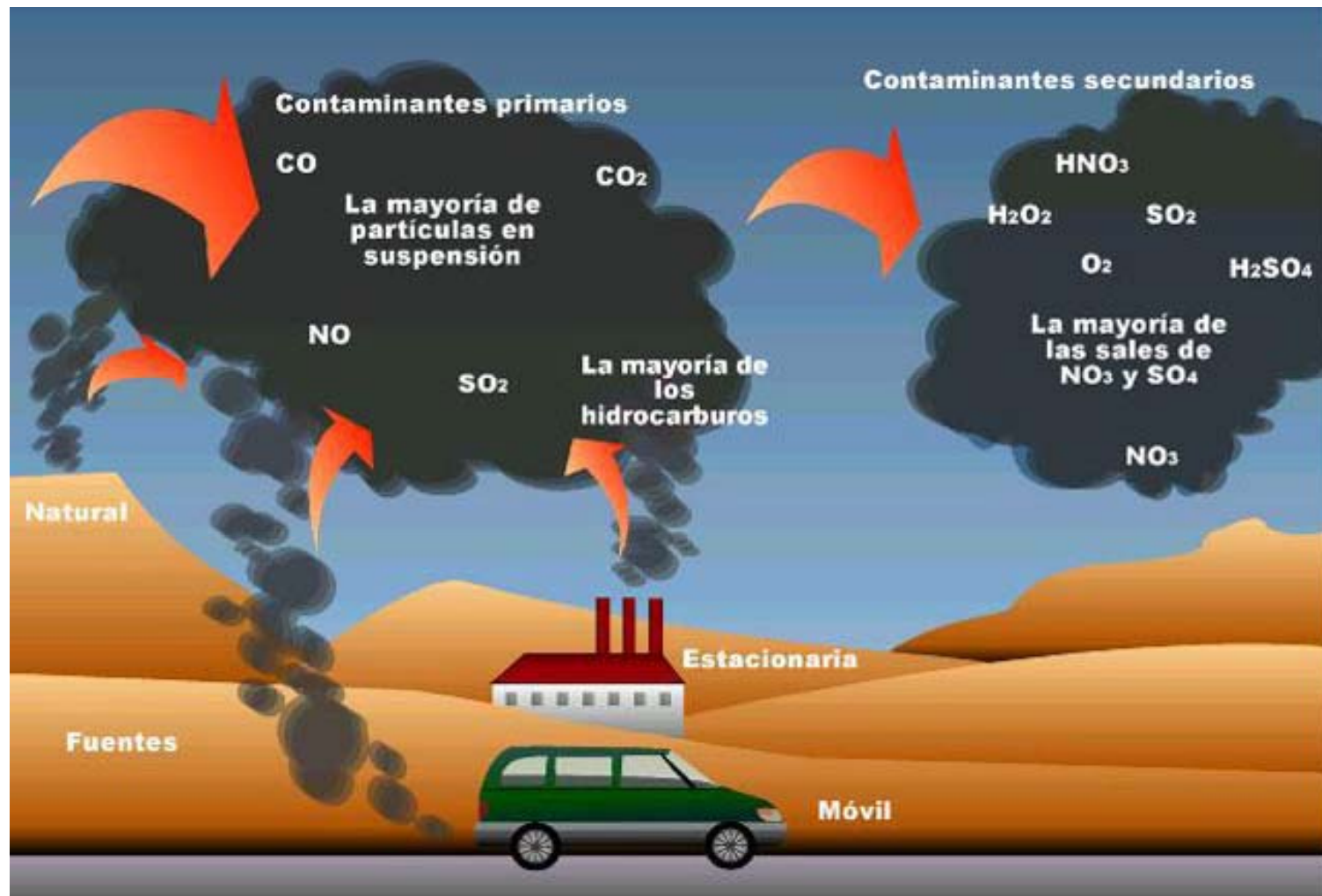




Contaminación atmosférica

- Contaminantes primarios
 - Se vierten directamente a la atmósfera
- Contaminantes secundarios
 - Se producen a partir de los primarios

Niebla fotoquímica





Contaminantes primarios

- Óxidos de Nitrógeno
- Monóxido y dióxido de carbono
- Óxidos de Azufre
- Hidrocarburos y otros compuestos orgánicos más o menos volátiles
- Otros: NH_3 , H_2S , halógenos, metales...
- Partículas



Contaminantes secundarios

- Ozono troposférico
- Oxidantes fotoquímicos
- Sulfatos
- Nitratos
- Aerosoles
- Otros



Contaminantes primarios



Óxidos de nitrógeno (N₂O, NO, NO₂)

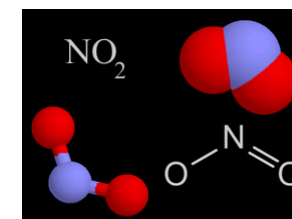
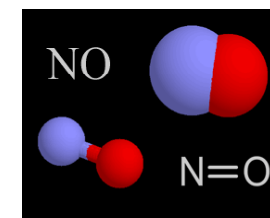
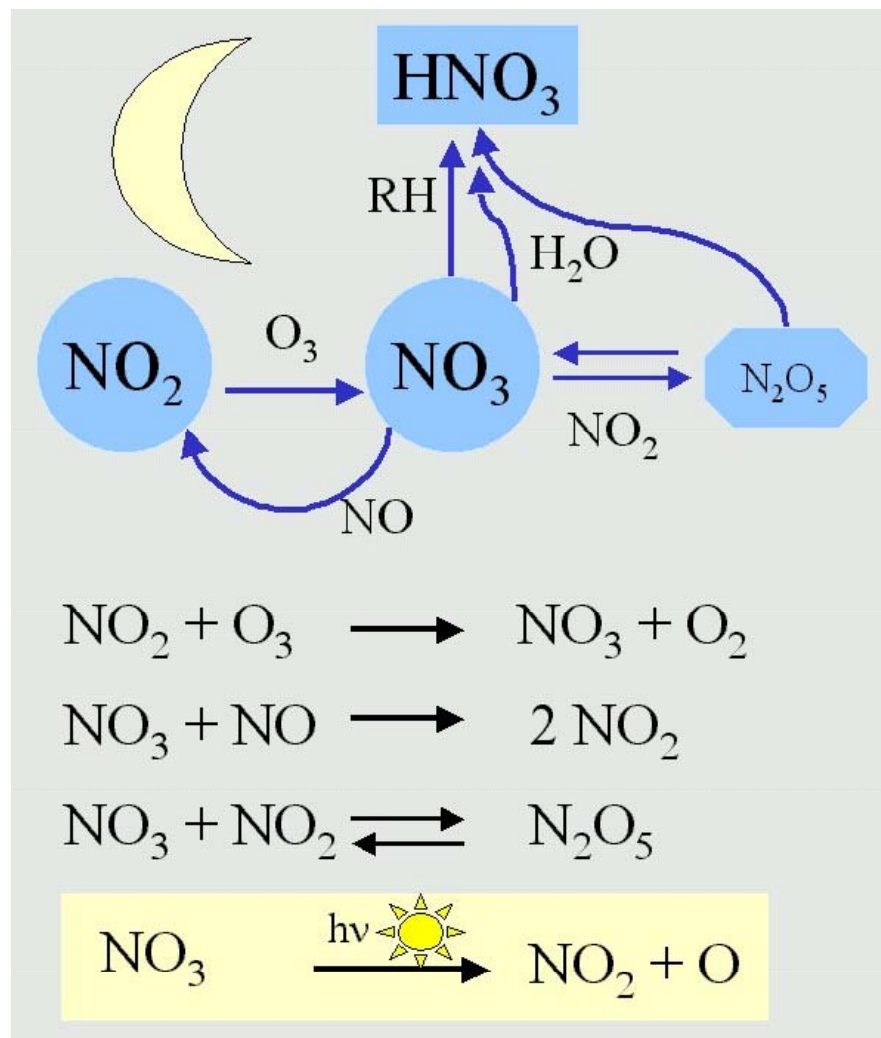
- N₂O
 - gas incoloro, no tóxico que no interviene en procesos fotoquímicos troposféricos.
 - Origen natural y actividades agrícolas (procesos de desnitrificación)

- NO gas incoloro, tóxico, interviene en procesos fotoquímicos troposféricos

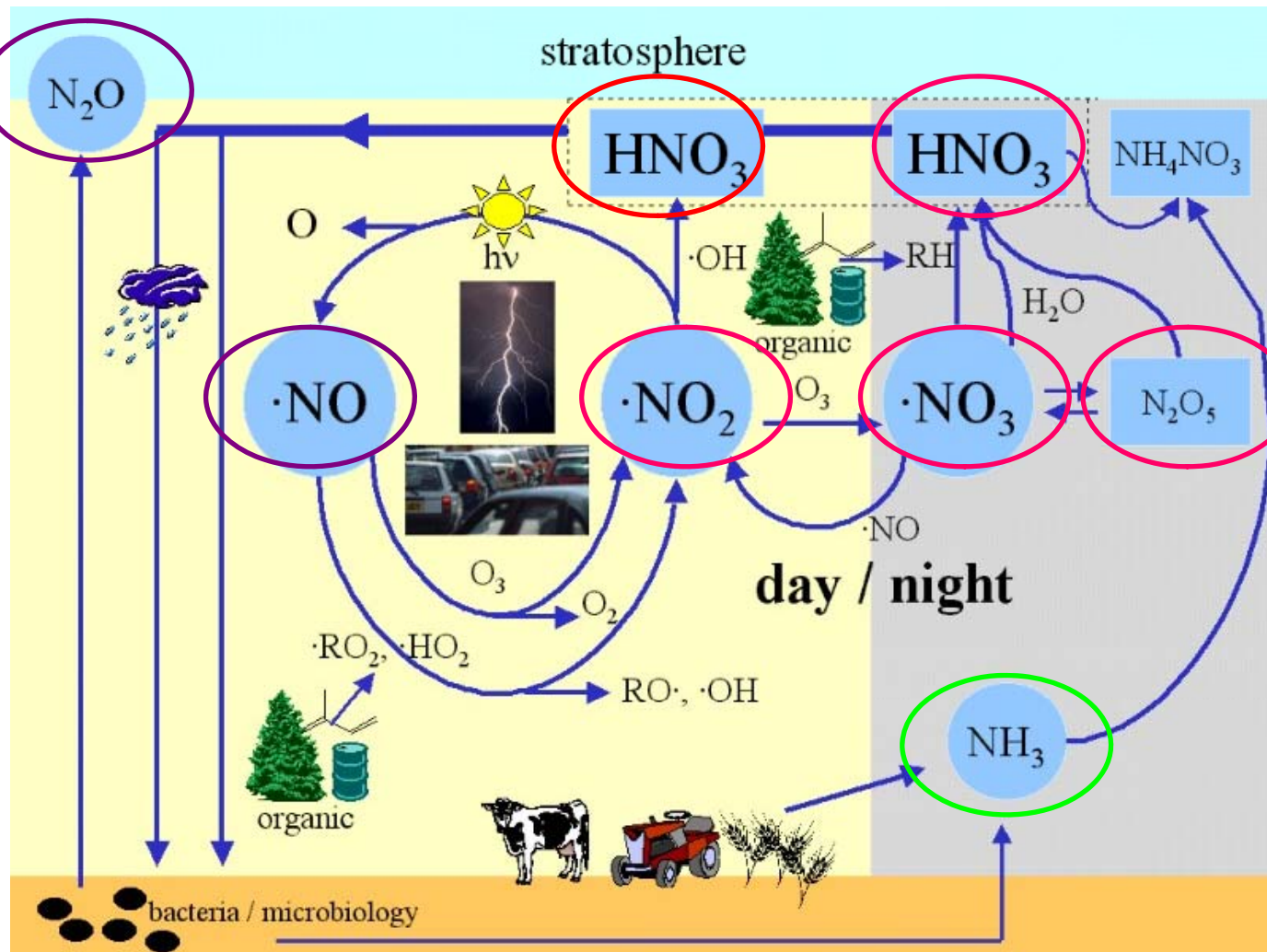
- NO₂ gas pardo rojizo, tóxico que interviene en procesos fotoquímicos

- Ambos origen antropogénico: procesos de combustión
 - $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$
 - $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (poco significativo a altas temperaturas, la reacción revierte)

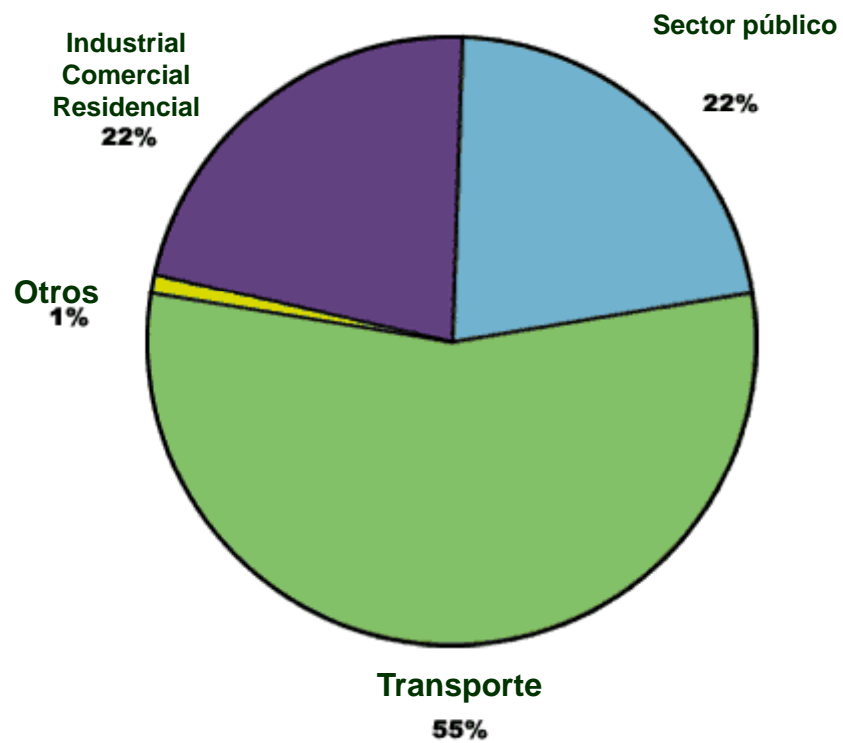
Óxidos de nitrógeno



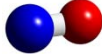
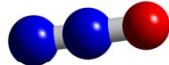
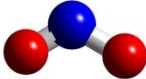
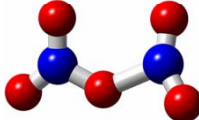
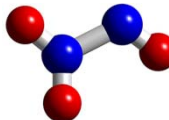
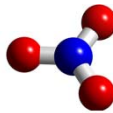
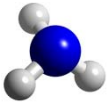
Óxidos de nitrógeno



