

## Tema 3. Química del aire a nivel del suelo.

- 3.1 El ozono urbano: procesos de smog fotoquímico
- 3.2 La lluvia ácida.
- 3.3 Partículas y polución del aire
- 3.4 Efectos de los contaminantes del aire exterior sobre la salud
- 3.5 La química troposférica
- 3.6 Contaminación de aire en interiores

- El mejor ejemplo de contaminación del aire es el **smog** (neblumo) que ocurre en muchas ciudades de todo el mundo.
  - Neblina de un color amarillento-gris-pardusca, que es debida a la presencia en el aire de pequeñas gotas de agua que contienen productos de reacciones químicas.
  - Se constituye por las emisiones de automóviles y, en áreas rurales, las emisiones procedentes de los bosques.
  - Los intermedios y productos finales de las reacciones en el smog pueden afectar a la salud humana y pueden causar daño a las plantas, los animales y algunos materiales.
- En este capítulo se examina la química del aire troposférico:
  - Se describen los efectos nocivos del aire contaminado.
  - Los métodos con los que combatir la contaminación del aire.
  - Se analizan las reacciones que ocurren en el aire limpio y en el aire polucionado de nuestras modernas ciudades.

### 3.1 El ozono urbano: procesos de smog fotoquímico

#### Origen y aparición del smog

- En muchas áreas urbanas se produce contaminación del aire con niveles altos de ozono a nivel del suelo → constituyente indeseable en altas concentraciones → **smog fotoquímico**.
- Origen del smog fotoquímico:
  - Los principales reactivos son el *óxido nítrico*, **NO**, y los *hidrocarburos* no quemados.
  - Se emiten al aire como contaminantes por los motores de combustión interna y, también, por otras fuentes. Los hidrocarburos gaseosos también se emiten como resultado de la evaporación de disolventes, de combustibles líquidos y de otros compuestos orgánicos.

- En conjunto, las sustancias que se evaporan fácilmente, incluidos los hidrocarburos y sus derivados, se denominan **compuestos orgánicos volátiles**, o **COVs**.
- Las concentraciones de estos compuestos químicos son algunos órdenes de magnitud superiores a los presentes en un aire limpio.
- Otro componente vital es la luz solar → incrementa la concentración de radicales libres.
- Los productos finales del smog son ozono, ácido nítrico y compuestos orgánicos (a veces nitrados) parcialmente oxidados.

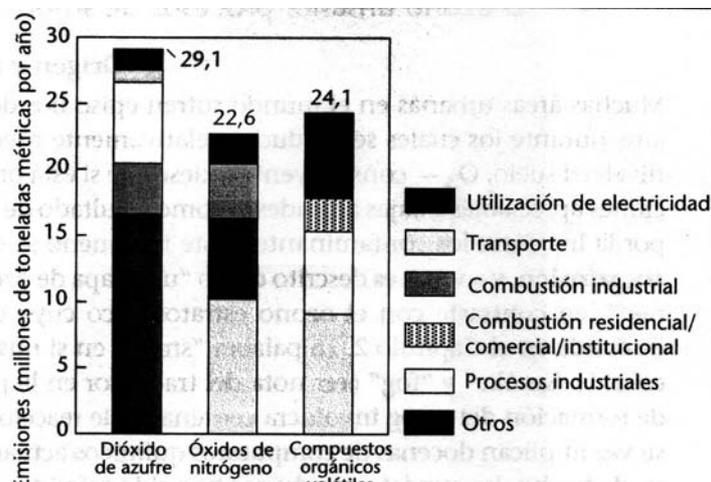
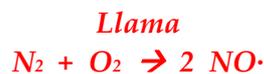


Figura 3.1. Emisión combinada de contaminantes del aire en EEUU y Canadá.

- Los COVs más reactivos en el aire urbano son los hidrocarburos con doble enlace carbono-carbono, C=C, → pueden adicionar radicales libres.
- A las elevadas temperaturas en la que ocurre la combustión del combustible, los gases nitrógeno y oxígeno del aire se combinan entre ellos en parte para formar *óxido nítrico*, NO· :



- La constante de equilibrio de la reacción es mucho menor a temperaturas bajas → pero la energía de activación de la reacción inversa es bastante elevada.
- El óxido nítrico en el aire se oxida gradualmente a *dióxido de nitrógeno*, NO<sub>2</sub>· , en un período comprendido entre minutos y horas.

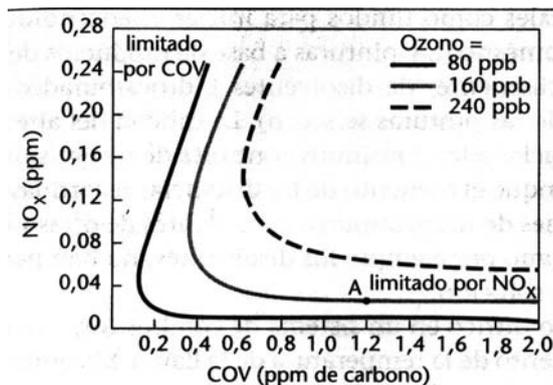
- Conjuntamente, al NO· y al NO<sub>2</sub>· se les denomina **NO<sub>x</sub>**. El color amarillo en la atmósfera de una ciudad con smog es causado por el dióxido de nitrógeno presente.
- Condiciones para que ocurra smog fotoquímico en una ciudad:
  - Debe existir un tráfico importante que emita al aire suficiente NO·, hidrocarburos y otros COVs.
  - El tiempo debe ser cálido y lucir mucho Sol, con el fin de que las reacciones cruciales, algunas de las cuales son fotoquímicas, ocurran a una elevada velocidad.
  - Debe haber, relativamente, poco movimiento de masas de aire de manera que los reactivos no se diluyan.
  - La Organización Mundial para la Salud (OMS), han fijado como objetivos de concentraciones máximas permitidas de ozono en el aire, valores de alrededor de 100 ppmm o menores, promediados en un periodo de una hora.
- En las grandes ciudades, parte del ozono transportado de otras partes es eliminado por reacción con el óxido nítrico emitido localmente al aire por los coches:



- En veranos cálidos, las condiciones meteorológicas producen grandes cantidades de ozono en áreas urbanas, y no permiten la mezcla vertical de las masas de aire mientras viajan hacia las zonas rurales. Entonces, el control del ozono es un problema regional en lugar de local.
- En áreas rurales tropicales, durante las estaciones secas se realiza la quema de biomasa para el clareado de los bosques o el brozado de la maleza. La producción fotoquímica ozono ocurre al reaccionar el CO<sub>2</sub>, metano y otros hidrocarburos emitidos.

#### Reducción del ozono a nivel del suelo y del smog fotoquímico

- La estrategia más común es la reducción de las emisiones de hidrocarburos.
- Sin embargo, el porcentaje alcanzado de reducción del ozono y de otros oxidantes, por medio de esta estrategia, ha sido habitualmente mucho menor que la correspondiente disminución en la emisión de hidrocarburos.
- Son habitualmente los óxidos de nitrógeno, en lugar de los hidrocarburos con enlaces C=C, las especies que determinan la velocidad global de la reacción.
- La reducción de los NO<sub>x</sub>, en lugar de los COVs, podría ser más efectiva para la reducción del ozono.



