

Tema 4: Contaminación Troposférica I

- 4.1 Esquema general de reactividad en la troposfera:
fotoquímica y oxidantes troposféricos
- 4.2 Radical OH y mecanismos de oxidación
- 4.3 Ozono urbano y *Smog* fotoquímico

4.1 Esquema general de reactividad en la troposfera

Principales reacciones que tienen lugar en la troposfera:

LUZ
(visible-
ultravioleta)

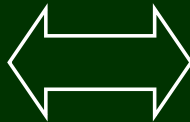
REACCIONES
FOTOQUÍMICAS

- Fotólisis del ozono
- Fotólisis del NO_2
- Fotólisis aldehídos y cetonas

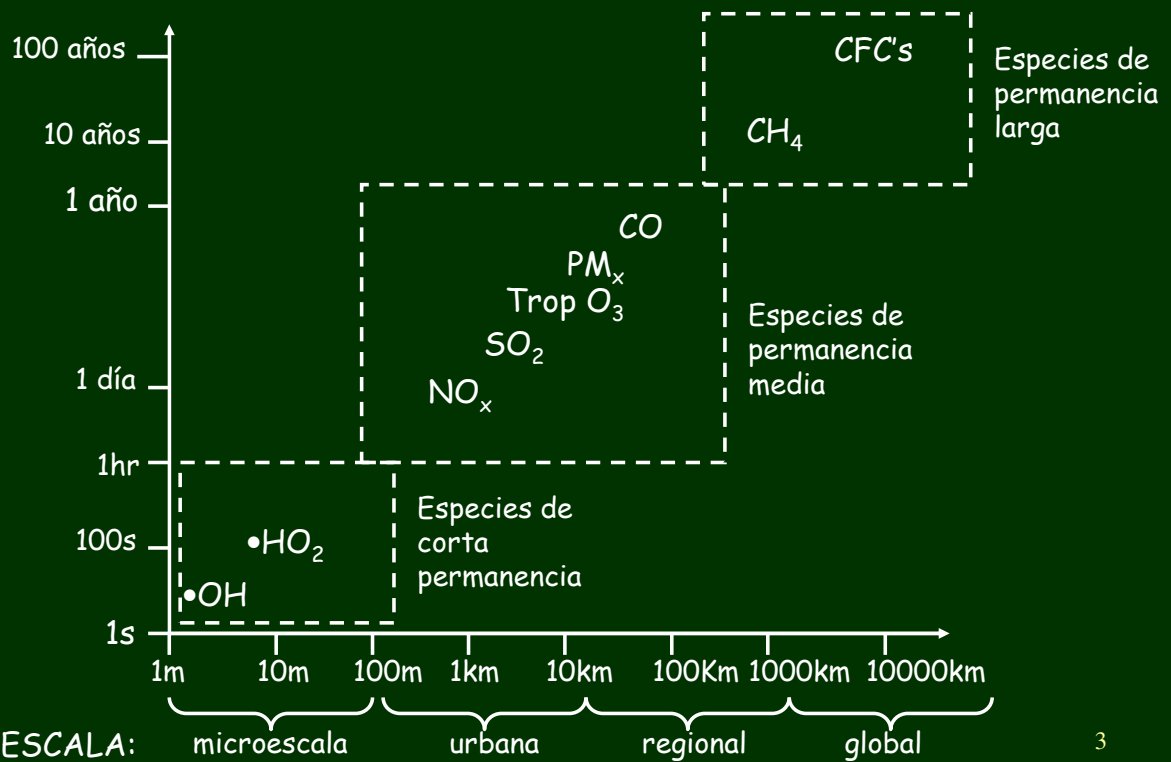
Radical OH (fundamentalmente)
también: O_3 , HO_2 , NO_3