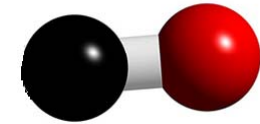
Origen óxidos de nitrógeno



Compuestos de nitrógeno

Fórmula	Nombre sistemático	Nombre común	Estructura
NO	monóxido de nitrógeno	óxido nítrico	
N ₂ O	monóxido de dinitrógeno	óxido nitroso	
NO ₂	dióxido de nitrógeno	peróxido de nitrógeno	
N ₂ O ₅	pentaóxido de dinitrógeno	anhídrido nítrico	
N ₂ O ₃	trióxido de dinitrógeno	anhídrido nitroso	
NO ₃ ⁻	-	nitratos	
NH ₃	-	amoniaco	

Monóxido de carbono (CO)



- Gas incoloro y tóxico
- 90% de origen natural por oxidación atmosférica del metano (degradación anaerobia)

- Antropogénico
 - Transporte
 - Plantas de combustión y tratamiento de residuos
 - Industria petrolera

Origen del CO

- Combustión incompleta de compuestos con carbono

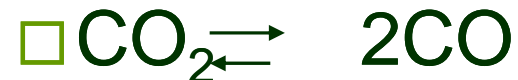


- $V_1 \gg V_2$

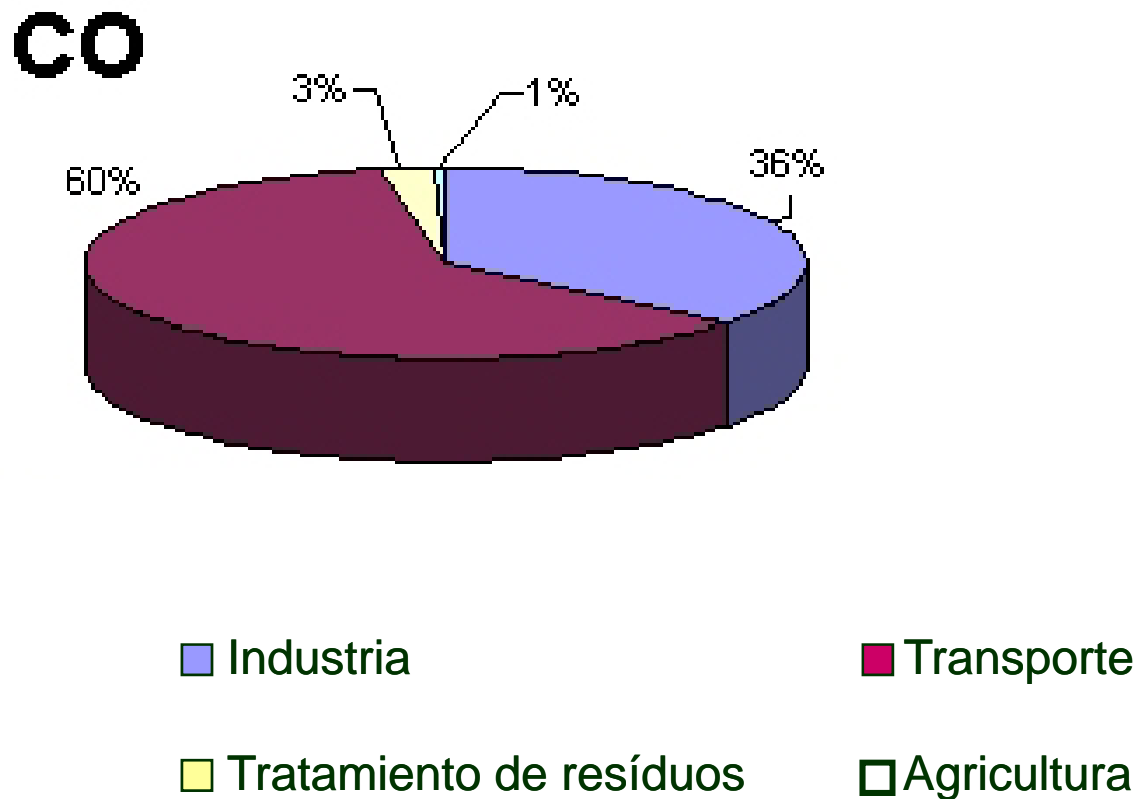
- Reacción entre el CO_2 y combustibles sin quemar



- Disociación de CO_2 a altas temperaturas



Emisiones de CO en Europa (2001)



<http://webdab.emep.int>

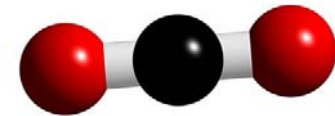
Dióxido de carbono (CO₂)

■ Origen natural

- Fotosíntesis
- Respiración seres vivos
- Actividad volcánica
- Fuegos

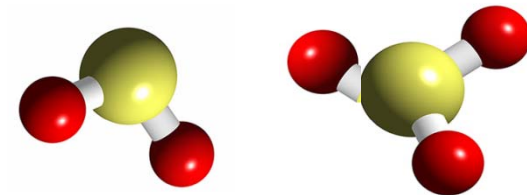
■ Antropogénico

- A partir de combustibles sólidos o no
- Quema de biomasa



Óxidos de azufre (SO_2 , SO_3)

- SO_2 se emite en mayor cantidad (98-99%)
- SO_3 , acompaña al anterior, y es poco estable: reacciona rápidamente formando ácido sulfúrico
- Ambos gases incoloros
- 50% origen natural
 - Oxidación H_2S de la degradación anaerobia)
- Emisiones antropogénicas
 - Combustion de carburantes conteniendo azufre
 - $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
 - $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$



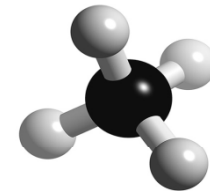


Contaminantes orgánicos

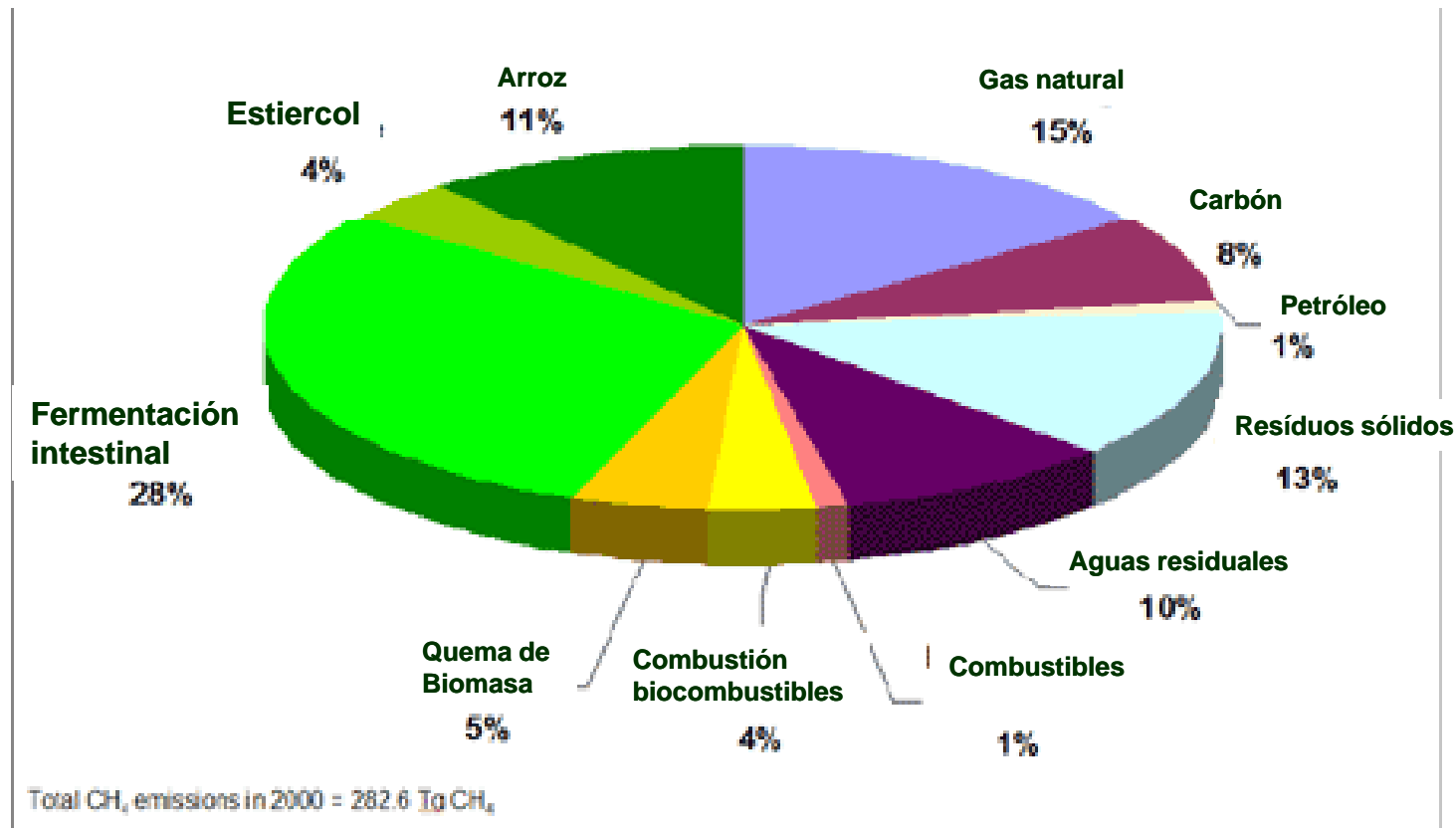
- Por su incidencia en el medio ambiente los compuestos orgánicos pueden clasificarse en
 - Compuestos orgánicos volátiles COVs (volatile organic compounds, VOC's)
 - Compuestos orgánicos persistentes COPs (persistent organic pollutants POP's)

Hidrocarburos y otros compuestos volátiles

- Metano: 85% de origen natural,
 - descomposición anaerobia
- Otros hidrocarburos
- Compuestos orgánicos volátiles
- Evolucionan hacia los llamados oxidantes fotoquímicos formando radicales libres



Origen del metano antropogénico





Compuestos orgánicos volátiles

- En el término Compuestos Orgánicos Volátiles se agrupan todas aquellas sustancias orgánicas presentes en la atmósfera (outdoor pollutants) o en espacios cerrados (indoor pollutants), que tengan una presión de vapor superior a 0,14 mmHg a 25°C.
- Generalmente tienen un número de átomos de carbono entre 2 y 12.

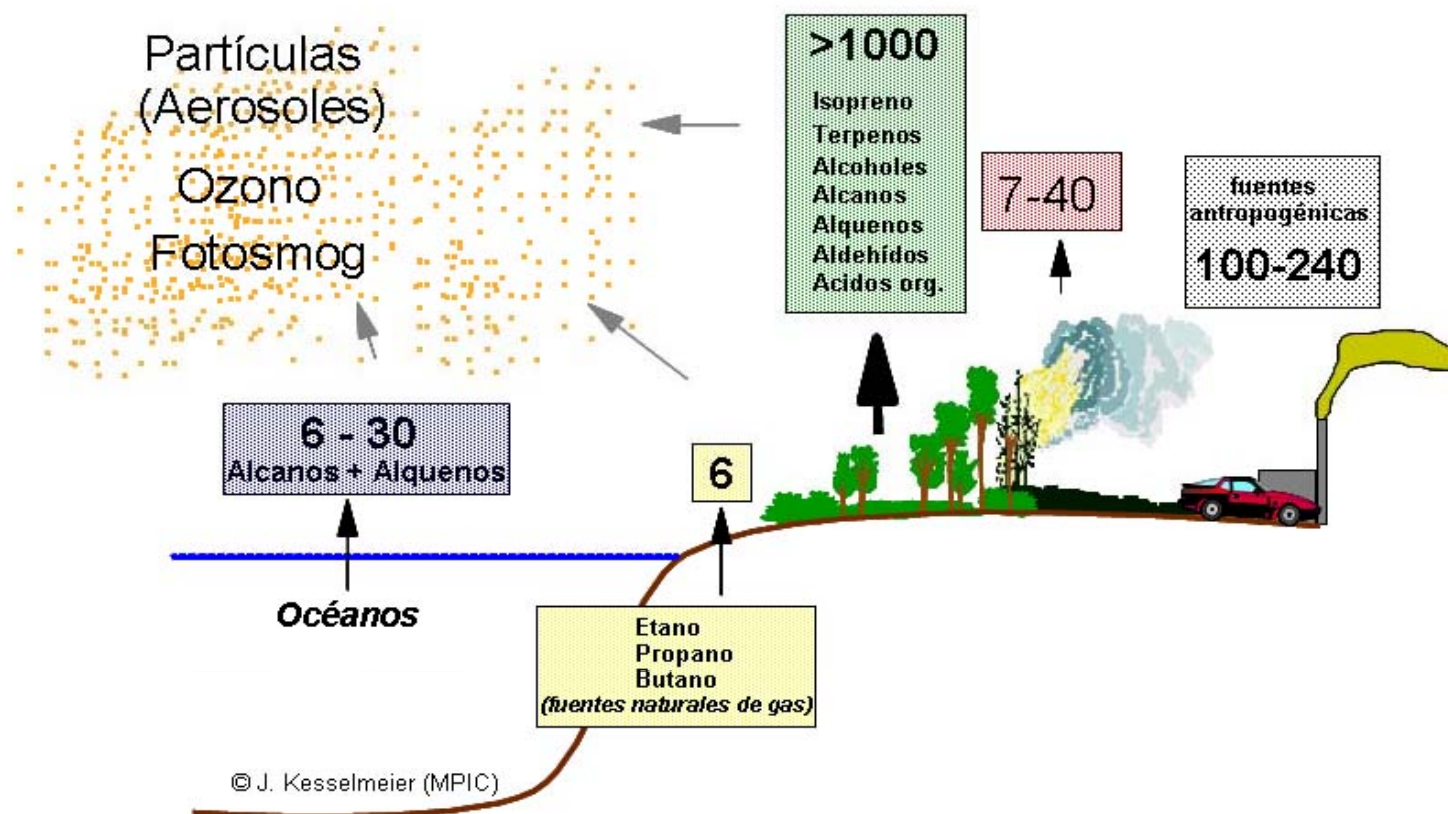


Compuestos orgánicos volátiles

- La necesidad de vigilar las concentraciones de COVs en la atmósfera se deriva fundamentalmente de tres factores:
 - Su propia toxicidad
 - El papel clave que los más reactivos juegan en la formación de reacciones fotoquímicas
 - Su importancia como precursores de aerosoles en áreas urbanas, especialmente los hidrocarburos aromáticos y sus productos de oxidación
 - Se clasifican en COVs de espacios cerrados (indoor) y en espacios abiertos (outdoor).