**Figura 3.2.** Relación entre las concentraciones de  $\text{NO}_x$  y COV en el aire y concentraciones de ozono producido por reacción entre ellos.

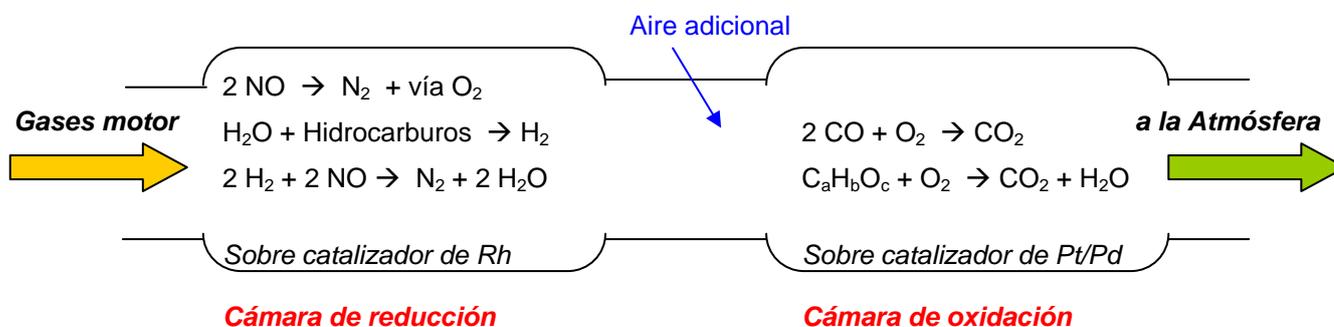
- La creación de óxido nítrico en un sistema de combustión puede reducirse mediante un aumento de la temperatura de la llama.
- Una mayor reducción se realiza con el empleo de **convertidores catalíticos**.
- Los **convertidores de dos vías** originales controlaban sólo los gases que contenían carbono, incluyendo el monóxido de carbono, CO, mediante su combustión a dióxido de carbono.
- En los modernos **convertidores de tres vías**, la utilización de un catalizador de rodio logra reducir los óxidos de nitrógeno, utilizando como agentes reductores, hidrocarburos no quemados, CO y  $\text{H}_2$ .



- Además, con un catalizador de paladio y/o platino, los gases que contienen carbono son oxidados casi completamente a  $\text{CO}_2$  y agua.



- Los primeros convertidores de tres vías, utilizaban un lecho dual para completar estas etapas secuencialmente, con aire adicional suministrado para promover la segunda etapa, la oxidación.



**Figura 3.3.** Representación esquemática del convertidor catalítico de lecho dual de tres vías.

- Los convertidores de tres vías modernos utilizan sólo un lecho, siempre que la proporción aire/combustible en los gases de escape se mantenga cerca del valor estequiométrico.
- Con el motor caliente, eliminan un 80-90% de hidrocarburos, CO y NO<sub>x</sub>.
- En la actualidad, se emiten cantidades iguales de NO<sub>x</sub> a partir de vehículos y de centrales eléctricas → fuentes antropogénicas de estos gases.
- Las centrales de energía han ajustado versiones a gran escala de convertidores para transformar los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> → procesos **catalíticos de reducción selectiva** → reducción del 80-95%. antes de que los gases de escape pasen al aire.



- Es necesario un control muy riguroso para regular la adición del amoníaco con el fin evitar su oxidación a NO<sub>x</sub> o bien su pérdida a la atmósfera.
- La misma reacción se puede llevar a cabo sin utilizar catalizadores caros, por medio de la utilización los gases no enfriados, a unos 900 °C → eficiencia en la eliminación de óxido nítrico del 30-80%, y mayores emisiones de amoníaco.

### 3.2 La lluvia ácida

- Uno de los problemas ambientales más graves que, en la actualidad, afecta a muchas regiones del mundo.
- El término genérico cubre una variedad de fenómenos que incluyen también a la niebla y a la nieve ácida, y que corresponde a la precipitación atmosférica de ácido.



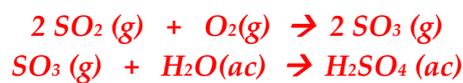
- El pH de la lluvia *natural*, no contaminada, es alrededor de 5,6.
- La lluvia que tenga un **pH < 5**, es considerada realmente como **lluvia ácida**. Los dos ácidos predominantes son el **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** y el **HNO<sub>3</sub>**.
- La lluvia ácida precipita lejos de la fuente de los contaminantes primarios, SO<sub>2</sub> y óxidos NO<sub>x</sub>. Los ácidos se producen durante el transporte de las masas de aire que contienen los contaminantes primarios → Problema de contaminación que no respeta las fronteras.

### Las fuentes de polución por SO<sub>2</sub> y su reducción

- La mayor parte del SO<sub>2</sub> es producido por los volcanes y por la oxidación de gases sulfurosos originados por la descomposición de las plantas.
- Puesto que este SO<sub>2</sub> "natural" es emitido a la atmósfera a gran altura o lejos de los centros densamente poblados → su concentración en el aire limpio es bastante pequeña, ~ 1 ppm.
- En la actualidad se emite una cantidad considerable de SO<sub>2</sub> a nivel del suelo. La fuente antropogénica principal es la combustión del carbón, contiene entre 1 a 9% de azufre.
- El azufre está presente en el petróleo en una proporción de unas pocas unidades porcentuales, pero en productos como la gasolina, alcanza sólo algunos centenares de ppm. El SO<sub>2</sub> se emite directamente al aire como tal o indirectamente como H<sub>2</sub>S.
- En los procesos petroquímicos también se emiten al aire otros gases reductores que contienen azufre: CH<sub>3</sub>SH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S y CH<sub>3</sub>S-SCH<sub>3</sub>.
- Muchas **fuentes puntuales** son las industrias de fundición de metales que utilizan como materia prima minerales sulfurados.



- Es posible la reutilización del gas para producir ácido sulfúrico comercial



- Si el SO<sub>2</sub> se emite se diluido, caso de las centrales energéticas, se elimina por una reacción ácido-base entre éste y carbonato de calcio (calcita) u óxido de calcio (cal) → **desulfuración de los gases de combustión**, puede eliminarse hasta el 90% del gas.



- Recientemente se han aplicado **tecnologías limpias del carbón**,
  - La **limpieza en la precombustión** se aplica cuando el carbón tiene el contenido de azufre en forma mineral (azufre pirítico, FeS<sub>2</sub>). El carbón se pulveriza, los dos tipos de partículas de diferente densidad se separan físicamente. Como alternativa, por métodos biológicos o químicos, se oxida el Fe<sup>2+</sup> de la pirita insoluble a Fe<sup>3+</sup> y obtener la forma soluble. Alternativamente, pueden usarse cultivos de bacterias que "coman" el azufre orgánico en el carbón. Químicamente, el azufre puede lixiviarse con una disolución de sosa o potasa cáustica.