REACCIONES
DE OXIDACIÓN

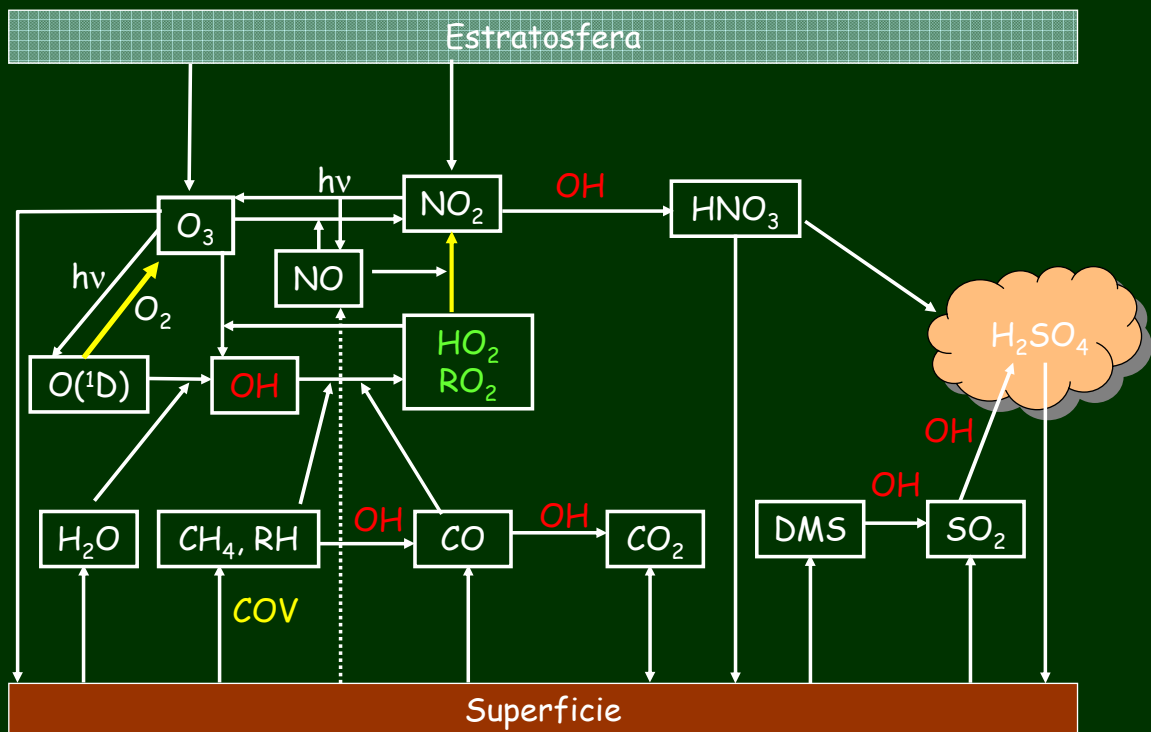
- Oxidación de hidrocarburos
- Oxidación del NO
- Oxidación del NO_2 y el SO_2



Tiempos de vida medios típicos de algunas moléculas



Esquema de la química y fotoquímica de la troposfera



Oxidantes en la troposfera

Radical hidroxilo: OH Radical hidroperoxilo: HO_2 (H-O-O)

Radicales alquilperoxilos: RO_2 (R-O-O, ej. $\text{CH}_3\text{-O-O}$)

Ozono: O_3 Oxígeno atómico: $\text{O}({}^3\text{P}), \text{O}({}^1\text{D})$

Radical nitrato: NO_3 (química nocturna)

Oxidación de una especie A en la troposfera

A + oxidante \longrightarrow productos

$$\text{Tiempo de vida media } \tau_A = \frac{\ln 2}{k_{\text{ox}} [\text{oxidante}]}$$

Oxidantes en la troposfera

Radical hidroxilo: OH Radical hidroperoxilo: HO_2 (H-O-O)

Radicales alquilperoxilos: RO_2 (R-O-O, ej. $\text{CH}_3\text{-O-O}$)

Ozono: O_3 Oxígeno atómico: $\text{O}(^3\text{P}), \text{O}(^1\text{D})$

Radical nitrato: NO_3 (química nocturna)

Tabla 4.1 Tiempos mínimos de vida de algunas sustancias orgánicas frente a algunos oxidantes

Concentración, moléculas cm^{-3}	Especies oxidantes				
	O_3 $2,46 \times 10^{12}$	OH 1×10^6	HO_2 $1,2 \times 10^8$	NO_3 $2,5 \times 10^8$	Cl 1×10^3
n-Butano		4,8 d		33 mes	53 d
trans-2-Buteno	35 min	4,3 h		2,8 h	
Acetileno	16 mes	12,8 d		15,4 mes	58 d
Tolueno		47 h		22,7 mes	207 d
Formaldehído		30 h	29 h	80 d	156 d
o-Cresol	18 d	6,6 h		5 min	
α -Pirreno	1,3 h	5,2 h		11 min	24 d
Sulfuro de dimetilo	4,7 d	58 h	19,3 d	1 h	35 d

Producción fotolítica de radicales oxidantes en la troposfera

OH: (1) $O_3 + hv \rightarrow O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ (domina a mediodía)

(2) $HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$ reacción de interconversión OH - HO₂

(3) fotólisis de ácidos nitroso y nítrico, y de peróxido de hidrógeno:

$HONO + hv (<400 \text{ nm}) \rightarrow OH + NO$ (domina al amanecer)

$HNO_3 + hv (<350 \text{ nm}) \rightarrow OH + NO_2$

$H_2O_2 + hv (<360 \text{ nm}) \rightarrow 2 OH$

(4) fotólisis del formaldehído H₂CO (formado a partir de hidrocarburos)

(5) reacciones de oxidación de alquenos

➤ **Destrucción del radical OH: reacciones de oxidación**

Aplicación de la aproximación
de estado estacionario:

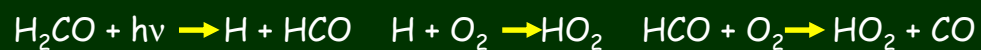
$$\Rightarrow [OH] \approx 1-10 \times 10^6 \text{ moléculas cm}^{-3}$$

(DESTRUCCIÓN = FORMACIÓN)

Producción fotolítica de radicales oxidantes en la troposfera

HO_2 :

(1) fotólisis del formaldehído:



(2) reacción del O_2 con radicales alcoxi (por ejemplo, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)



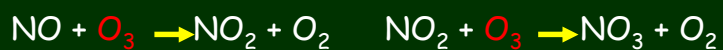
(3) reacciones nocturnas de NO_x e hidrocarburos

La concentración estacionaria de HO_2 es aprox. 100 veces mayor que la de OH
Ambas son especialmente abundantes durante el día

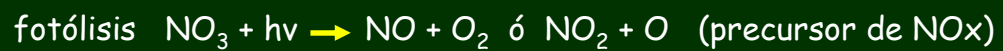
Producción fotolítica de radicales oxidantes en la troposfera

NO_3 :

formación



reacciones de destrucción:

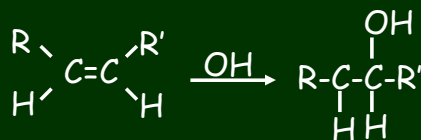
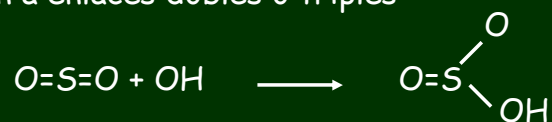


La fotólisis es rápida, el NO_3 es una especie nocturna (10^8 moléculas/cm³)

4.2 Radical OH y oxidación en la troposfera

El radical OH no reacciona con los componentes mayoritarios de la troposfera, por ejemplo, el CO_2 y el N_2 no reaccionan