Compuestos orgánicos volátiles de origen natural

Metano (NMVOC) en Tg a⁻¹





Compuestos orgánicos persistentes

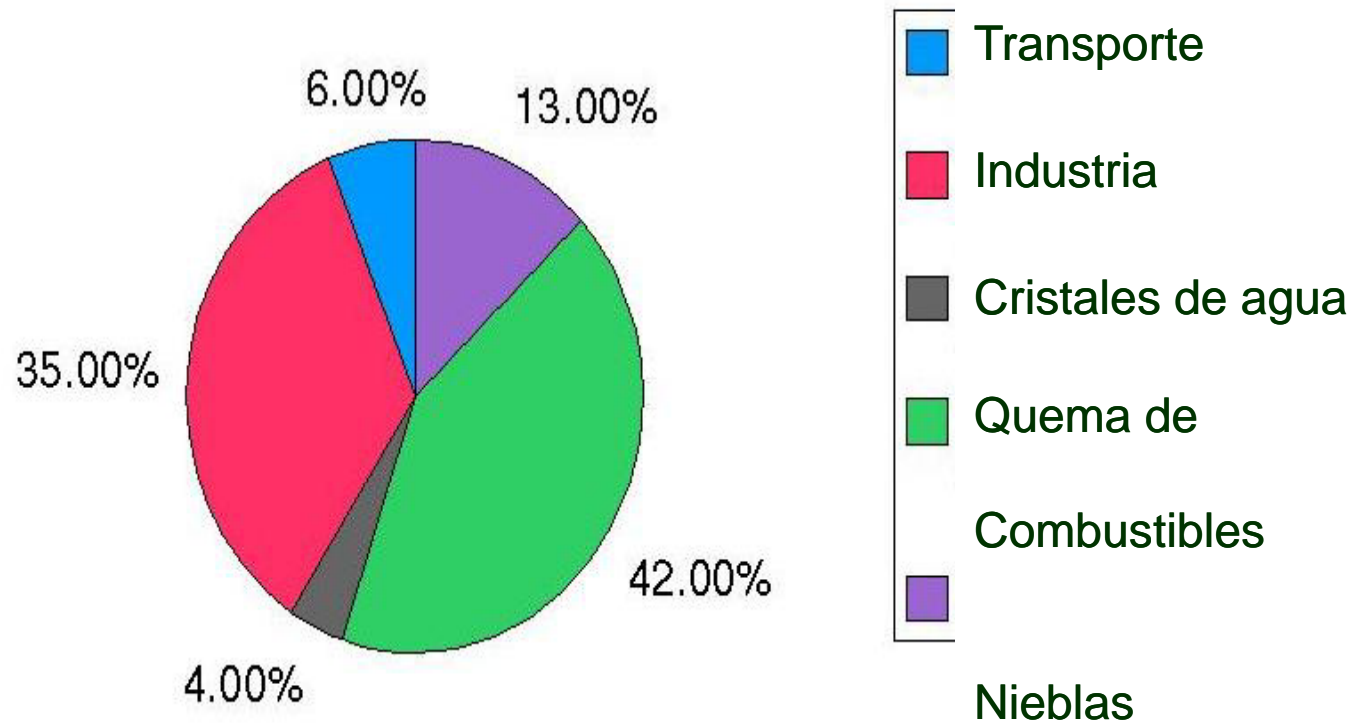
- Tema 11



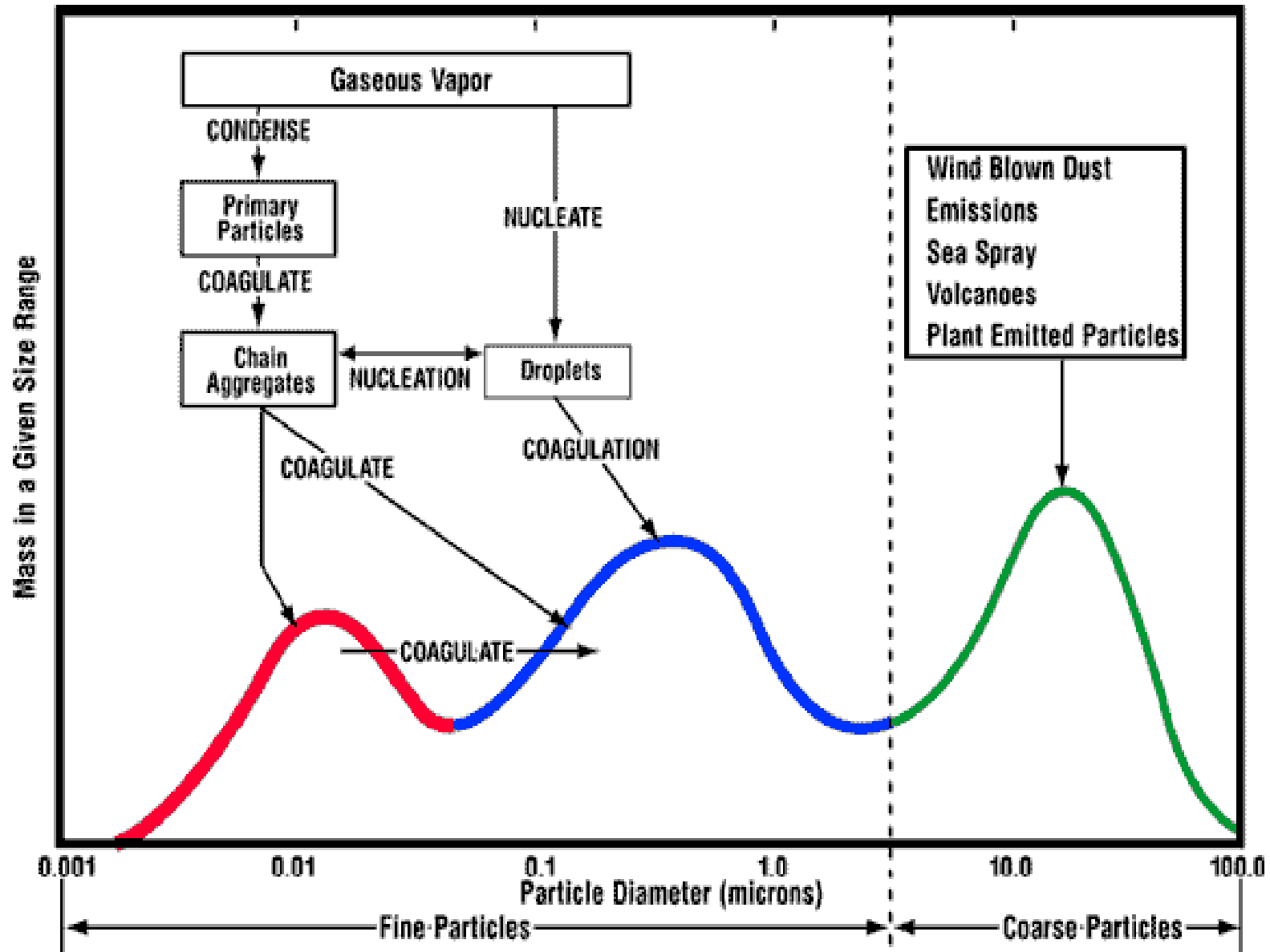
Aerosoles

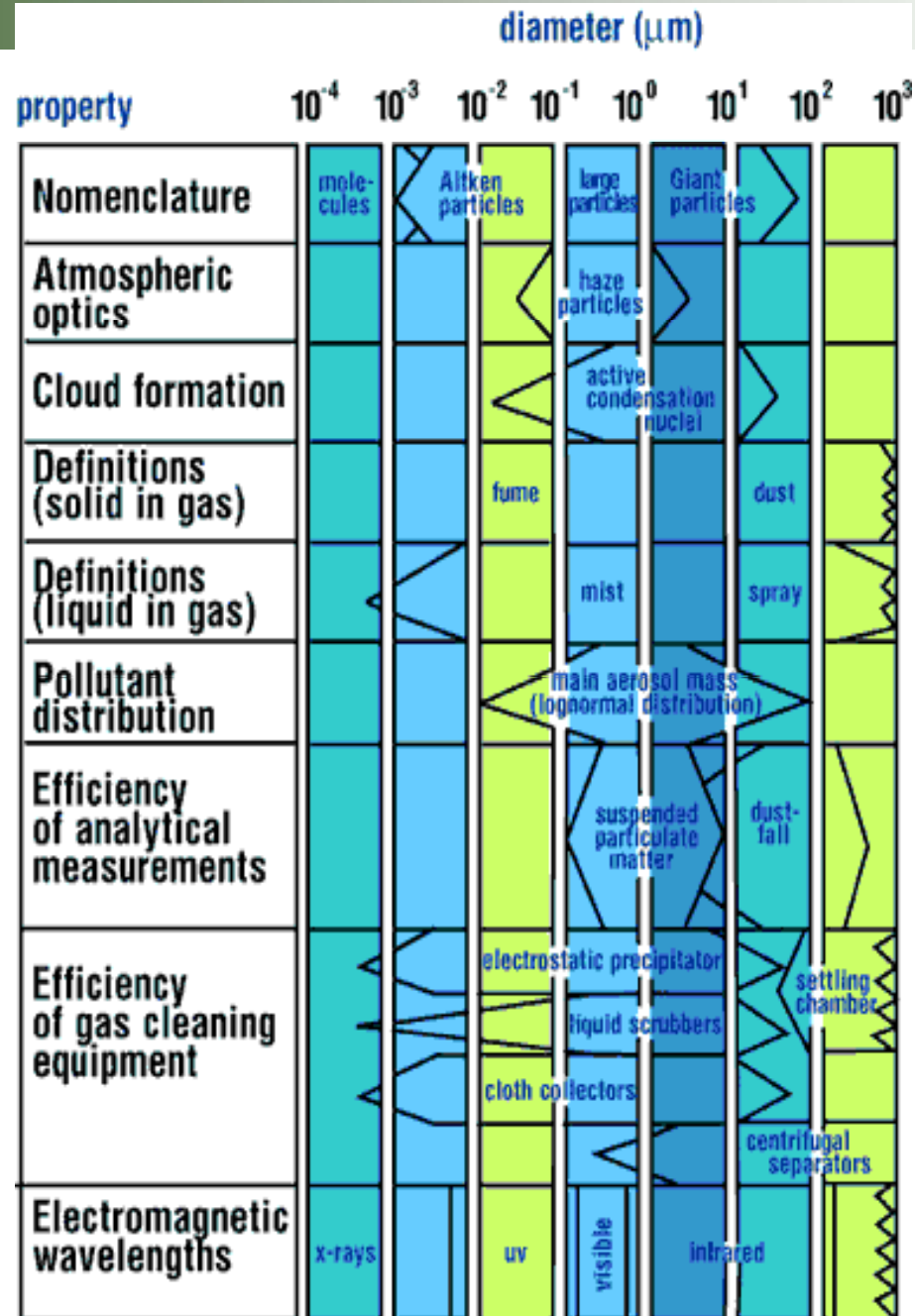
- Los aerosoles se producen natural y artificialmente
- Entre los naturales se encuentran la sal marina, el polvo y las partículas volcánicas, mientras que los artificiales resultan de la quema de biomasa y combustibles fósiles, entre otras fuentes.
- Algunos aerosoles, como el polvo, se emiten directamente hacia la atmósfera.
- La mayoría no se emiten directamente sino que se fabrican a partir de la transformación química de los precursores.
- Todos los aerosoles troposféricos tienen un tiempo de vida corto en la atmósfera, pues la lluvia los elimina rápidamente, barriéndolos hacia la superficie.
- Debido a que el régimen de precipitaciones varía mucho de una región a otra, y a que la intensidad de las fuentes de emisión también es muy diferente en distintas regiones, la cantidad de aerosoles en la atmósfera varía mucho entre las diferentes zonas planetarias.

Origen



Mecanismo de formación de aerosoles



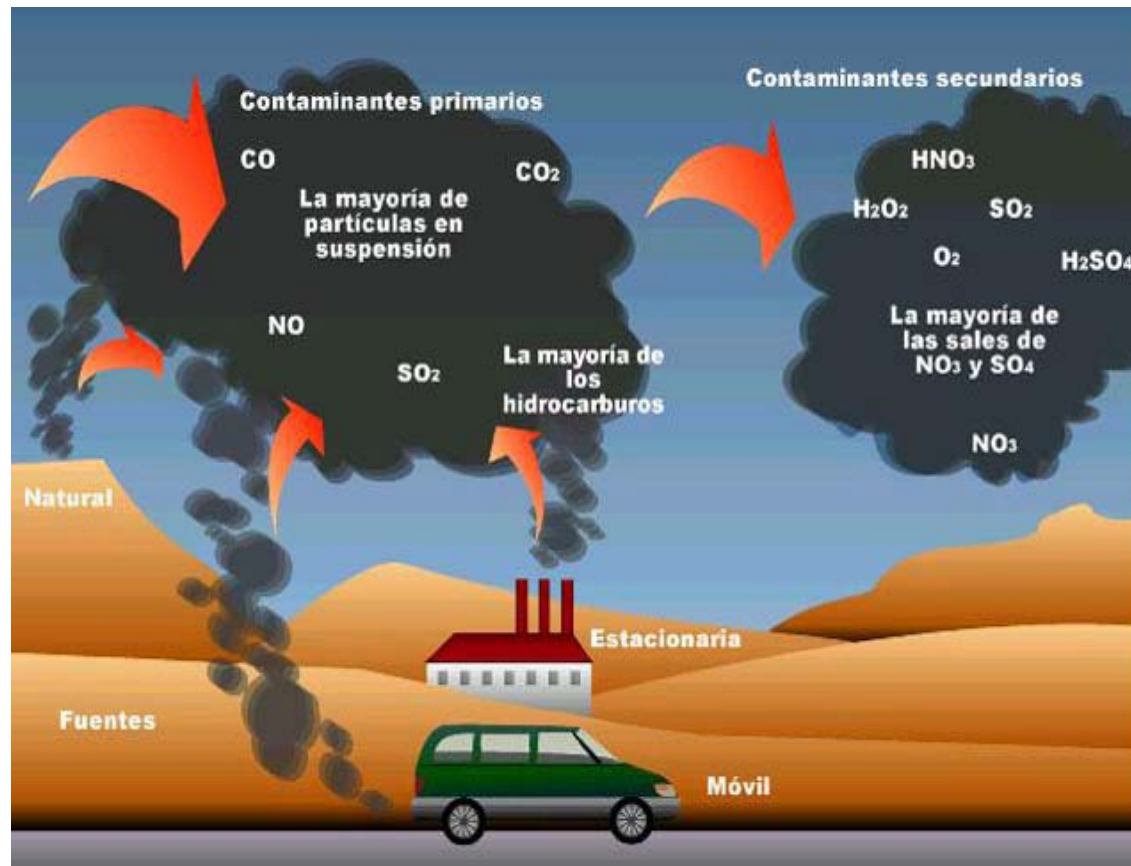


F.G. Calvo-Flores. Tema 9



Contaminantes secundarios

Componentes de la niebla fotoquímica





Contaminantes secundarios

- Óxidos de nitrógeno
- Productos de oxidación de CO
- Productos de oxidación de hidrocarburos
- Aerosoles