- En la **limpieza por combustión**, en la **combustión con lecho fluidizado**, se mezclan calcita y carbón pulverizados y, luego, se suspenden ("fluidizan") en chorros de aire comprimido en la cámara de combustión. Virtualmente, todo el dióxido de azufre se captura antes de que escape.
- En la **limpieza de post-combustión**, el gas resultante se recalienta y el  $\text{SO}_2$  se oxida catalíticamente a  $\text{SO}_3$  para dar ácido sulfúrico.
- En la **conversión de carbón**, el combustible se gasifica por reacción con vapor, se limpia de contaminantes y se quema en una turbina de gas, generando electricidad. El calor residual de los gases de combustión se utiliza para producir vapor y, así, generar más electricidad.

### Efectos ecológicos de la lluvia ácida y del smog fotoquímico

- Los contaminantes primarios  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ , por ellos mismos, no acidifican el agua de lluvia.
- Estos se convierten en contaminantes secundarios,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ , solubles en agua y ácidos fuertes.
- De hecho, virtualmente toda la acidez de la lluvia ácida es debida a la presencia de estos dos ácidos.
- En general, la lluvia se ha vuelto más ácida a medida que han ido transcurriendo los años.

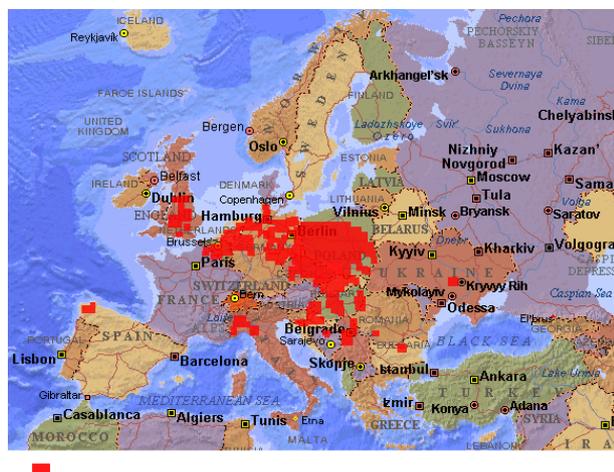
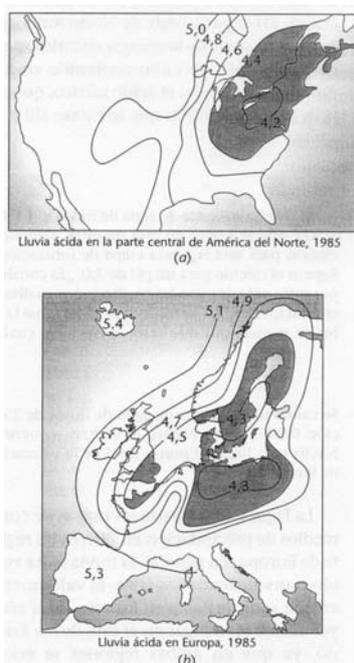
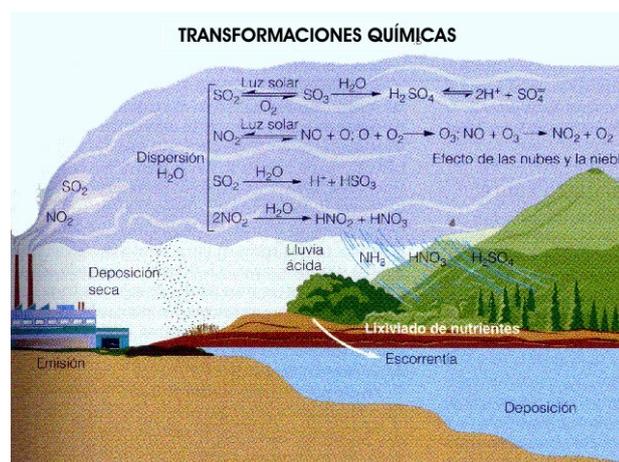


Figura 3.4. Mapas geográficos de contorno de pH.

- **Deposición seca** → los compuestos químicos no acuosos se depositan sobre superficies sólidas y líquidas a nivel del suelo.
- El efecto de la precipitación ácida sobre la vida en una área concreta depende mucho de la composición del suelo y de la roca subyacente:
  - Los suelos más afectados son los que contienen granito o cuarzo → poca capacidad de neutralización del ácido.
  - En los lechos rocosos de calcita o creta el ácido puede neutralizarse:

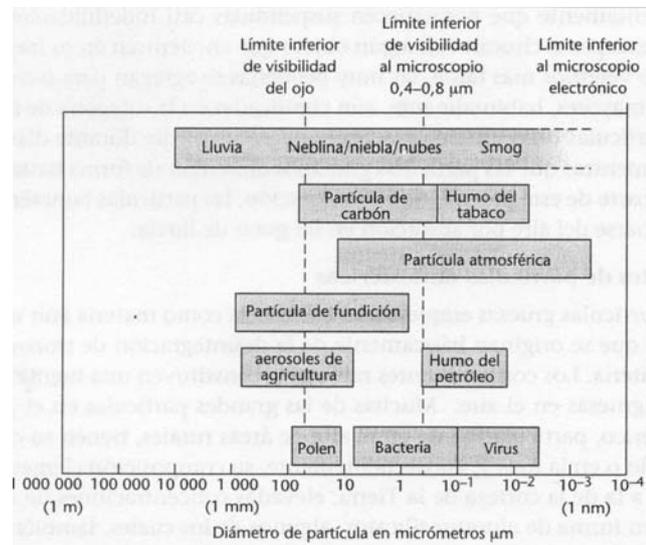


- Estas reacciones son las responsables del deterioro de las estatuas de calcita y de mármol.
- Decenas de miles de lagos en los Escudos Precámbricos de Canadá y Suecia se han acidificado fuertemente → La acidificación reduce la capacidad de crecimiento de algunas plantas.
- La acidez de la precipitación conduce al deterioro del suelo → se lixivian nutrientes como los cationes  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .
- Los lagos acidificados elevan sus concentraciones de  $\text{Al}^{3+}$ .
- Los diferentes tipos de peces y plantas acuáticas varían en función de su tolerancia al aluminio y al ácido, con lo que la composición biológica de un lago cambia al aumentar su acidez → Pocas especies sobreviven a  $\text{pH} < 5$ .
- La vulnerabilidad de los bosques resulta de la combinación de la acidez de la lluvia, el ozono troposférico, así como otros oxidantes presentes en el aire, combinado todo ello con sequías, temperaturas extremas y enfermedades o ataques de insectos.
- El ozono reacciona con gas etileno que emite las plantas, generando radicales libres que dañan a los tejidos de la planta → la velocidad de fotosíntesis (trigo, cereal, habas, algodón y tomates).



### 3.3 Partículas y polución del aire

- Las **partículas** son pequeños entes sólidos o líquidos que están suspendidos en el aire y que, usualmente de forma individual, son invisibles al ojo → Colectivamente forman una neblina que disminuye la visibilidad.