1- Adición a enlaces dobles o triples

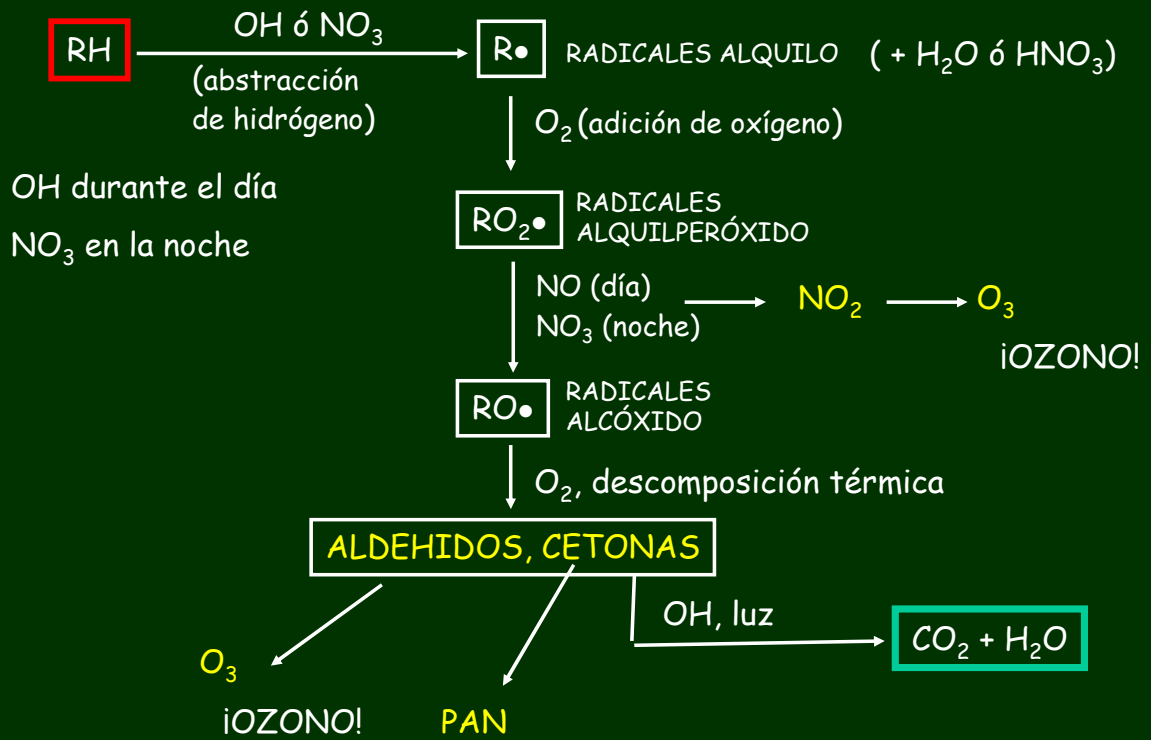


la reacción de
adición es
preferente
frente a la de
abstracción

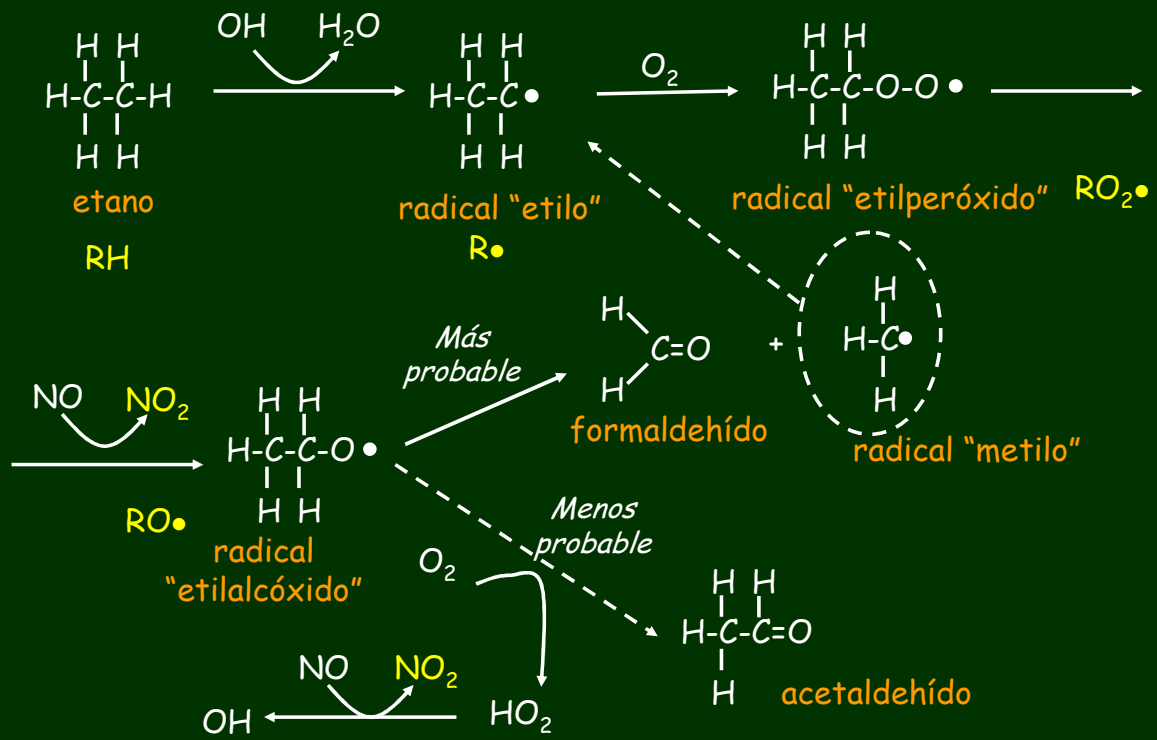
2- Abstracción de hidrógeno