Oxidación de NO y fotólisis de NO₂

- Oxidación por oxígeno



- Oxidación por ozono



- Fotólisis NO₂·



- Formación de ozono





Oxidación de CO con OH·

- $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O\cdot$
- $O\cdot + H_2O \rightarrow 2OH\cdot$

- $CO + OH\cdot \rightarrow CO_2 + H\cdot$
- $H\cdot + O_2 + M \rightarrow HOO\cdot + M$

- $CO + OH\cdot + O_2 \rightarrow CO_2 + HOO\cdot$



El radical HOO· genera O₃

- $\text{HOO}\cdot + \text{NO}\cdot \rightarrow \text{NO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$
- $\text{NO}_2\cdot + h\nu \rightarrow \text{NO}\cdot + \text{O}$
- $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}^*$
- Reacción global
 - $\text{CO} + 2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$



Oxidación de hidrocarburos: ej. metano

- $\text{CH}_4 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{M}$
- $\text{CH}_3\text{OO}\cdot + \text{NO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2\cdot$
- $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HOO}\cdot$

- Se regenera el radical $\text{OH}\cdot$.
- $\text{HOO}\cdot + \text{NO}\cdot \rightarrow \text{NO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$



Oxidación de hidrocarburos: ej. metano

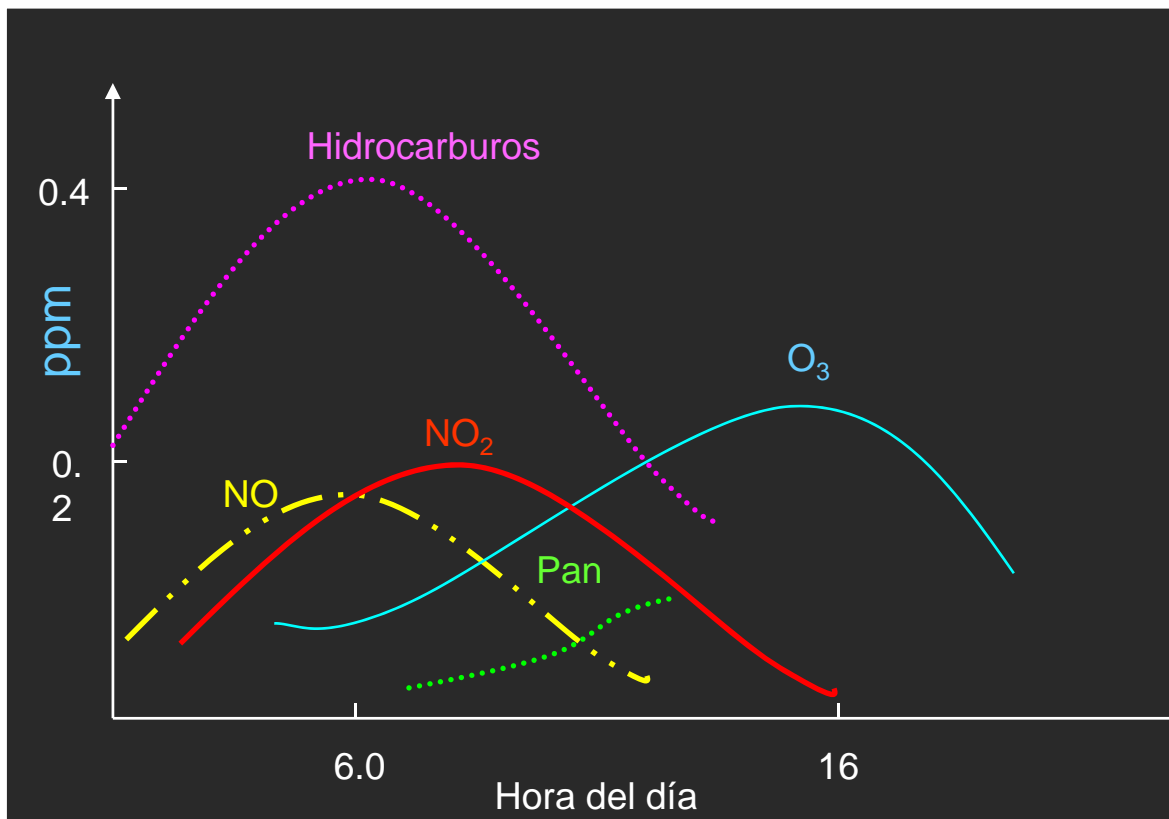
- $\text{HCHO} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HCO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOO}\cdot + \text{CO}$
- $\text{CO} + 2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$



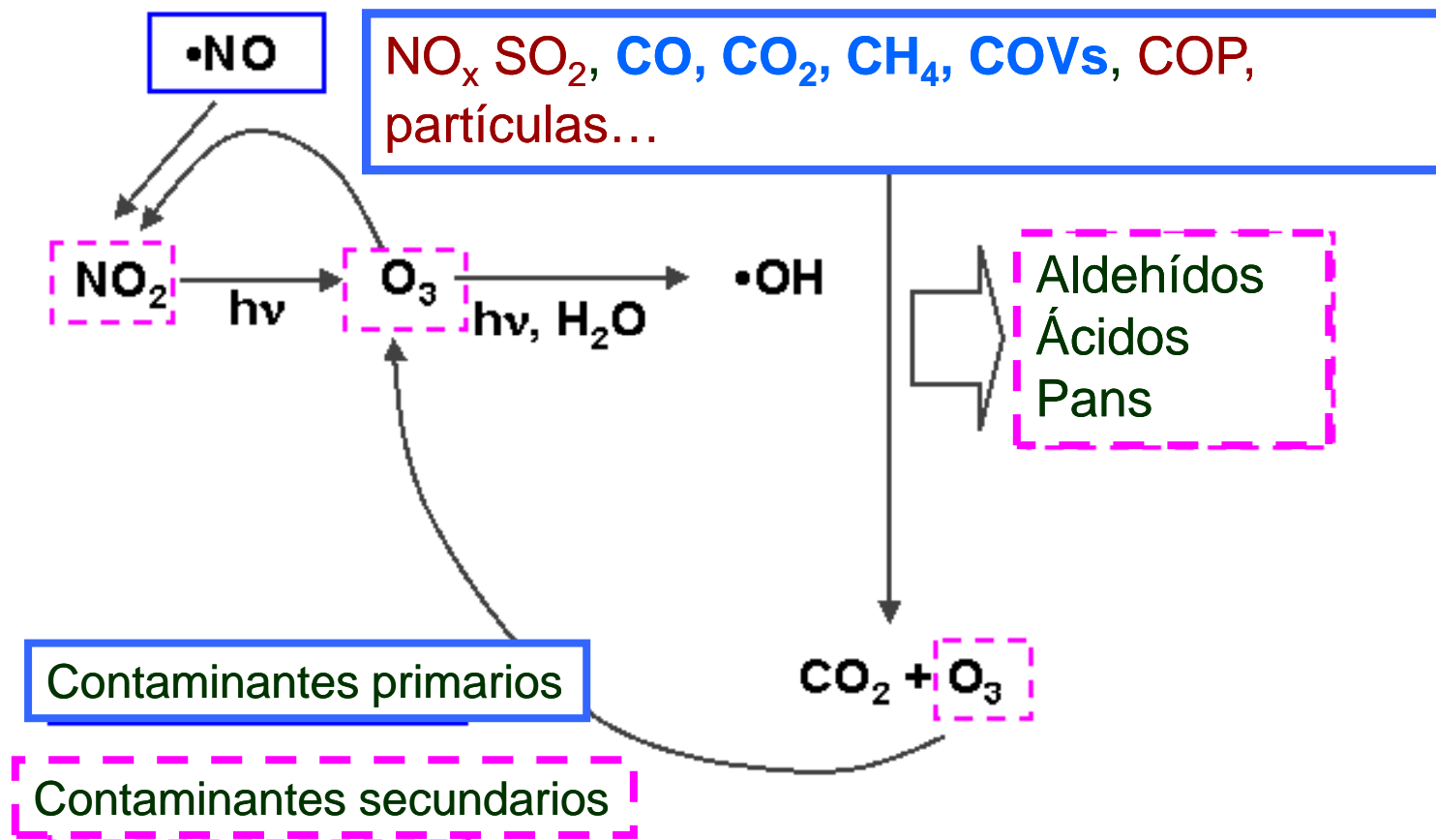
Oxidación de otros compuestos a peroxiacetilnitratos (PANs)

- $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$
- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot + \text{NO}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$
- Los radicales peroxiacetilos son fuertemente irritantes para los ojos
- Como la última reacción es reversible, son una reserva importante de radicales $\cdot\text{NO}_2$

Distribución horaria

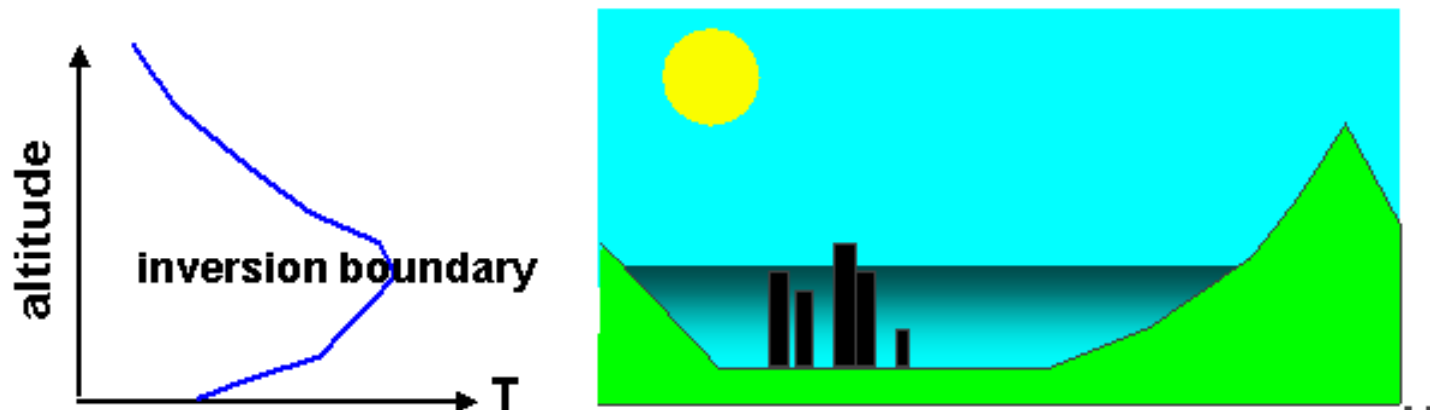


Resumen



Meteorología y niebla fotoquímica

- Los peores incidentes relacionados con la polución urbana están relacionados con el agravamiento de las condiciones meteorológicas, especialmente niebla e inversiones térmicas asociadas con anticiclones.
- Una manera frecuente de inversión se produce por enfriamiento de la superficie durante la noche. Esta capa fría queda atrapada bajo el aire templado durante el día





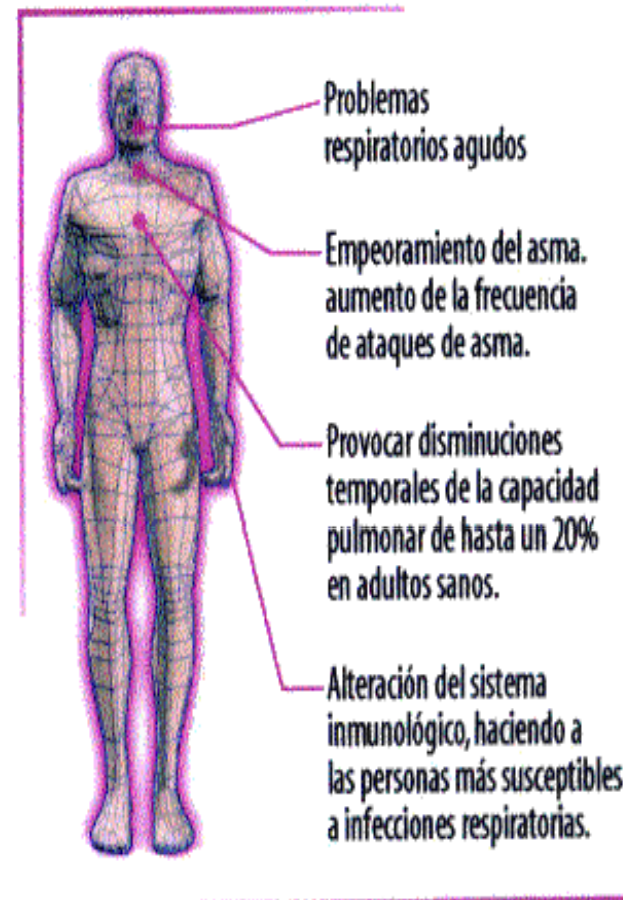
Efectos de la contaminación troposférica

- Efectos de la niebla fotoquímica
 - Efecto del ozono
 - Efecto de otros componentes
- Lluvia ácida
- Efectos de otros contaminantes