*Figura 3.5. Rangos típicos de tamaños de partículas atmosféricas.*

- El diámetro de las partículas es su propiedad más importante. Las partículas individuales se clasifican como **gruesas** o **finas**, dependiendo de que sus diámetros sean mayores o menores a 2,5 µm, respectivamente.
- Hay muchos nombres comunes: "*polvo*" y "*hollín*" para referirse a sólidos; "*neblina*" y "*niebla*" para designar una elevada concentración de gotas de agua.
- Un **aerosol** corresponde a un conjunto de partículas, ya sean sólidas o líquidas, dispersas en el aire → tiene partículas de diámetro < 100 µm.
- La sedimentación de las partículas más pequeñas es lenta.
- Ley de Stokes → la velocidad de sedimentación de las partículas aumenta con el cuadrado de su diámetro → Las más pequeñas caen tan lentamente que permanecen suspendidas casi indefinidamente en el aire.
- Las partículas también se eliminan del aire por absorción en gotas de lluvia.

#### Fuentes de partículas atmosféricas

- Fuentes de las partículas más gruesas: erupciones volcánicas, cultivo de la tierra y el triturado de piedra en canteras. Resultan de la rotura de otras más grandes.

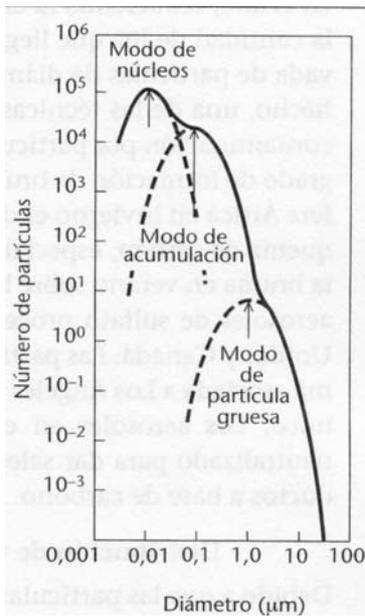
- Las partículas finas se forman por reacciones químicas y la coagulación de otras especies más pequeñas, incluyendo moléculas en estado vapor.
- El contenido orgánico medio en las partículas finas es, por lo general, mayor que en las grandes.
- La combustión incompleta de combustibles es una de las fuentes de las partículas atmosféricas carbonosas.
- Las especies de azufre se originan a partir del dióxido de azufre gas, SO<sub>2</sub>, producido por fuentes naturales y por la polución.
  - El SO<sub>2</sub> se oxida ácido sulfúrico y a sulfatos en el aire.
  - El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> viaja en el aire como pequeñas gotas de aerosol, ya que tiene mucha afinidad por las moléculas de agua. En muchas áreas, las partículas finas son ácidas debido a su contenido en ácidos sulfúrico y nítrico.
- El ácido nítrico es el producto final de la oxidación de los compuestos atmosféricos que contienen nitrógeno, como NH<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub>.
  - Se produce una menor condensación de ácido nítrico sobre las partículas preexistentes, que en el caso del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
  - Si en el aire está presente una cantidad substancial de amoníaco gas,
 
$$\text{HNO}_3(ac) + \text{NH}_3(g) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(ac)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4(ac) + 2 \text{NH}_3(g) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(ac)$$
- La evaporación del agua de estas sales da lugar a la formación de partículas sólidas.
- Los iones predominantes en las partículas finas son: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y H<sup>+</sup>.

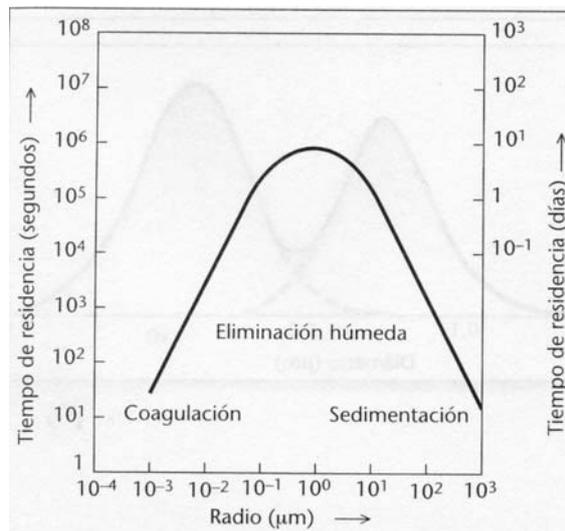
#### Índices de calidad del aire de materia particulada

- **Índice MP** → materia particulada que está presente en un volumen dado (µg/m<sup>3</sup>).
- Los organismos gubernamentales de muchos países están controlando los valores MP<sub>10</sub>, es decir, la concentración total de partículas con tamaño menor a 10 µm → partículas **inhalables**; incluye las partículas más finas de las gruesas).
- Un valor típico de MP<sub>10</sub> en un núcleo urbano es de 30 µg/m<sup>3</sup>.
- En la actualidad, los legisladores utilizan el índice MP<sub>2,5</sub> → partículas **respirables**; incluye todas y sólo las partículas finas.
- El nuevo término **ultrafino**, se aplica a las partículas con diámetros < 50 nm.

- Las partículas cuyos diámetros son del orden de la luz de onda de la luz visible,  $0,4-0,8 \mu\text{m}$ , interfieren la transmisión de la luz en el aire.



**Figura 3.6.** Distribución de los números de partículas de aerosol respecto al tamaño en un ambiente típicamente urbano.

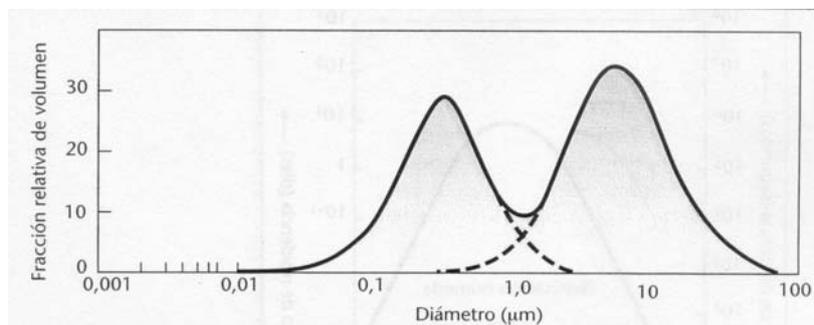


**Figura 3.7.** Promedio del tiempo de residencia de partículas de aerosol en función de su tamaño.

- Constitución de las partículas:

- Modo de núcleos** → partículas con diámetro  $< 0,01 \mu\text{m}$ ; formadas por condensación de vapores de contaminantes de reacciones químicas.
- Modo de acumulación** → partículas con diámetro  $< 0,1 \mu\text{m}$ ; se forman por coagulación de partículas menores.
- Modo de partículas** → partículas con diámetro  $< 1 \mu\text{m}$ ; consisten de material producido por desintegración mecánica de partículas edáficas.

- Una alternativa para presentar los datos → representar la masa total de las partículas de un tamaño dado en una muestra de aire frente al diámetro.