Oxidación de hidrocarburos saturados

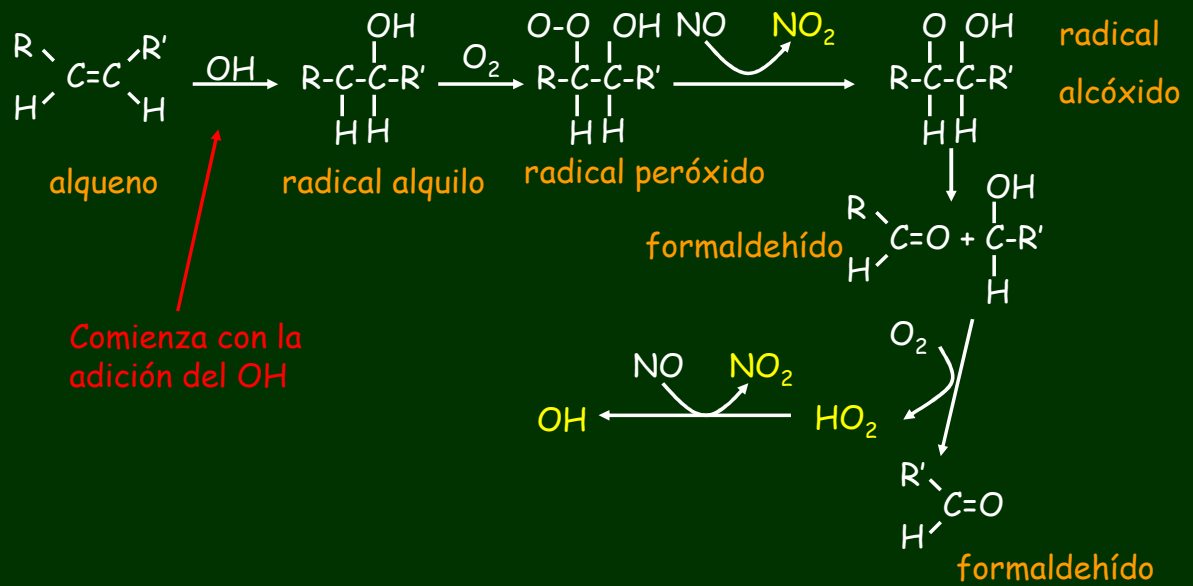


Ejemplo: oxidación del etano



Oxidación de hidrocarburos insaturados

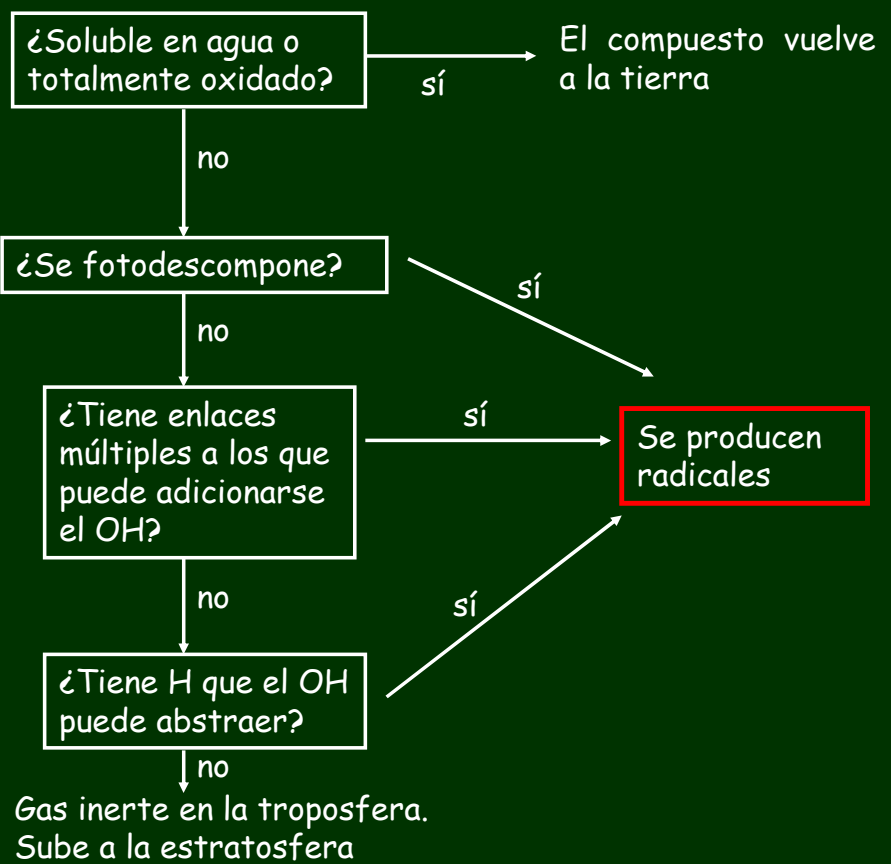
Oxidación de alquenos:



Comienza con la adición del OH

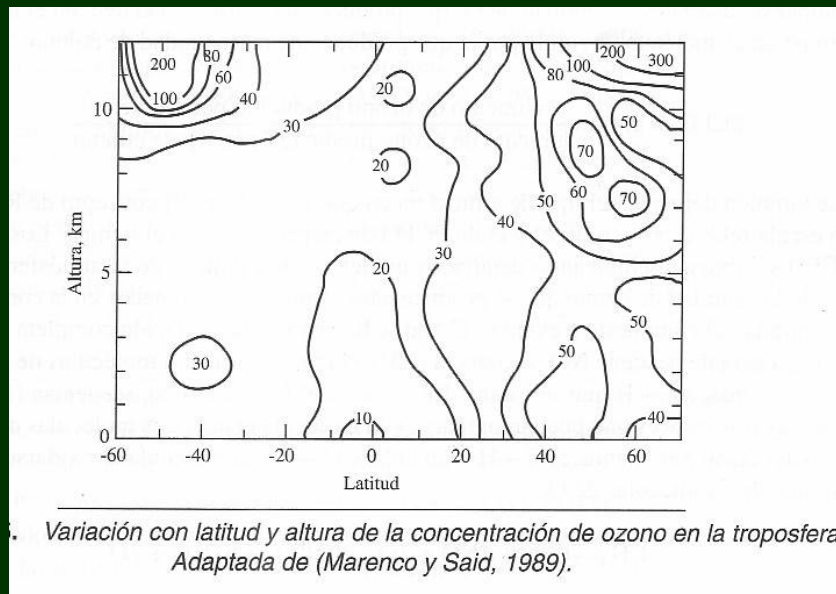
Mecanismos de oxidación

El destino de una molécula en la troposfera



4.3 Ozono urbano

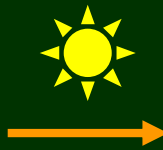
"Smog" (= "Smoke" + "Fog"): formación de **ozono** y otros contaminantes secundarios a partir de **NOx** y **COV**, bajo **acción de la luz del sol**,



Mecanismo global del smog fotoquímico

➤ El origen del smog es la oxidación de los hidrocarburos en presencia de NO

Contaminantes primarios:



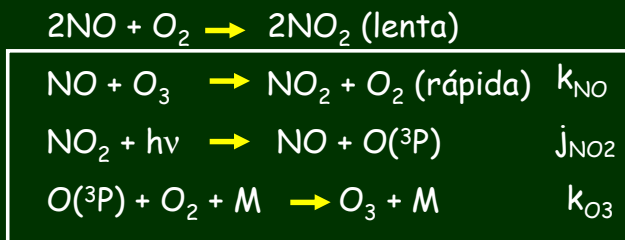
$\text{O}_3 + \text{HNO}_3 +$
compuestos orgánicos
+ partículas

- Óxidos de Nitrógeno
- Compuestos orgánicos volátiles
- Luz solar

- Ozono
- Ácidos
- Compuestos orgánicos semivolátiles
- Partículas en suspensión

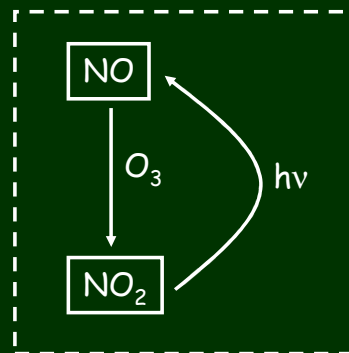
Óxidos de nitrógeno y ozono troposférico

Principal contaminante primario: NO



El NO en exceso mantiene baja la concentración de ozono

Mecanismo en ausencia de COV



➤ Aplicando la aproximación de estado estacionario a O y O₃, se deduce

$$[\text{O}_3]_e = \frac{j_{\text{NO}_2}}{k_{\text{NO}}} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$$

Ejercicio: Deduce esta fórmula a partir del mecanismo del recuadro de arriba

Ozono en una atmósfera libre de COV

Absorción UV-vis del NO₂

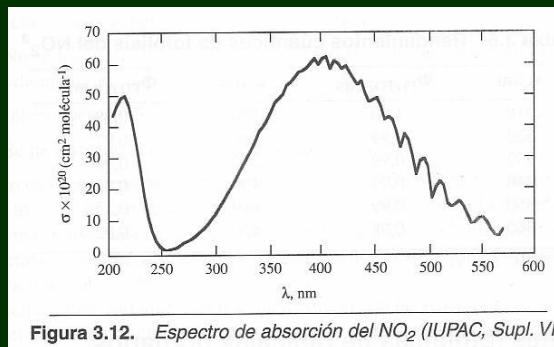


Figura 3.12. Espectro de absorción del NO₂ (IUPAC, Supl. VI)

Fotólisis para $\lambda < 400 \text{ nm}$
(formación de ozono)