Efecto del ozono

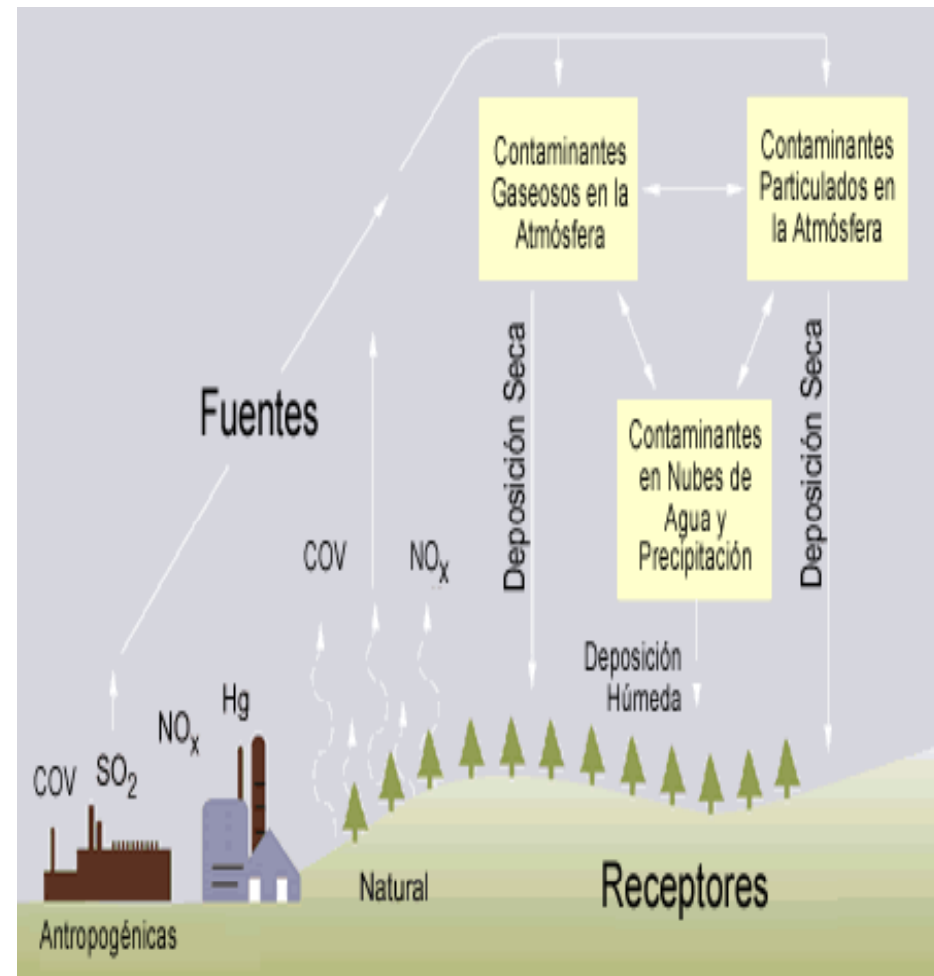
- El ozono es un contaminante que afecta a la salud de fumadores, asmáticos e individuos sanos cuando la exposición sobrepasa los límites recomendados
- Las plantas son particularmente sensibles al ozono: disminuyen la función fotosintética en concentraciones relativamente bajas, apareciendo marcas necróticas características

PATOLOGÍAS ASOCIADAS A LA EXPOSICIÓN AL OZONO:



Lluvia ácida

- La lluvia ácida ocurre cuando ciertos contaminantes reaccionan en la atmósfera con agua, oxígeno, y otras sustancias para formar varios compuestos ácidos.
- "Lluvia ácida" es un término muy amplio que se emplea para describir las diversas maneras en que los ácidos caen de la atmósfera.
- Un término más preciso es deposición ácida, la cual consta de dos partes: húmeda y seca

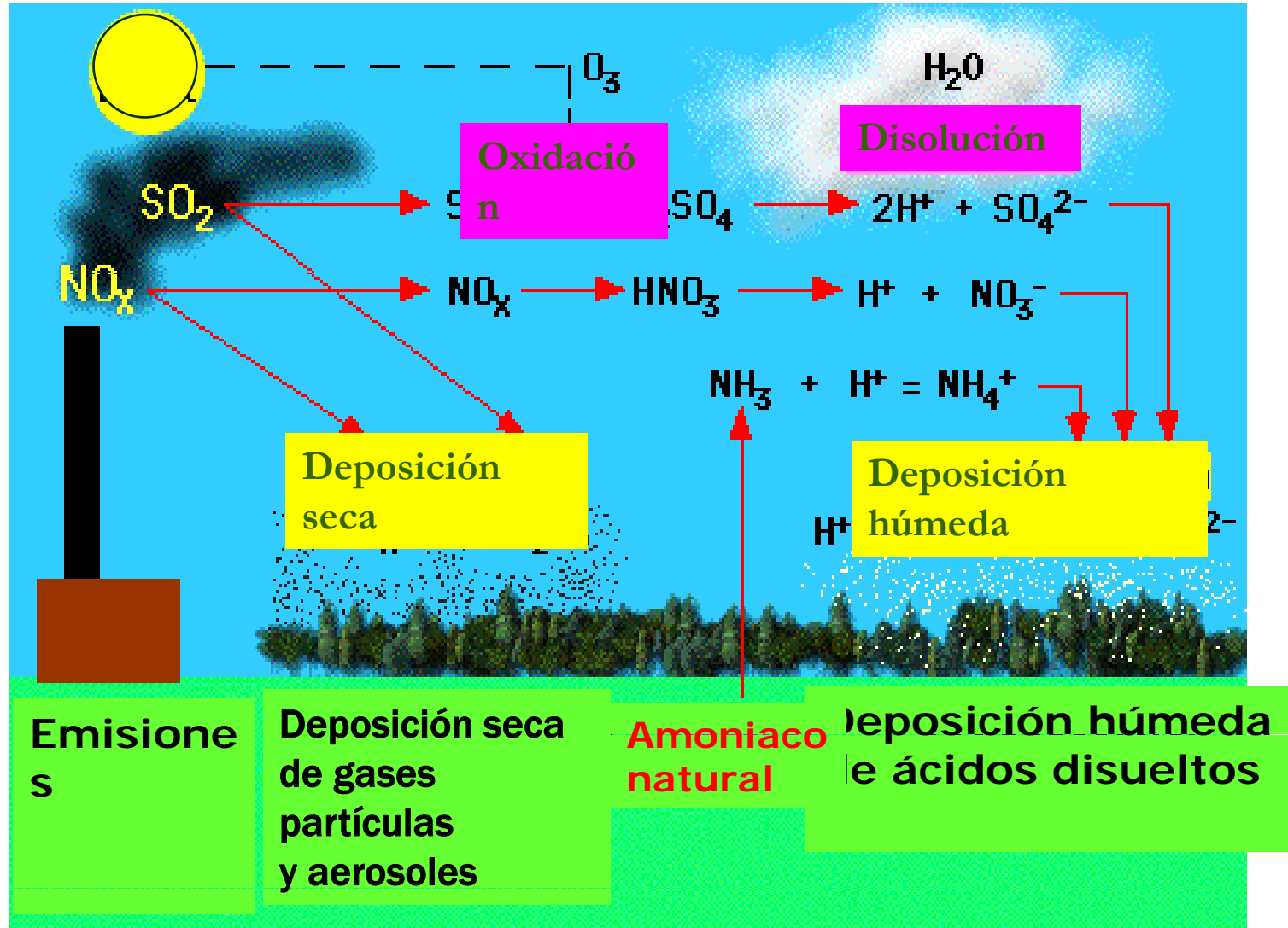


http://www.epa.gov/air/espanol/lluvia_acida/

Lluvia ácida

- Óxidos de azufre y nitrógeno
- $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- $SO_2 + OH\cdot + O_2 + nH_2O \rightarrow HOO\cdot + H_2SO_4(ac)$
- $O_2 + N_2 \rightarrow NO$
- $O_2 + 2NO \rightarrow 2NO_2$
- $2NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HNO_3(aq) + HNO_2(aq)$
- Ácidos orgánicos



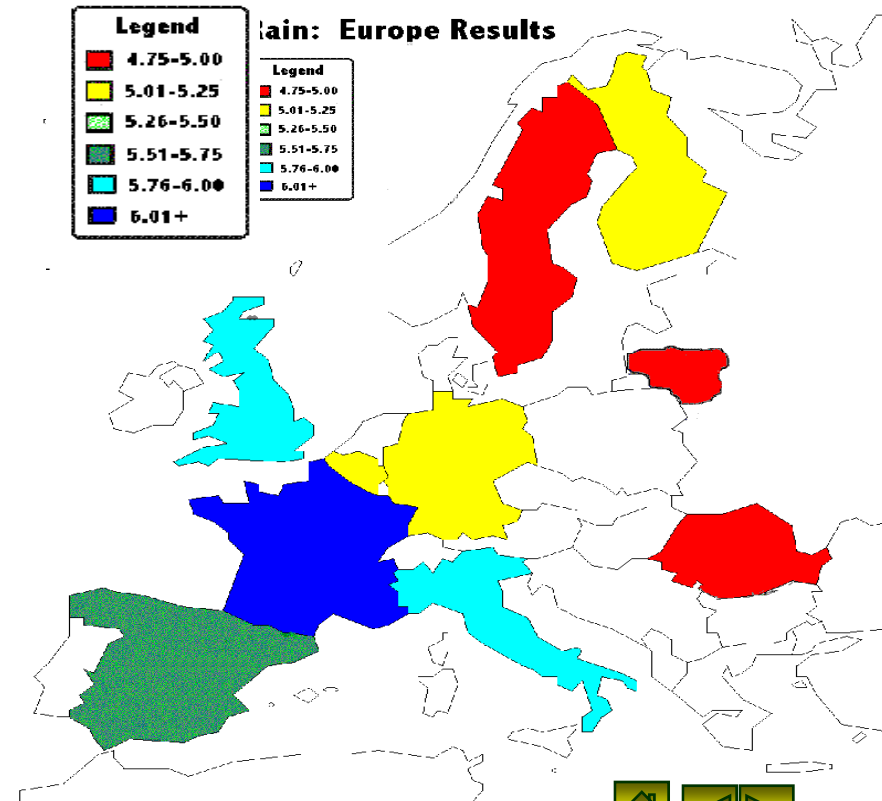
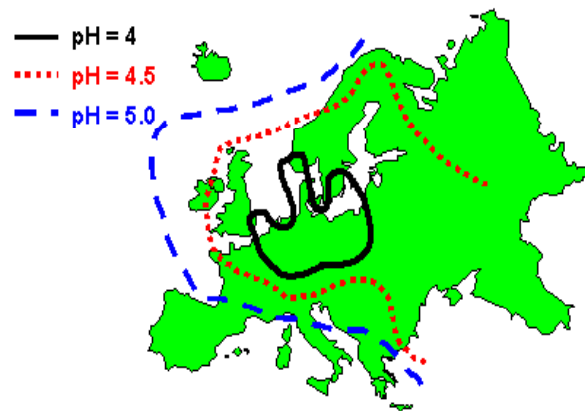


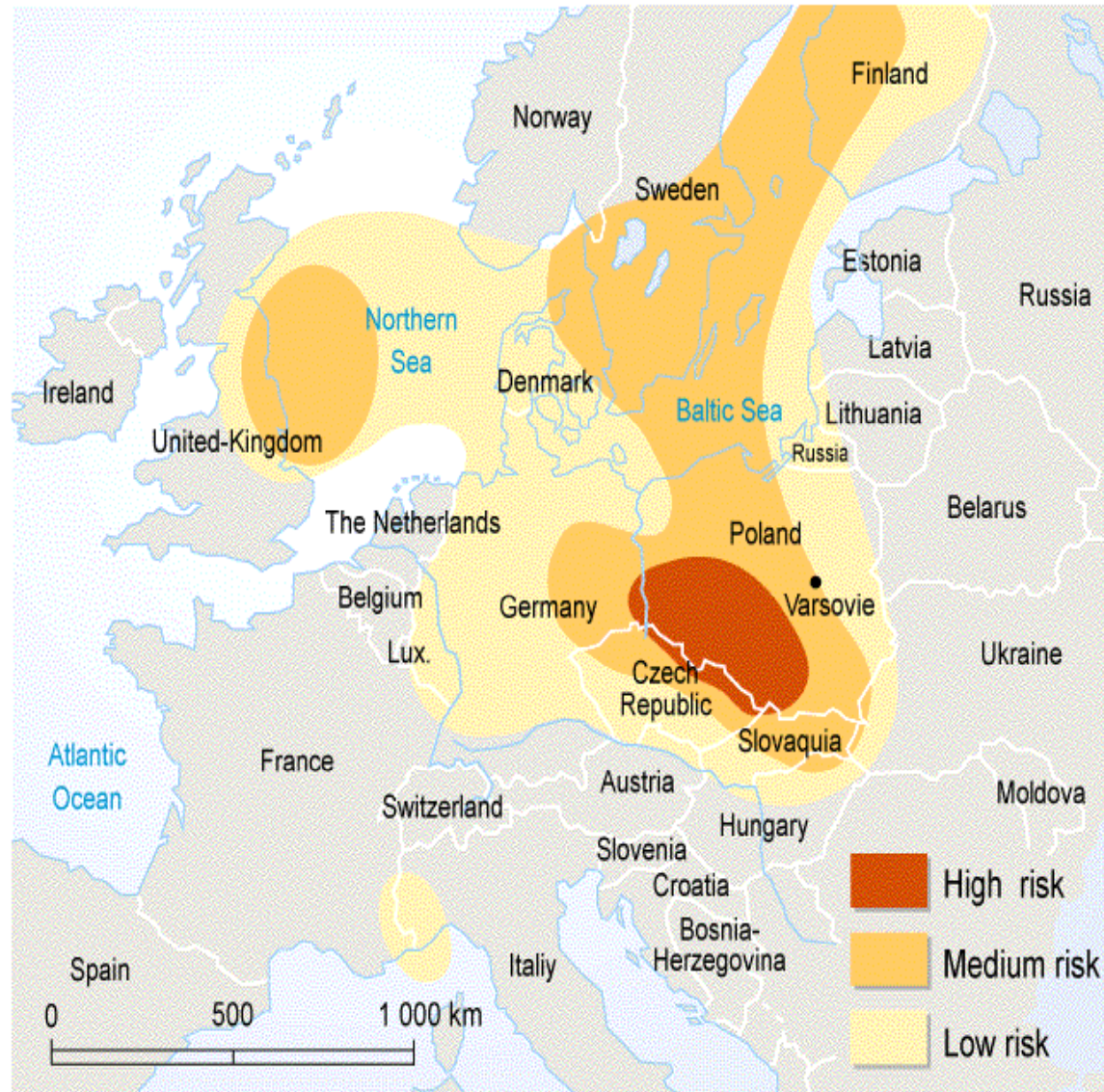


Distribución geográfica de la lluvia ácida

- Los tiempos de residencia en la atmósfera de SO_2 y NO_x son de varios días
 - La lluvia ácida afecta a áreas a miles de Kilómetros del punto de emisión
 - La extensión de la lluvia ácida aumenta con el uso de grandes chimeneas diseñadas para aliviar la polución local
- La lluvia ácida no afecta sólo a las zonas industrializadas
 - Sudamérica tiene problemas de lluvia ácida debido a la quema masiva de biomasa
 - La zona norte de Australia (tropical) presenta precipitaciones con pH bajos debido a la presencia de ácidos orgánicos de origen natural.
 - Los efectos de este tipo de polución puede mitigarse por neutralización de partículas de polvo alcalino y de amoniaco

- Los valores más bajos de pH aparecen en las zonas fuertemente industrializadas
- Aunque la polución de sulfato es peor en la Europa del este que en la occidental