**Figura 3.8.** Distribución de volúmenes de partículas para un aerosol típico urbano.

### 3.5 Efectos de los contaminantes del aire exterior sobre la salud

#### Los efectos del smog

- A mediados del siglo XX, varias ciudades del occidente industrial experimentaron episodios invernales de smog → dieron lugar a un crecimiento sensible del ritmo de muertes.
- En Londres, en el mes de Diciembre de 1952, alrededor de 4000 personas murieron en pocos días como consecuencia de las altas concentraciones de contaminantes (hollín y azufre) → prohibición de la quema doméstica de carbón.
- Inseguridad sobre los principales agentes causantes: SO<sub>2</sub>, las gotas de ácido sulfúrico o las partículas de sulfato.
- Los controles de la contaminación actuales alertan de episodios de smog.
- Muchas de las megaciudades, usan aún el carbón como combustible predominante y, en algunos casos, los vehículos diesel empeoran substancialmente el problema.
- El smog fotoquímico, que se forma a partir de los óxidos de nitrógeno es ahora bastante importante. Se constituye de gases como el ozono, y una fase acuosa que contiene compuestos solubles orgánicos e inorgánicos en forma de partículas suspendidas.
- El mismo ozono es un contaminante nocivo del aire:
  - 📖 Produce irritación transitoria en sistema respiratorio → respiración más breve, dolor de pecho.
  - 📖 La exposición crónica a niveles altos de ozono urbano conducen a un envejecimiento prematuro de los tejidos pulmonares.
  - 📖 A nivel molecular, el ozono ataca fácilmente a las sustancias que contienen enlaces C=C, como las presentes en tejidos de los pulmones.

**Tabla 3.1:** Estándares de calidad de aire para contaminantes gaseosos.

Contaminante	USA estándar / μg·m <sup>-3</sup>	OMS estándar / μg·m <sup>-3</sup>	Periodo de tiempo/ h
SO <sub>2</sub>	365	350	1
			24
NO <sub>2</sub>	100	150	24
			anual
CO	4·10 <sup>4</sup>	3·10 <sup>4</sup>	1
	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	8
O <sub>3</sub>		150 – 200	1
	160	100 - 120	8

- Efectos positivos en áreas muy polucionadas por ozono → se reduce el ritmo de cánceres de piel.

### Efectos de las partículas

- La contaminación producida por partículas tiene un mayor efecto sobre la salud humana.
- Las partículas finas, al ser inhaladas, viajan a los pulmones y pueden adsorberse sobre la superficie de las células → afectación de la nuestra salud.

### 3.5 La química troposférica

- Los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr) y los gases totalmente oxidados (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) no son reactivos → se depositan sobre la superficie terrestre.

### Gases traza en el aire limpio

- La atmósfera recibe gases "naturales":

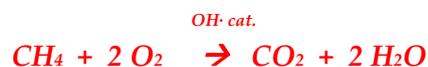
**Tabla 3.2:** Algunos de los gases emitidos a la atmósfera de fuentes naturales

<i>Fuentes naturales importantes</i>	
CH <sub>4</sub>	Descomposición biológica anaeróbica
NH <sub>3</sub>	Descomposición biológica anaeróbica
H <sub>2</sub> S	Descomposición biológica anaeróbica
HCl	Descomposición biológica anaeróbica, volcanes
CH <sub>3</sub> Cl	Océanos
CH <sub>3</sub> Br	Océanos
CH <sub>3</sub> I	Océanos
CO	CH <sub>4</sub> atmosférico, fuegos
SO <sub>2</sub>	Volcanes
NO <sub>x</sub>	Rayos

- La mayor parte de los gases se oxidan gradualmente en aire, pero ninguno de ellos reacciona directamente con oxígeno diatómico.
- Las reacciones de estos compuestos empiezan cuando son atacados por el radical hidroxilo, **OH·**,

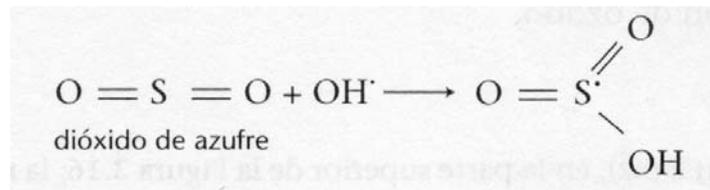


- 📖 La vida media troposférica de un radical **OH·** es sólo de un segundo.
- 📖 El radical **OH·** libre es muy reactivo respecto a los hidruros de carbono, nitrógeno y azufre, y con respecto a muchas moléculas que contienen enlaces múltiples, como CO y SO<sub>2</sub>.
- 📖 Es este radical, y no el O<sub>2</sub>, el que inicia la oxidación de los gases (excepto el HCl).



### Principios de reactividad en la troposfera

- La mayor parte de los gases en la troposfera se oxidan por medio de una secuencia de reacciones que involucran radicales libres ( $\text{OH}\cdot$ ).
- Con moléculas que contengan un enlace múltiple, el radical  $\text{OH}\cdot$  usualmente reacciona adicionándose a la molécula en la posición donde se encuentra el enlace múltiple → las reacciones espontáneas radicalarias tienden a producir productos estables, con enlaces fuertes.
- La adición del  $\text{OH}\cdot$  no ocurre con el  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ni  $\text{CO}_2$ .
- En el  $\text{SO}_2$ , el radical  $\text{OH}\cdot$  se adiciona al átomo de azufre,



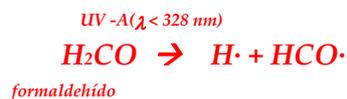
- La adición de  $\text{OH}\cdot$  si que ocurre en el  $\text{CO}$  (proceso es exotérmico):



- De forma general, el  $\text{OH}\cdot$  no se adiciona a los enlaces múltiples en cualquier especie totalmente oxidada como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$  → procesos son endotérmicos.
- Las moléculas que *no* tienen enlaces múltiples reactivos, pero que contienen hidrógeno, el  $\text{OH}\cdot$  reacciona con ellas por **abstracción** de un átomo de hidrógeno (procesos exotérmicos).



- Algunos pocos gases emitidos al aire pueden absorber parte de las componentes UV-A o visible de la luz solar → producen de este modo dos radicales libres.



- Adviértase que el  $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$  es un radical libre:  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\ddot{\text{O}}\cdot$  ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}\cdot$

- Los radicales **peroxi**, ya que contienen un enlace O-O de tipo peróxido.

■ Son menos reactivos que la mayoría.

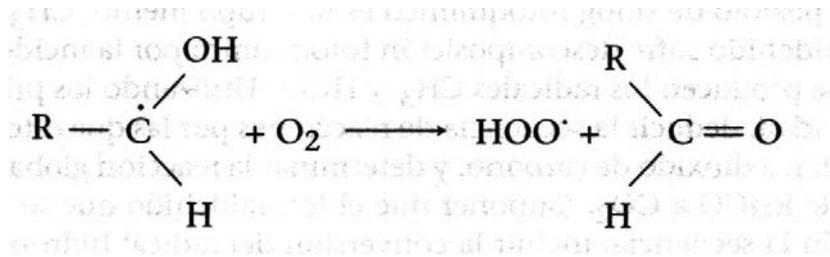
■ El destino más común en el aire troposférico es la reacción con óxido nítrico,  $\text{NO}\cdot$ ,