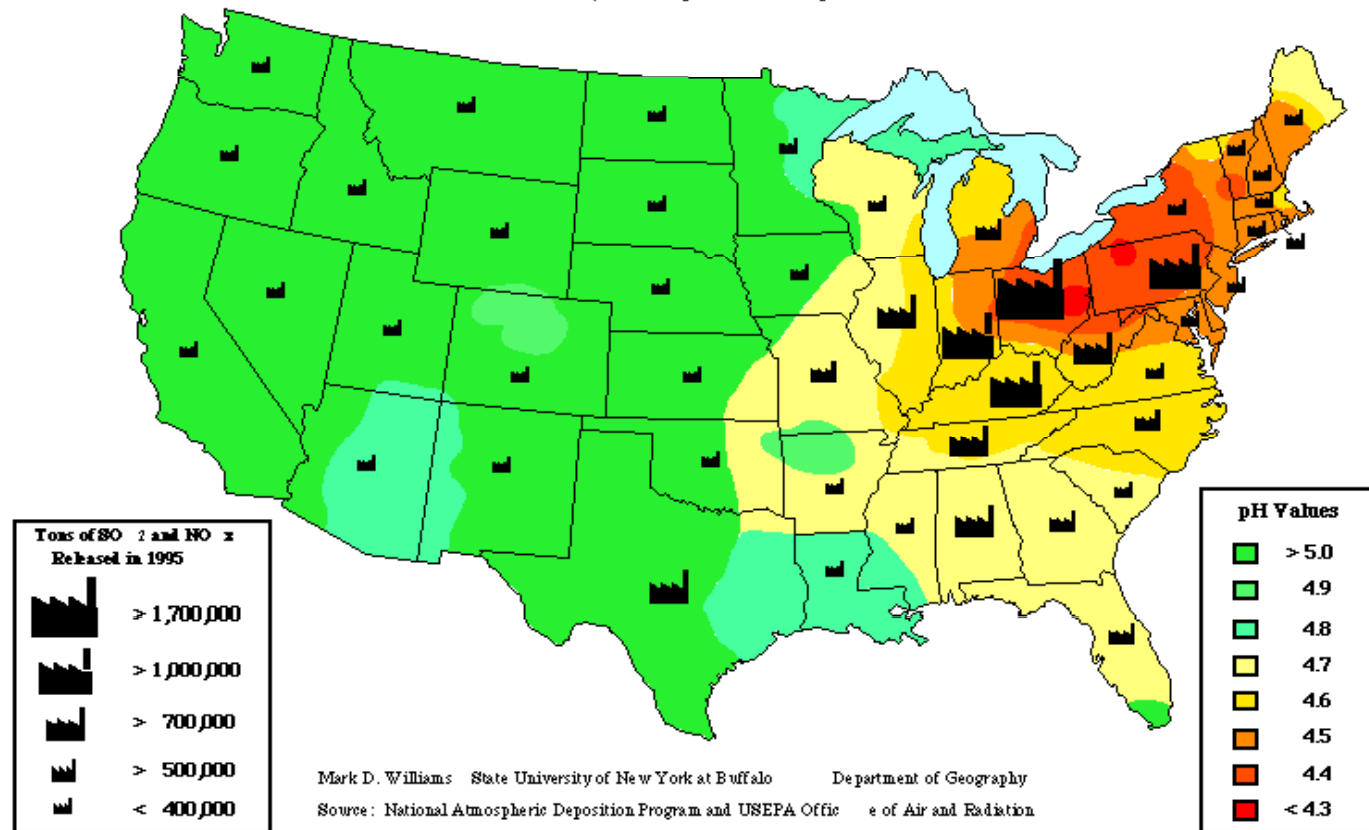






Acid Rain: From Generation to Deposition

Acid rain forms when sulfur dioxide (SO₂) and nitrogen oxides (NO_x) come in contact with water droplets in the atmosphere. Chemical reactions can occur with carbon dioxide (CO₂), resulting in acid rain. Through processes called rainout and washout, these acidic gases, liquids and particles are mixed into raindrops and are carried to the ground. Most precipitation is mildly acidic. Precipitation with a pH of less than 5 is considered to be acid rain. This map shows the various pH readings of precipitation throughout the United States as well as the states that cause the most acid rain from coal fired utilities. New York and the rest of the Northeastern US are the hardest hit with acid rain, with the generators being located to the southwest of these states.





Efectos de otros contaminantes

- Reducción de la visibilidad por formación de aerosoles de microgotas de compuestos orgánicos
 - Coloración amarillenta del aire debido a la presencia de NO_2
 - Acumulación de suciedad y ataque oxidante (corrosión) sobre materiales de construcción
-
- El grupo de compuestos del tipo peroxiacetil nitratos son especialmente irritantes a los ojos, aunque aparentemente menos tóxicos para el sistema respiratorio que otros contaminantes
 - Muchos compuestos orgánicos volátiles son tóxicos para el hígado (cloroformo, tetracloruro de carbono...) e incluso cancerígenos como el benceno
 - Aumentos a la exposición a la niebla fotoquímica suelen ir asociados al aumento de la mortandad en grupos vulnerables




Control de contaminantes



Control de contaminantes troposféricos

- Sustitución de productos de alto impacto ambiental (tema 11)
- Mejora de los procesos de combustión
 - Combustibles y tecnologías alternativas
 - Empleo de escapes catalíticos
- Control de focos fijos de emisión de contaminantes
 - Métodos de absorción: retención de contaminantes en absorbentes húmedos o soluciones
 - Métodos de adsorción: retención por fenómenos de tipo superficial

- 
- Sustitución del carbón por gas como combustible
 - Aplicación de tecnologías más limpias a las centrales térmicas existentes
 - Disminución temperatura de precalentamiento del aire
 - Combustión con poco exceso de aire
 - Modificación de quemadores
 - Recirculación de gases de circulación
 - Combustión por etapas

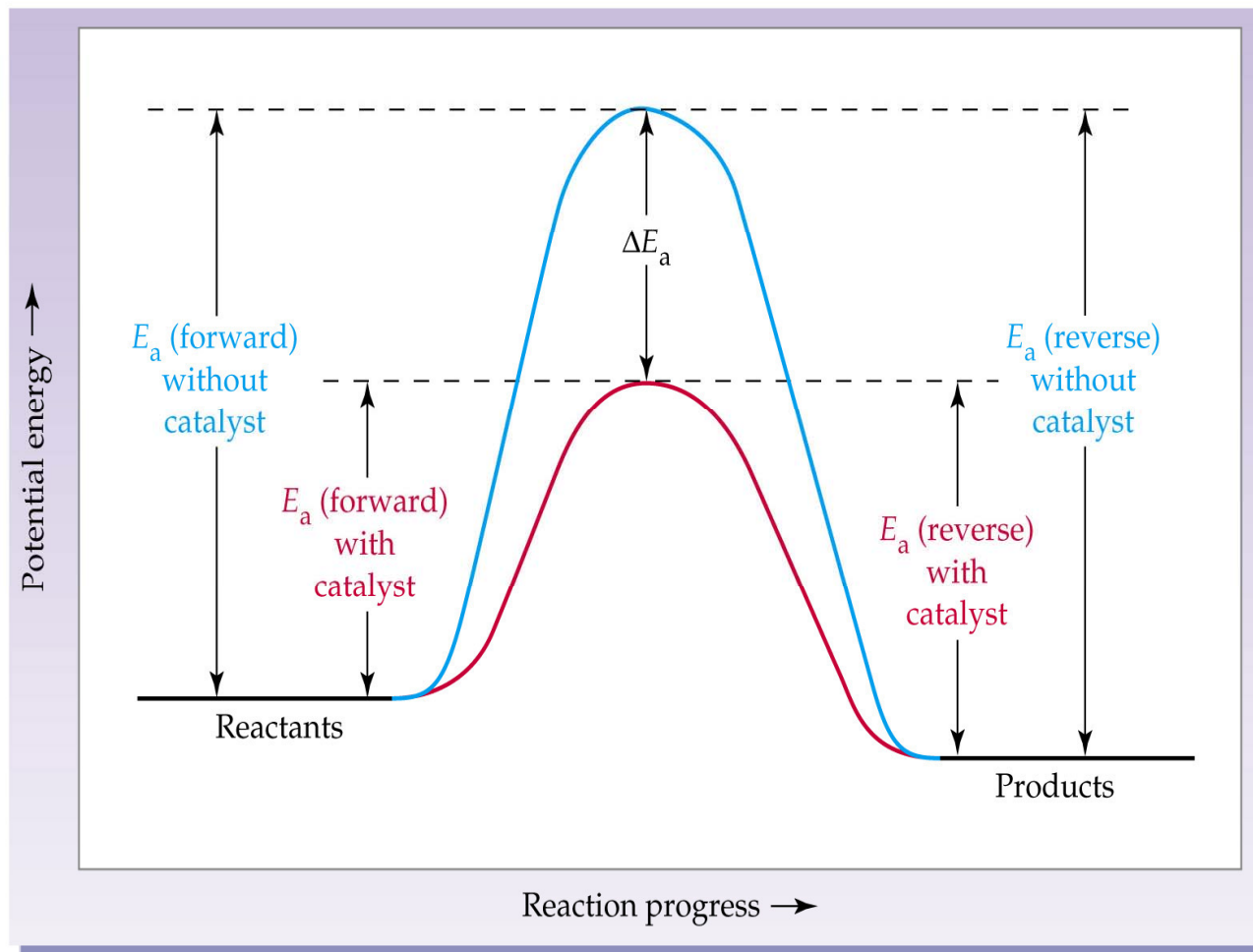
 - Incremento de las energías renovables



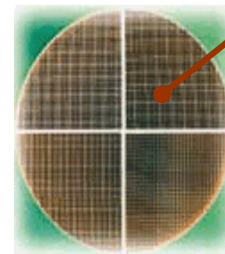
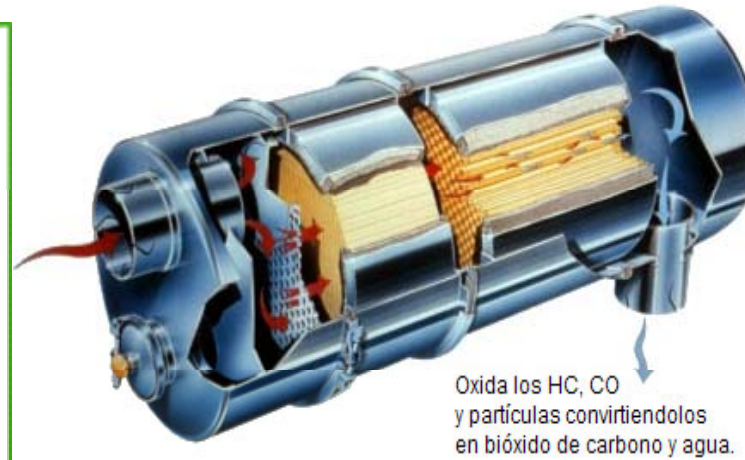
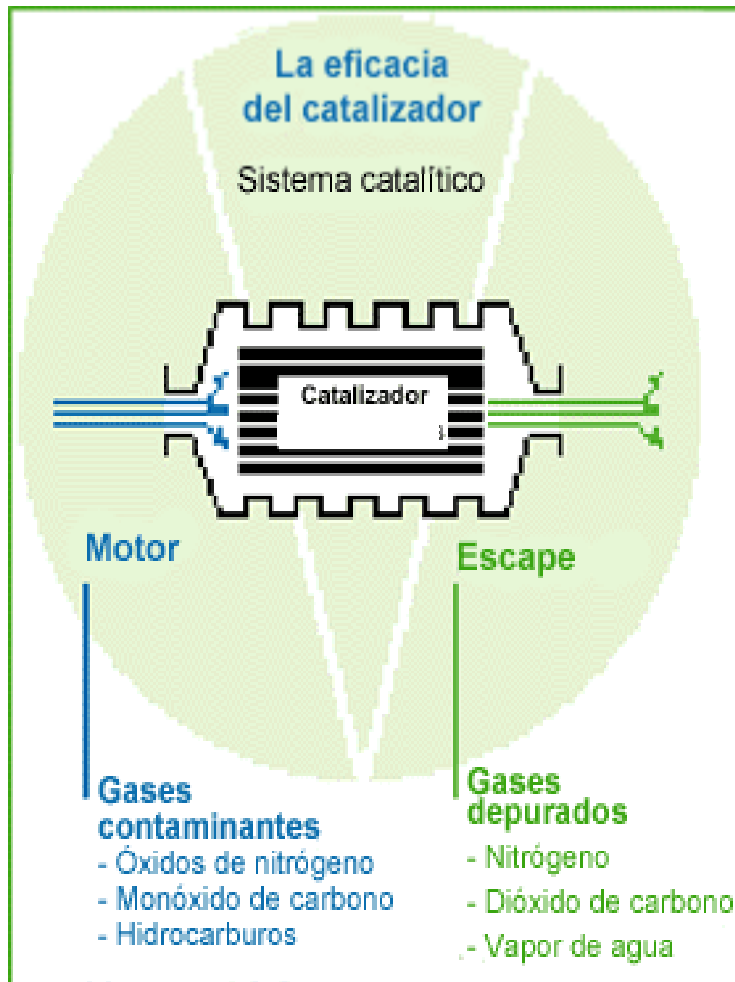
Escapes catalíticos

- Mejora sustancial de emisiones por transporte
- Incompatible con combustibles con plomo

Catalizadores



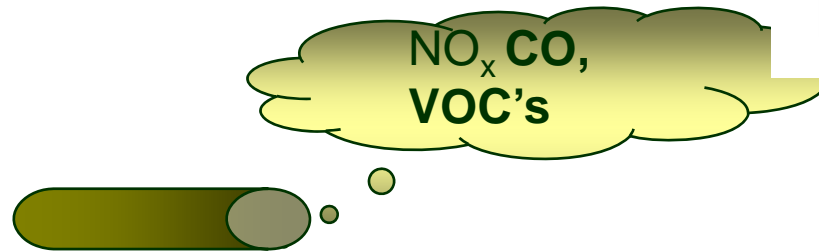
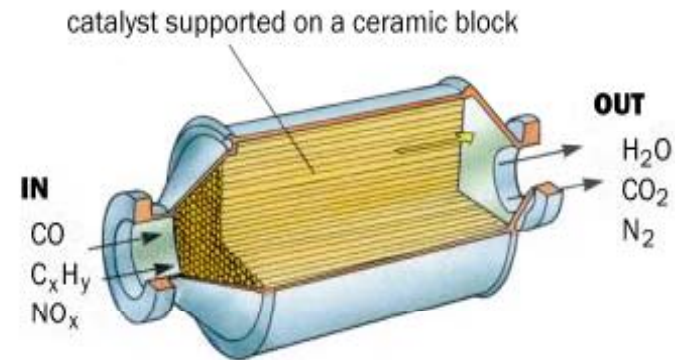
Escapes catalíticos