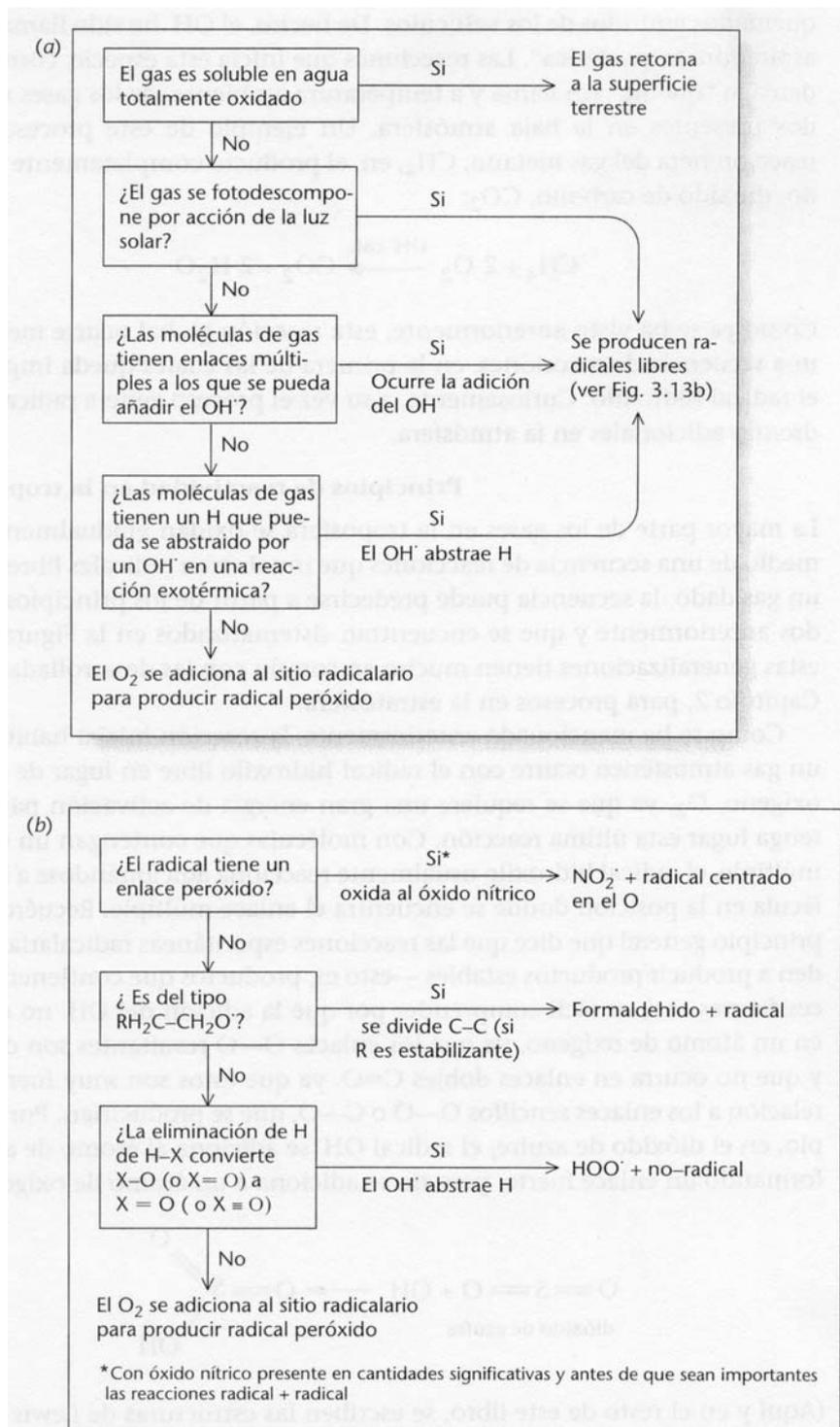


- Los radicales que contengan oxígeno no-peróxido, reaccionan con oxígeno molecular mediante la abstracción de un átomo de H por O<sub>2</sub>.



- Tales procesos sólo ocurren si se crea un nuevo enlace en el producto.
- Si no hay un átomo de hidrógeno, la molécula de O<sub>2</sub> se adiciona radical en el sitio donde se encuentra el electrón desapareado.





**Figura 3.9.** Esquema de decisión que ilustra el destino de los (a) de los gases emitidos al aire y (b) el de los radicales libres atmosféricos.

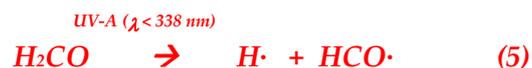
### Oxidación de metano troposférico

- El metano gaseoso,  $\text{CH}_4$ , es emitido a la atmósfera en grandes cantidades como resultado de procesos biológicos **anaerobios** y del uso de combustibles fósiles.

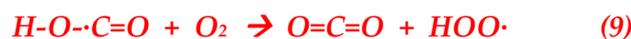
- El metano se convierte a formaldehído durante su oxidación:



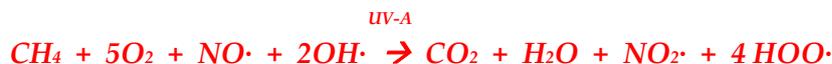
- El formaldehído es una sustancia reactiva en la atmósfera.



- El monóxido de carbono es, también, un intermedio de la oxidación del metano; de hecho, la mayor parte del CO que está presente en atmósferas limpias se deriva de esta fuente.



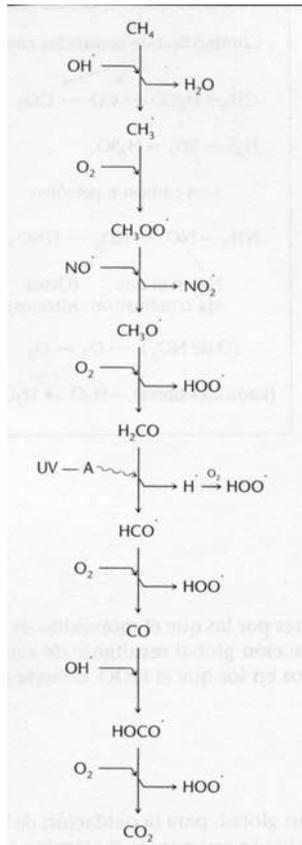
- El dióxido de carbono se produce como producto final de la oxidación del metano.



- Si a este proceso se le suma la conversión de cuatro radicales HOO· para dar OH· por reacción con 4 moléculas de NO·, la reacción global es entonces:

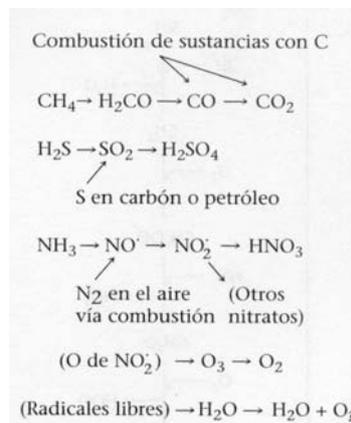


- Así pues, cuando el metano se oxida a dióxido de carbono se concluye que el NO· se oxida a NO<sub>2</sub>· sinérgicamente, es decir, mediante un proceso mutuamente cooperativo.



**Figura 3.10:** Etapas de la oxidación atmosférica de metano a dióxido de carbono.

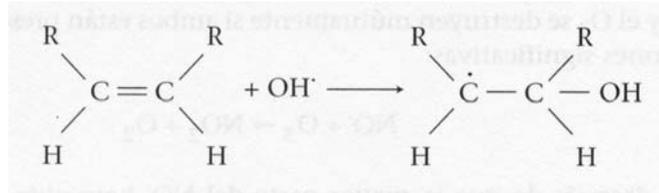
- La lentitud en la oxidación del metano, así como las cantidades crecientes de gas que se emiten desde la superficie de la Tierra → incremento en la concentración atmosférica de  $\text{CH}_4$ .
- En general, durante la oxidación atmosférica de cualquier hidruro ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$ ), una o más especies estables se encuentran a lo largo de la secuencia de reacción, antes de que se forme el producto totalmente oxidado.



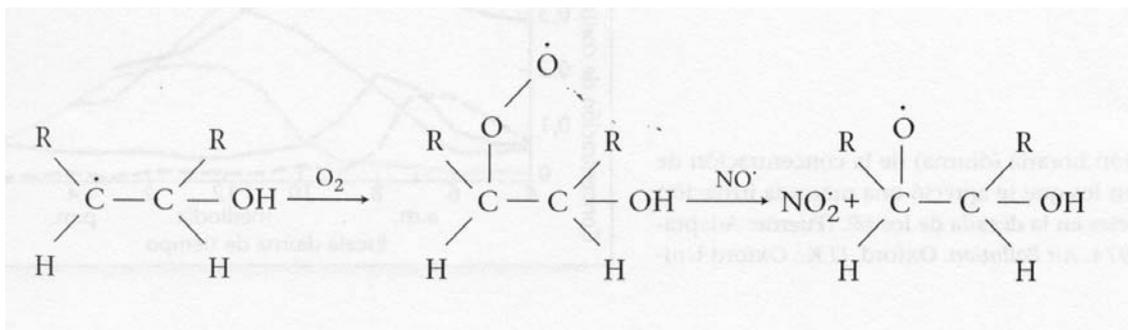
**Figura 3.11:** Especies estables y sus fuentes adicionales durante los procesos secuenciales de la oxidación atmosférica

Smog fotoquímico: oxidación de hidrocarburos.

- Las características más importantes del fenómeno del smog fotoquímico pueden entenderse considerando sólo las pocas principales categorías de reacciones.
- Se va a restringir la atención a los COVs más reactivos, que son los que contienen un enlace **C=C**.
- Considérese un hidrocarburo general del tipo **RHC=CHR**. En el aire, reacciona con radicales hidroxilo por adición al enlace C=C:



- Esta reacción de adición es un proceso más rápido que la alternativa reacción de abstracción de hidrógeno → Las moléculas RHC=CHR, en general, reaccionan más rápidamente que los alcanos.
- Como ya se ha anticipado los principios de reacción para el aire limpio,

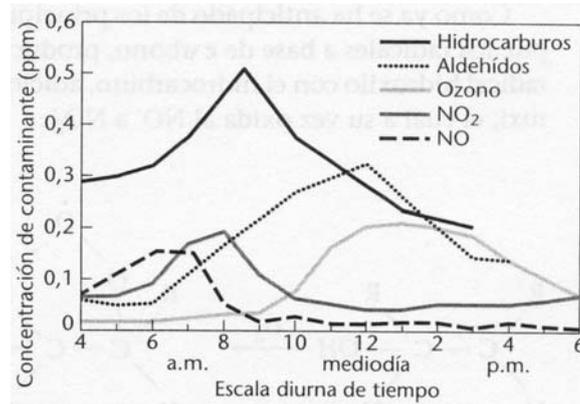


- El NO<sub>2</sub>· originado se descomposición fotoquímicamente a NO· más O, y éste rápidamente se combina con oxígeno molecular para dar ozono → Acumulación de ozono urbano



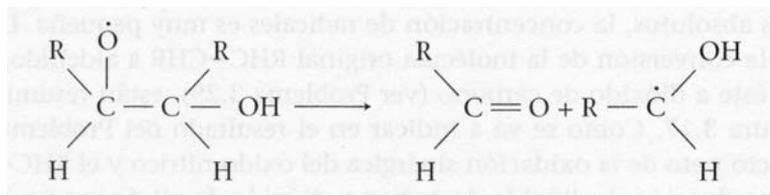
- El NO<sub>2</sub>· es la única fuente significativa de oxígeno atómico a partir de la cual se puede formar el ozono.
- La concentración de ozono incrementa de modo substancial cuando casi todo el NO· se haya convertido a NO<sub>2</sub>·, puesto que el NO· y el O<sub>3</sub> se destruyen mutuamente:



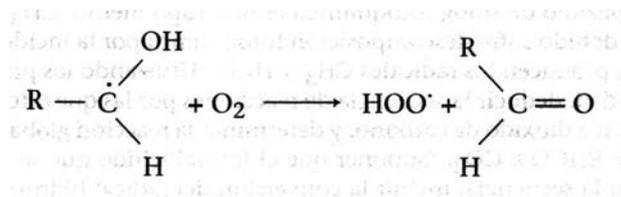


**Figura 3.12:** Especies estables y sus fuentes adicionales durante los procesos secuenciales de la oxidación atmosférica

- El radical de dos carbonos mencionado anteriormente ( $\text{RCH}\dot{\text{O}}\text{-CH}(\text{R})\text{OH}$ ) se descompone espontáneamente  $\rightarrow \Delta H \cong 0 \text{ kJ/mol}$ , la formación de un enlace  $\text{C}=\text{O}$  a partir de  $\text{C}-\text{O}$  compensa energéticamente la pérdida del enlace  $\text{C}-\text{C}$ .



- El radical basado en carbono  $\text{RHCOH}\cdot$  reacciona después con una molécula de  $\text{O}_2$ ;



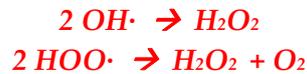
- El efecto neto de la oxidación sinérgica del óxido nítrico y el  $\text{RHC}=\text{CHR}$ , es la producción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y más radicales hidroxilo.
- La reacción es autocatalítica, su velocidad neta se incrementa con el tiempo, ya que uno de sus productos, el  $\text{OH}\cdot$ , cataliza la reacción de otras moléculas reactivas.



- De forma similar, la combinación del  $\text{OH}\cdot$  con el  $\text{NO}\cdot$ , da ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ .



- Otro agente oxidante atmosférico es el peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



- El **nitrato de peroxiacetilo (PAN)**, es un potente irritante de los ojos en seres humanos y, también, un tóxico para las plantas:



- Globalmente, la etapa que ocurre por la tarde de un episodio de smog fotoquímico, se caracteriza por el aumento de agentes oxidantes,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  y el PAN, así como  $\text{O}_3$ .
- Otra especie importante que está presente en las últimas etapas de los episodios de smog, es el radical nitrato,  $\text{NO}_3\cdot$ , producido cuando ocurren simultáneamente  $\text{NO}_2\cdot$  y ozono:

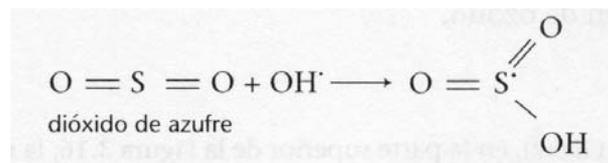


- El  $\text{NO}_3\cdot$  es una especie estable en la noche, y juega un papel similar al del  $\text{OH}\cdot$  en el ataque a hidrocarburos en las horas que siguen a la puesta del sol.