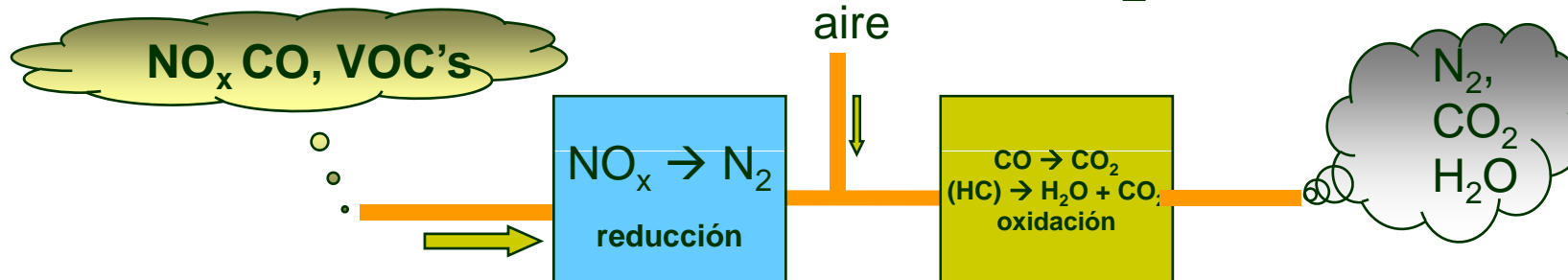
- Material cerámico
- A partir de 80's acero
- 1000 celdillas /cm²

Esquema

- Sin catalizador



- Con catalizador de tres vías [N₂,CO,(HC)]





Resultados

Emisiones (g/km) de un motor de gasolina 1.8

	CO	Hidrocarburos	NO_x
Sin catalizador	5.99	1.67	1.04
Con catalizador	0.61	0.07	0.04

Emisiones (g/km) de un motor diesel inyección directa 1.9

	CO	Hidrocarburos	NO_x	Partículas
Sin catalizador	1.20	0.38	0.54	0.07
Con catalizador	0.17	0.05	0.42	0.04



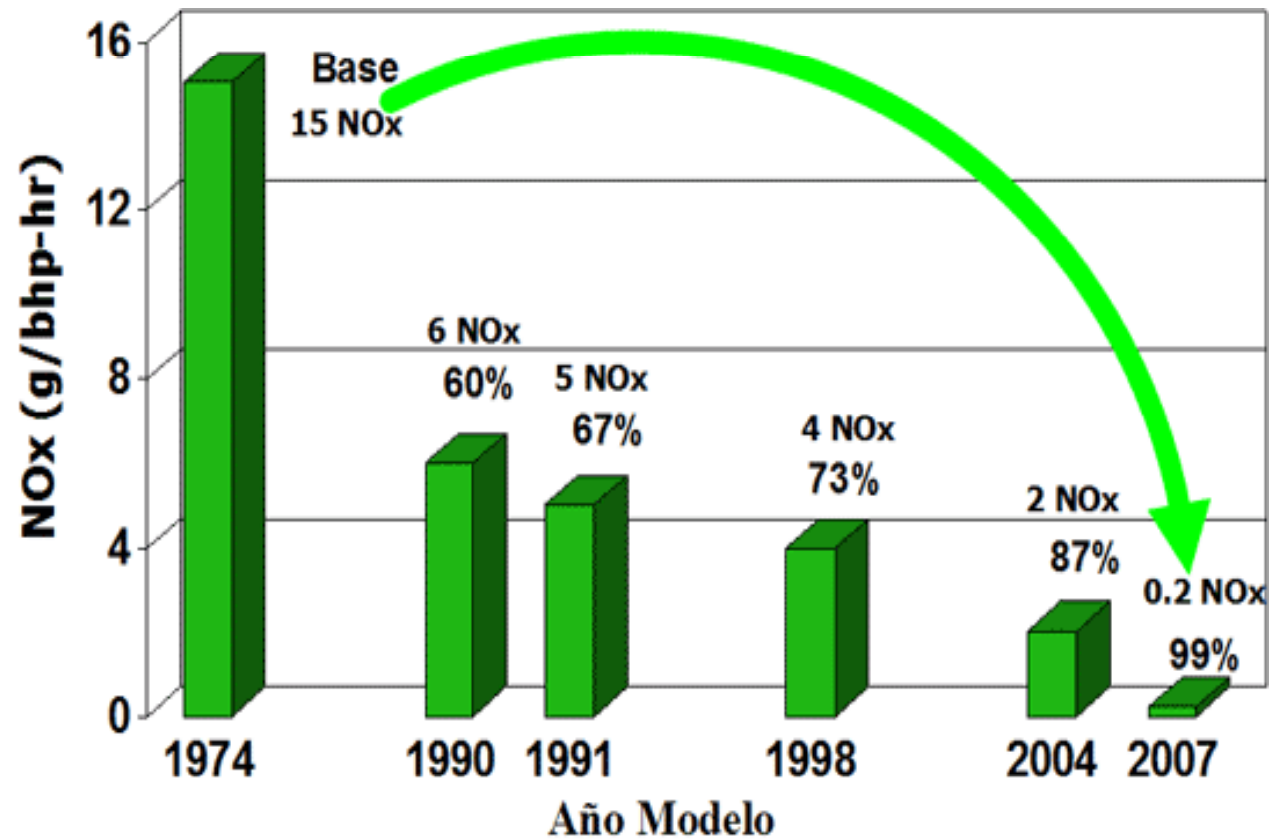
Gas	% Volúmen	
	Sin catalizador	Catalizado
<i>Dioxido de carbono</i>	14	15
<i>oxígeno</i>	0.7	0
<i>hidrógeno</i>	0.25	0
<i>Monóxido de carbono</i>	1.0	0.2
<i>hidrocarburos</i>	0.06	0.01
<i>aldehidos</i>	0.004	0.002
<i>Óxidos de nitrógeno</i>	0.2	0.02
<i>Dióxido de azufre</i>	0.005	0.005
<i>Partículas de plomo</i>	4 mg m ⁻³	0



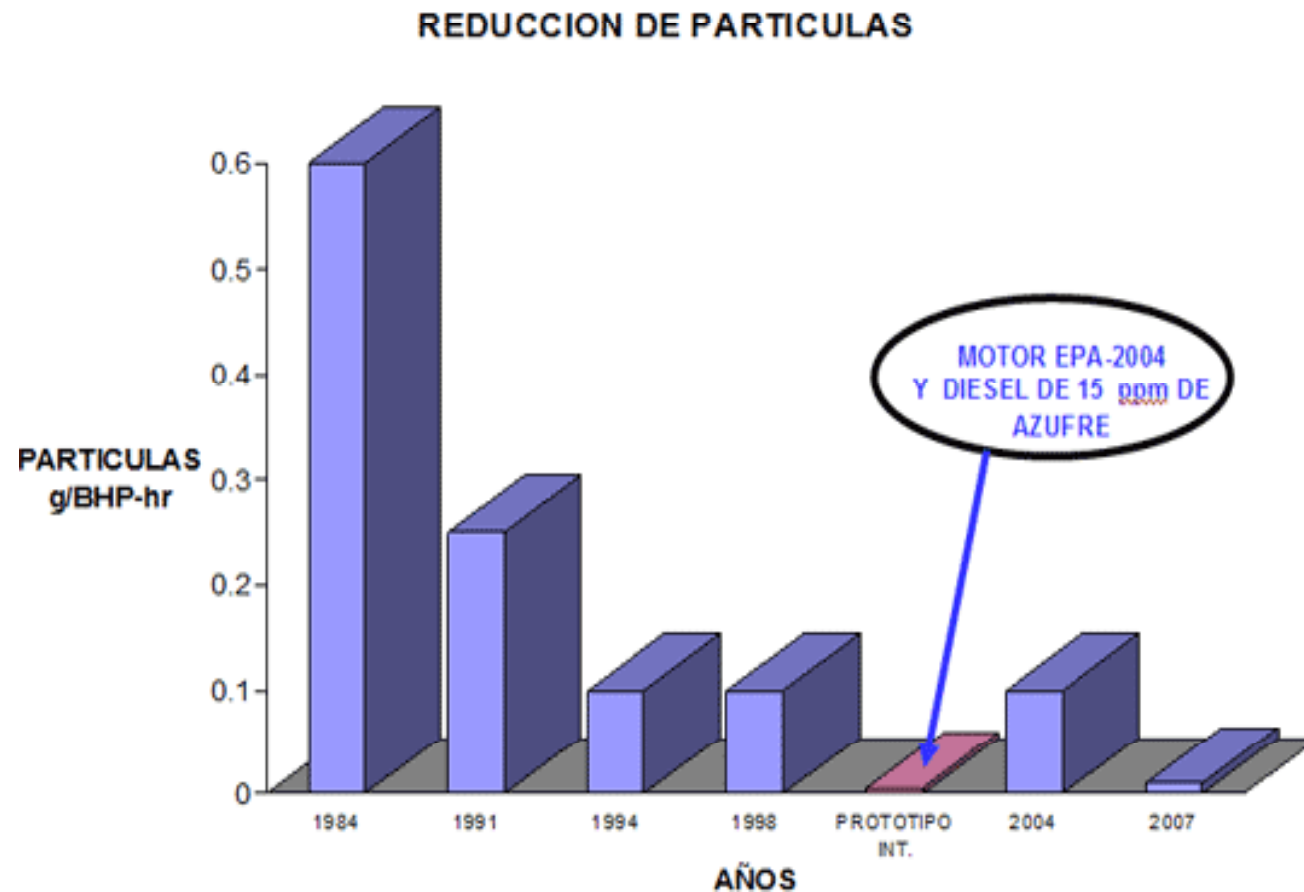
Calendario de aplicación

- Introducidos en USA en 1974
- Primeros catalizadores con catálisis térmica 1974
- Catálisis en la oxidación 1975
- Catalizador de tres vías 1980
- Se introduce en Europa 1985
- Legislación europea sobre su uso 1993

Disminución NO_x en motores diesel



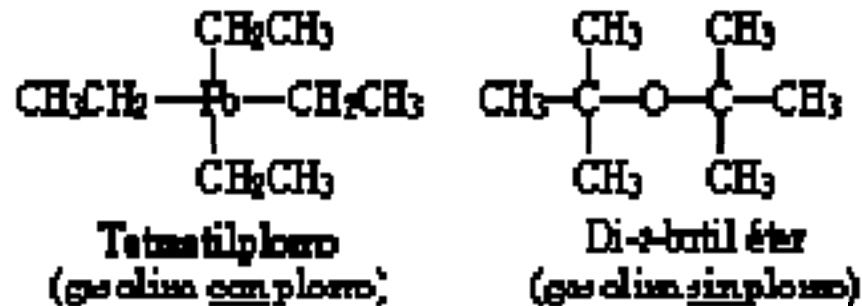
Disminución de partículas



Índice de octano

- Mide la resistencia que presenta un combustible (como la gasolina) a detonar prematuramente cuando es comprimida dentro del cilindro de un motor
- Requiere el uso de mezclas de combustibles y aditivos

Aditivos



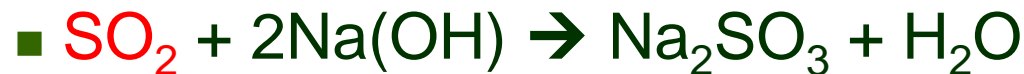
Control de gases: métodos de absorción

- Eliminación de óxidos de azufre de los gases de combustión
- Desulfuración con cal o caliza
 - $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
 - $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$
 - $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
 - $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Desulfuración con sulfito sódico
 - $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_4$

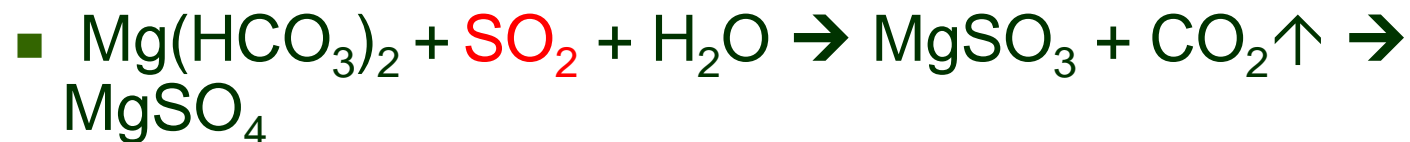
Ejemplos de procesos de absorción adsorción

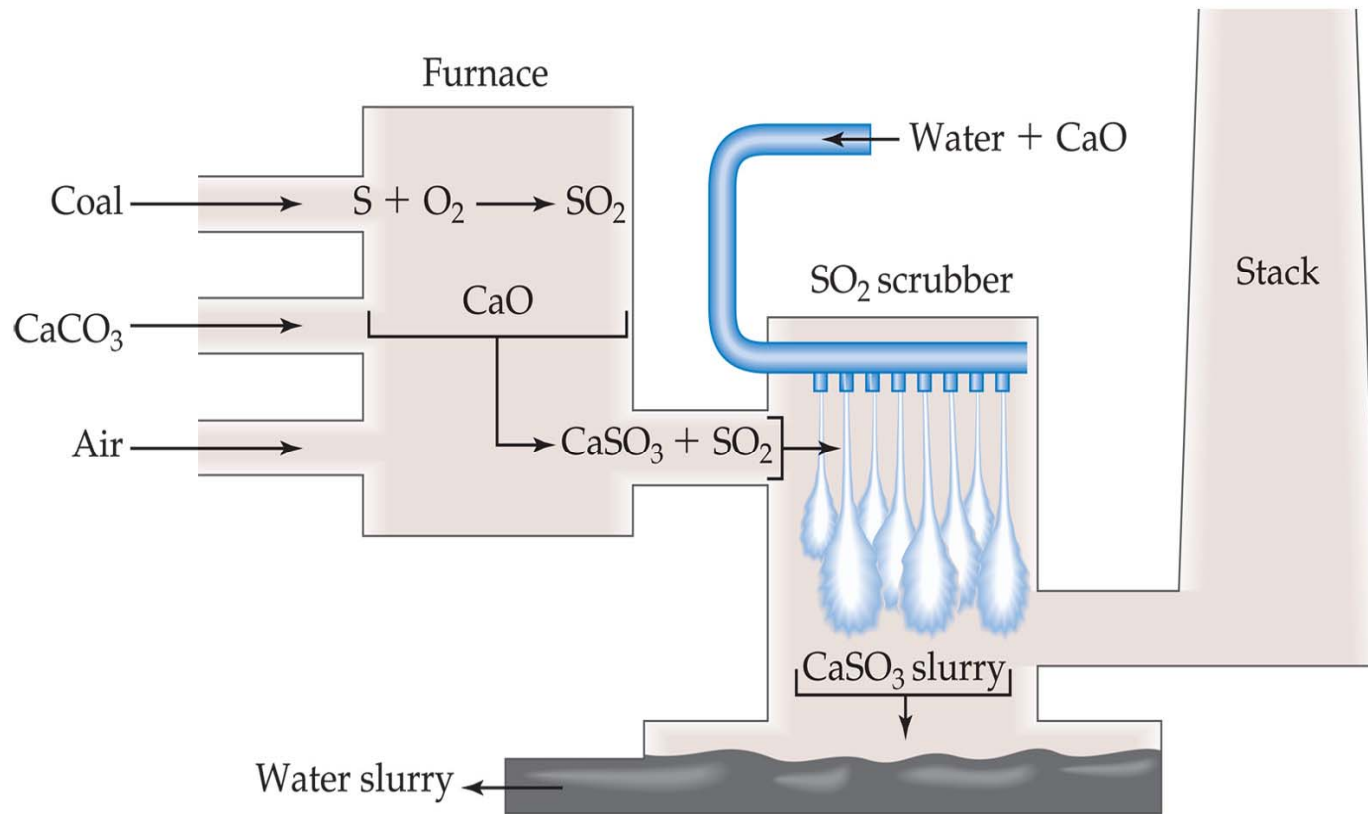
■ Eliminación de óxidos de azufre de los gases de combustión (II)

□ Desulfuración con doble alcali



□ Desulfuración con óxido de magnesio







Control de partículas (aerosoles)

- Según sus propiedades físicas: densidad tamaño, forma...
- Según naturaleza química de la fase gaseosa como de las partículas formadas
- Caudal de gases
- Concentración de los aerosoles en el efluente gaseoso
- Eficiencia deseada
- Temperatura y presión del gas a tratar
- Humedad
 - Colectores secos
 - Colectores húmedos
 - Filtros



Dispositivos para el control de aerosoles

- Colectores secos
- Colectores húmedos
- Filtros

Control de aerosoles: tratamientos

■ Colectores secos

- Sedimentadores por gravedad
- Ciclones

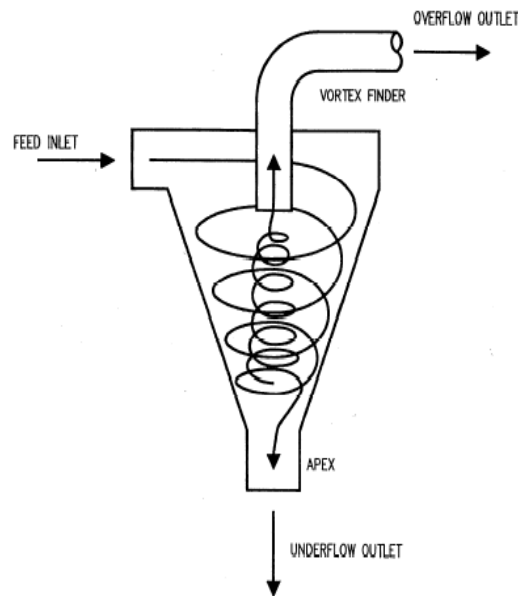
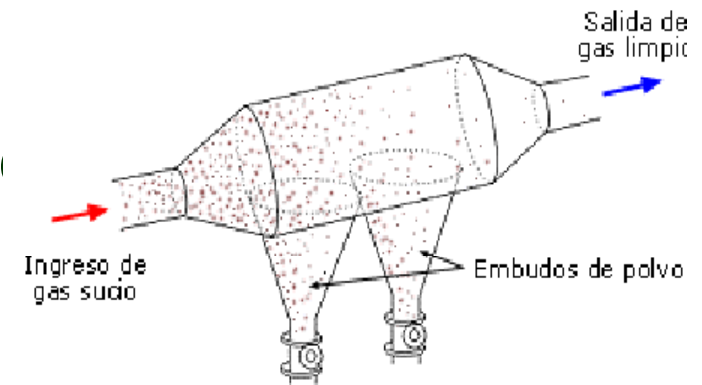
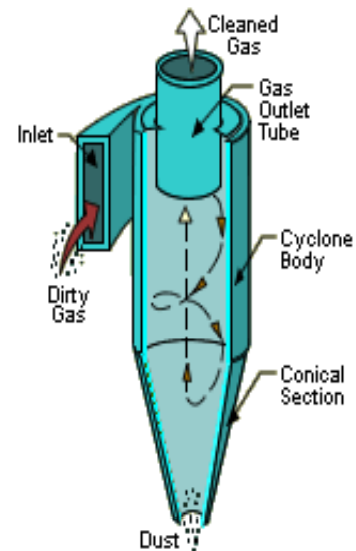
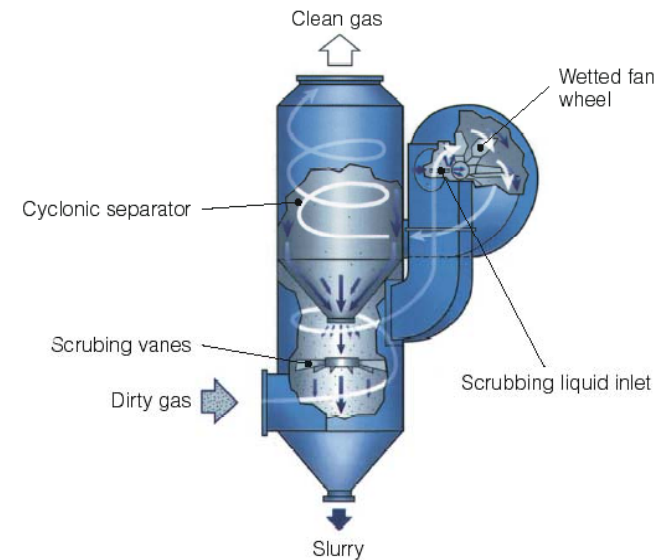
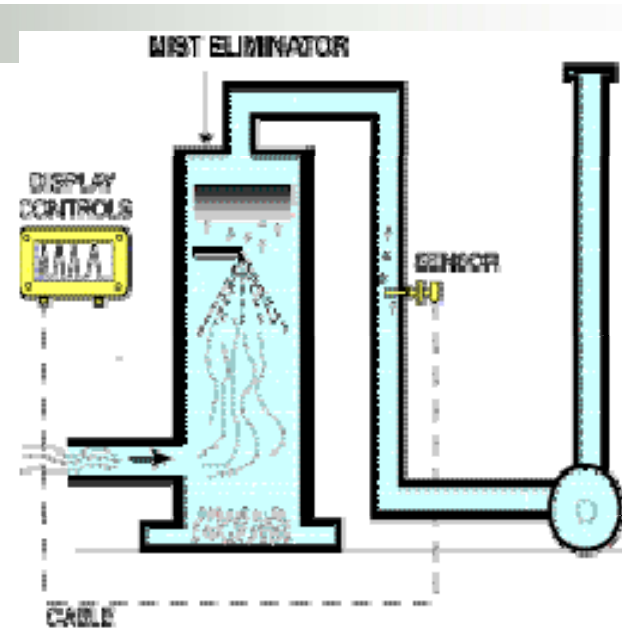


Figure 1. Top-Inlet Large-Diameter Cyclone



Control de aerosoles

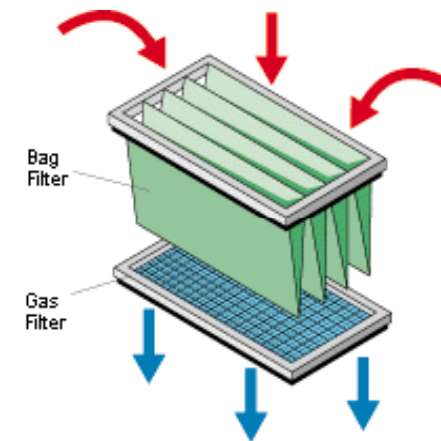
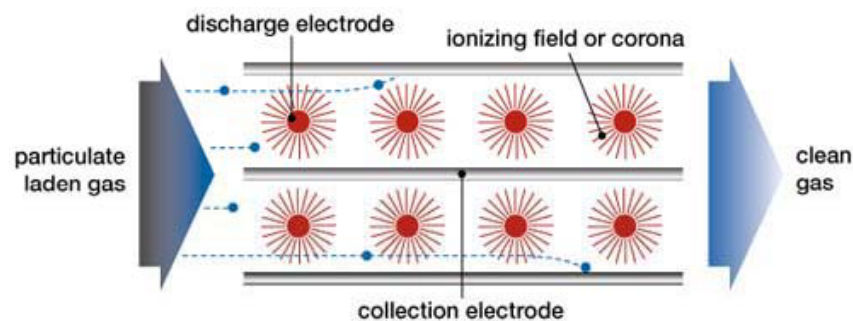
- Colectores húmedos:
emplean un líquido de lavado
 - Lavadores de cámara
 - L. ciclónicos



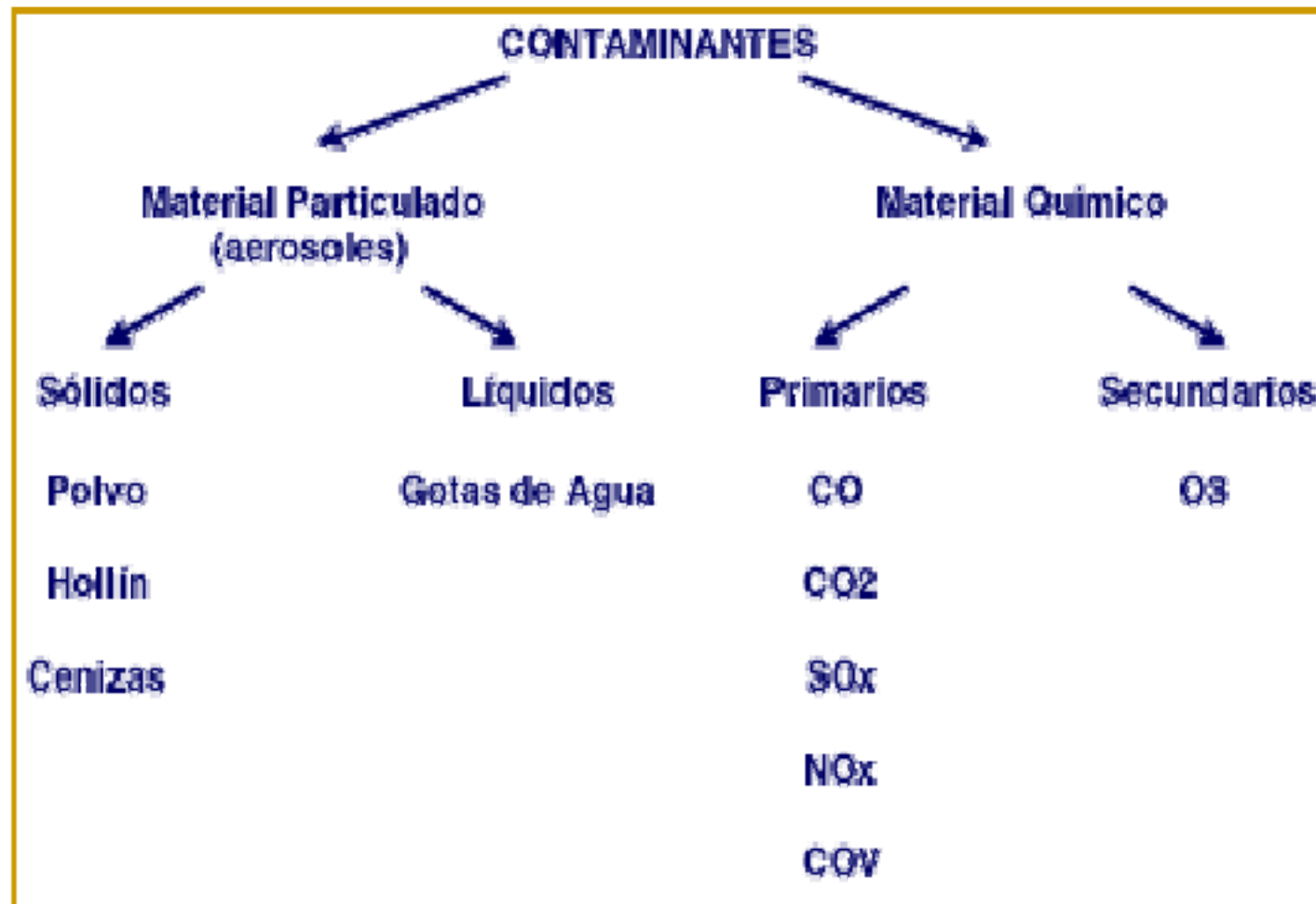
Control de aerosoles

■ Filtros

- De telas o bolsas
- Precipitadores electrostáticos



Contaminación atmosférica





Contaminación por gas radon

- El radón es un gas radiactivo que no tiene color ni olor.
- Proviene de la descomposición natural del uranio, que se encuentra en casi todos los tipos de suelo, incluso en la roca y el agua.
- Presente en materiales algunos de construcción
- En general, el radón se desplaza , a través del suelo, hasta la atmósfera
- Se asocia con el desarrollo de cáncer de pulmón
- Escasa presencia en espacios abiertos
- Una buena ventilación es la mejor defensa contra este contaminante



Nombre: Radon

Simbolo: Rn

Numero atomico: 86

Masa atomica: (222.0) amu

Punto fusion -71.0 °C (202.15 °K, -95.8 °F)

Punto ebullicion: -61.8 °C (211.35 °K, -79.24 °F)

Numero protones/Electrones: 86

Numero de neutrones: 136

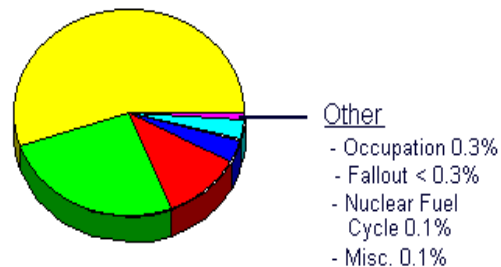
Clasificacion: Gas noble

Densidad a 293 K: 9.73 g/cm³

Color: Incoloro

Sources of Radiation Exposure

From: NCRP Report No. 93



- Radon (55%)
- Natural Sources (excluding Radon) (26%)
- Medical X-rays (11%)
- Nuclear Medicine (4%)
- Consumer Products (3%)
- Other (<1%)

Isotop	Half Life
²²¹ Rn	14.6 horas
Rn-212	24.0 minutos
Rn-217	0.6 milisegundos
Rn-218	35.0 milisegundos
Rn-219	3.96 segundos
Rn-220	55.61 segundos
Rn-222	3.82 dias

Isotopo	Vida media	Decay
^{238}U	4.49×10^9 años	α
^{234}Th	24.1 dias	β^-
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1.17 min	β^-
^{234}U	2.48×10^5 años	α
^{230}Th	7.7×10^4 años	α
^{226}Ra	1600 años	α
^{222}Rn	3.82 dias	α
^{218}Po	3.05 min	α
^{214}Pb	26.8 min	β^-
^{214}Bi	19.8 min	β^-
^{214}Po	162 μsec	α
^{210}Pb	22.3 años	β^-
^{210}Bi	5.01 dias	β^-
^{210}Po	138.4 dias	α
^{206}Pb	estable	.