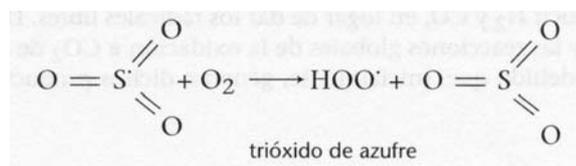


Oxidación de  $\text{SO}_2$  atmosférico: mecanismo de reacción homogénea en fase gas.

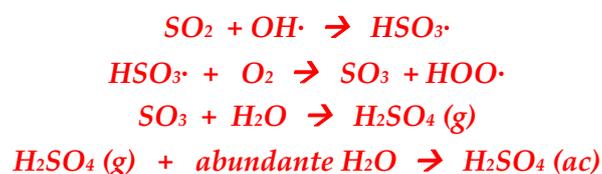
- El mecanismo predominante de la conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es una reacción homogénea en fase gas.



- De este radical puede generarse la molécula estable,  $\text{SO}_3$ ,



- La secuencia de etapas, desde  $\text{SO}_2$  gas a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso se resume a continuación:



La suma de estas etapas de reacción es:



- Al incluir la reacción de retorno  $HOO\cdot$  a  $OH\cdot$  vía reacción con  $NO\cdot$ , la reacción global puede ser vista como la co-oxidación catalizada por  $OH\cdot$  del  $SO_2$  y  $NO\cdot$  :



- En aire relativamente limpio, sólo un pequeño porcentaje de  $SO_2$  atmosférico es oxidado cada hora por este mecanismo.
- La velocidad es mucho más alta en masas de aire que sufren reacciones de smog → existe mayor concentración de  $OH\cdot$ .
- La mayor parte de la oxidación de  $SO_2$  a  $H_2SO_4$  ocurre en fase líquida, en lugar de fase gas, ya que el proceso es inherentemente más rápido.
- Algo de  $SO_2$  disuelto en la fase acuosa se encuentra como ácido sulfuroso,  $H_2SO_3$ ;



- ▣ La mayor parte del ácido sulfuroso que se forma inicialmente se ioniza después a ión hidrogenosulfito,  $HSO_3^-$ :



- ▣ La concentración de  $H^+$  es de  $4 \times 10^{-5} M$  → el pH de las gotas de lluvia disminuye a 4,4.
- Como las reacciones de *smog* ocurren predominantemente en verano, la oxidación rápida de  $SO_2$  a sulfato es característico de la estación veraniega.
- ▣ Se piensa que la oxidación no catalizada del  $SO_2$  disuelto por oxígeno molecular,  $O_2$ , ocurre demasiado lentamente para contribuir significativamente a la velocidad global de la reacción.

### 3.6 Contaminación de aire en interiores

- Los niveles de algunos contaminantes comunes a menudo son mayores en los ambientes interiores que en el exterior → problema ambiental importante.

#### Formaldehído

- El gas contaminante orgánico de interiores más importante y más controvertido, es el formaldehído,  $H_2C=O$ .
- ▣ Este compuesto es cancerígeno.
- ▣ Es un constituyente traza atmosférico muy extendido.

- 📖 Su concentración en el aire exterior es normalmente demasiado pequeña, ~ 0,01 ppm.
- 📖 En áreas urbanas, el nivel de formaldehído gas en interiores es 0,1 ppm, y en algunos casos > 1 ppm.
- 📖 Las principales fuentes de exposición en interiores de este gas son:
  - ✚ Las emisiones de humo de los cigarrillos.
  - ✚ Humo de materiales sintéticos que contienen resinas de formaldehído usado en espumas de aislamiento a base de poliuretano y como adhesivo en maderas y conglomerados.
  - ✚ El mismo formaldehído se utiliza en tintes y colas de alfombras, moquetas y telas.

#### Dióxido de nitrógeno y monóxido de carbono

- Son gases que se emiten como resultado de los procesos de combustión cuando se queman combustibles fósiles → vgr. niveles altos de NO<sub>2</sub> en domicilios que utilizan gas para cocinar.
- El NO<sub>2</sub> es soluble en los tejidos biológicos y es oxidante. Sus efectos sobre la salud, si es que los hay, deben ocurrir en el sistema respiratorio.
- El CO inhalado compleja fuertemente la hemoglobina en la sangre → perjudica el transporte de oxígeno hacia las células.

#### El humo ambiental del tabaco

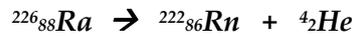
- El tabaco contiene miles de componentes, de las cuales algunas docenas son cancerígenas.
- En sus gases se encuentra: CO, NO<sub>2</sub>, formaldehído, Cd, hidrocarburos policíclicos aromáticos, COVs, y elementos radiactivos, como el Po.

#### Asbestos

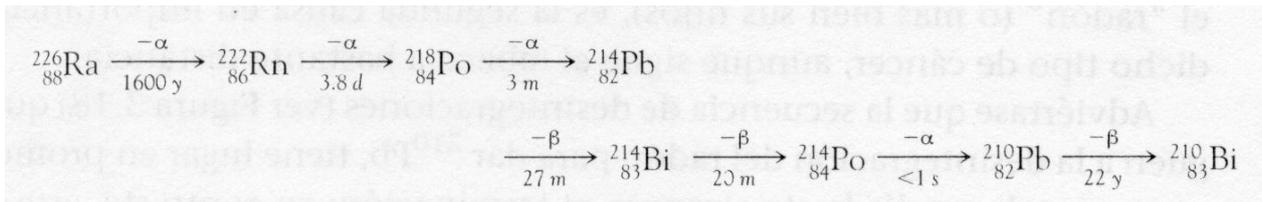
- El término *asbestos* designa a una familia de seis silicatos minerales de origen natural y de carácter fibroso.
- La forma más utilizada de asbestos, el *crisotilo*, tiene la fórmula  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ .
- Las aplicaciones más comunes de los asbestos incluyen: su uso como material aislante y material resistente al fuego.
- Origina *mesotelioma* que es un cáncer incurable de pulmón, abdomen y corazón.

### La radiactividad del gas radón

- Muchas rocas y suelos graníticos contienen uranio.
- De particular interés, es la desintegración radiactiva del  $^{238}\text{U}$  que involucra radón, elemento gaseoso y por tanto es móvil.



- El isótopo del radón, tiene una vida media de 3,8 días.
- La mayor parte del radón escapa directamente al aire exterior.
- El Rn que se filtra en las casas procede del primer metro de suelo inferior
- Debido a su estabilidad, estado físico y baja solubilidad en los fluidos corporales, el radón *por sí mismo* no supone mucho peligro para nuestra salud. Además, el recorrido de las partículas  $\alpha$  en el aire antes de que pierda la mayor parte de su energía es menor a 10 cm.
- El peligro proviene de la radiactividad producida de los tres elementos generados en la secuencia por la desintegración del radón: *polonio, plomo y bismuto*;



**Figura 3.14:** Serie radioactiva del radio-radón.

- Estos elementos, en cantidades macroscópicas, son sólidos, y cuando se forman en el aire se adhieren rápidamente a las partículas de polvo → se adhieren a las superficies de los pulmones → una amenaza para la salud. Tanto el  $^{218}\text{Po}$ , como el  $^{214}\text{Po}$ , emiten partículas  $\alpha$  energéticas que dañan a las células bronquiales.