Absorción UV-vis del O₃

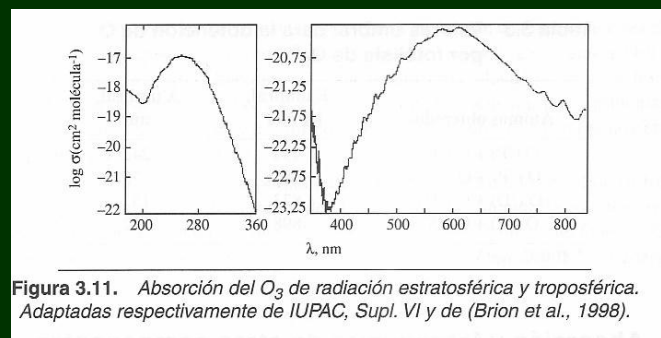
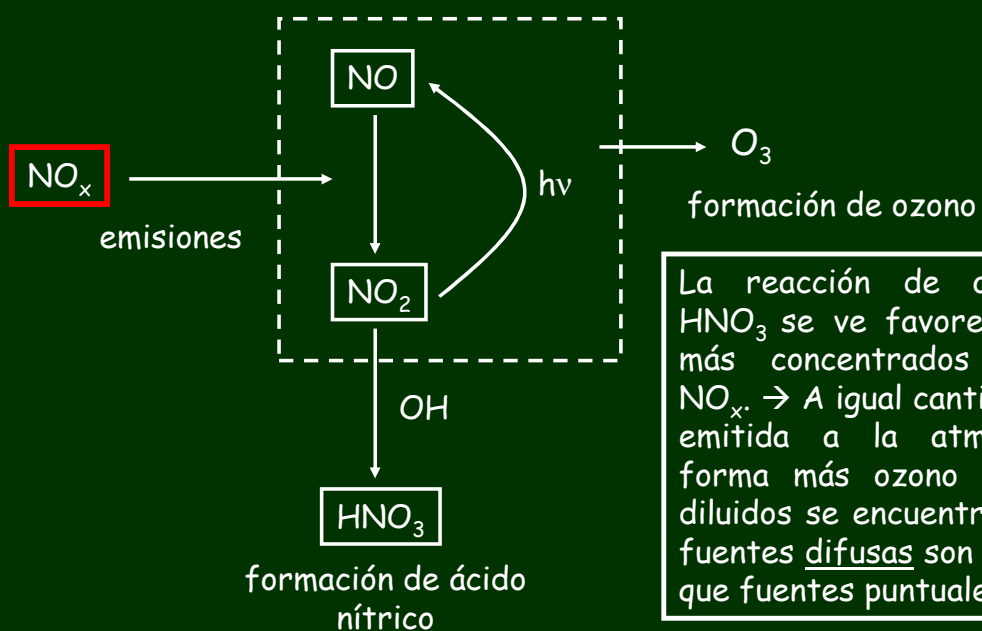


Figura 3.11. Absorción del O₃ de radiación estratosférica y troposférica. Adaptadas respectivamente de IUPAC, Supl. VI y de (Brion et al., 1998).

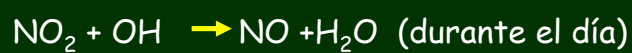
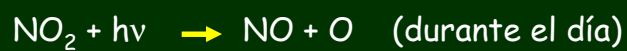
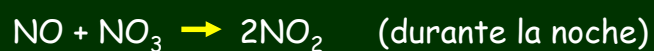
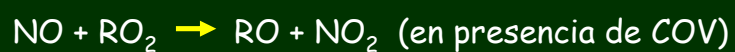
Fotólisis dando O(¹D) para $\lambda < 410 \text{ nm}$
(formación de OH)

➤ La formación de ozono compite con otras reacciones químicas que también tienen lugar en la troposfera:

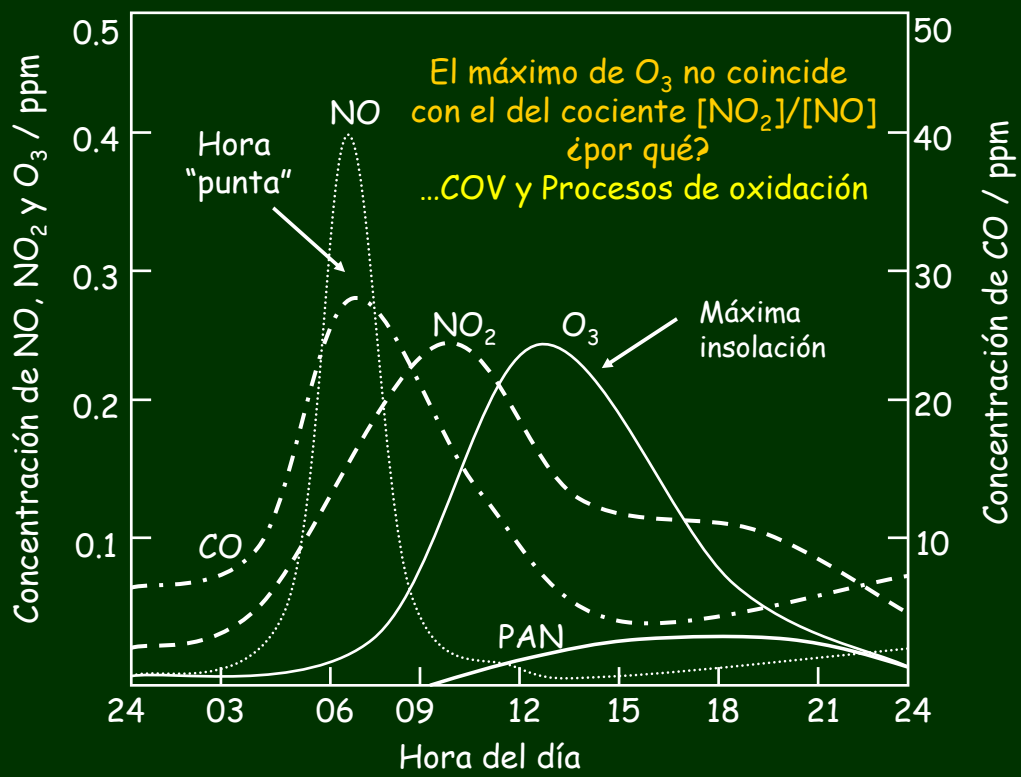


La reacción de oxidación a HNO_3 se ve favorecida cuanto más concentrados están los NO_x . → A igual cantidad de NO_x emitida a la atmósfera, se forma más ozono cuanto más diluidos se encuentran, esto es, fuentes difusas son más dañinas que fuentes puntuales

Principales reacciones de destrucción de NOx

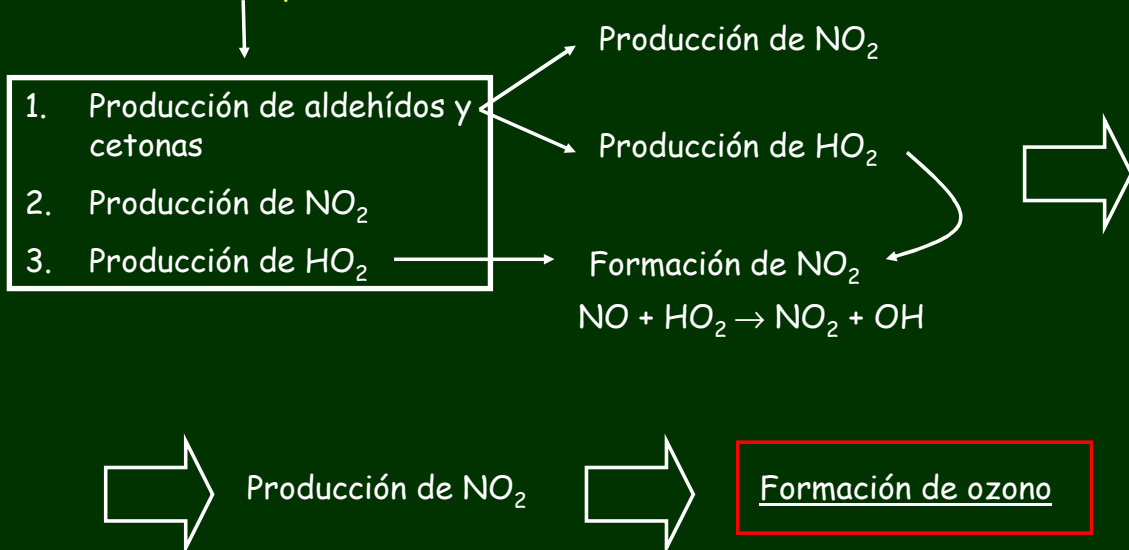


Evolución de la concentración de contaminantes urbanos



Ozono y compuestos orgánicos volátiles (COV):

Resultados de la oxidación de hidrocarburos en presencia de NO:



Ozono y compuestos orgánicos volátiles (COV):

La oxidación del COV en presencia de NO produce formaldehído



En presencia de NO, el formaldehído PRODUCE O_3

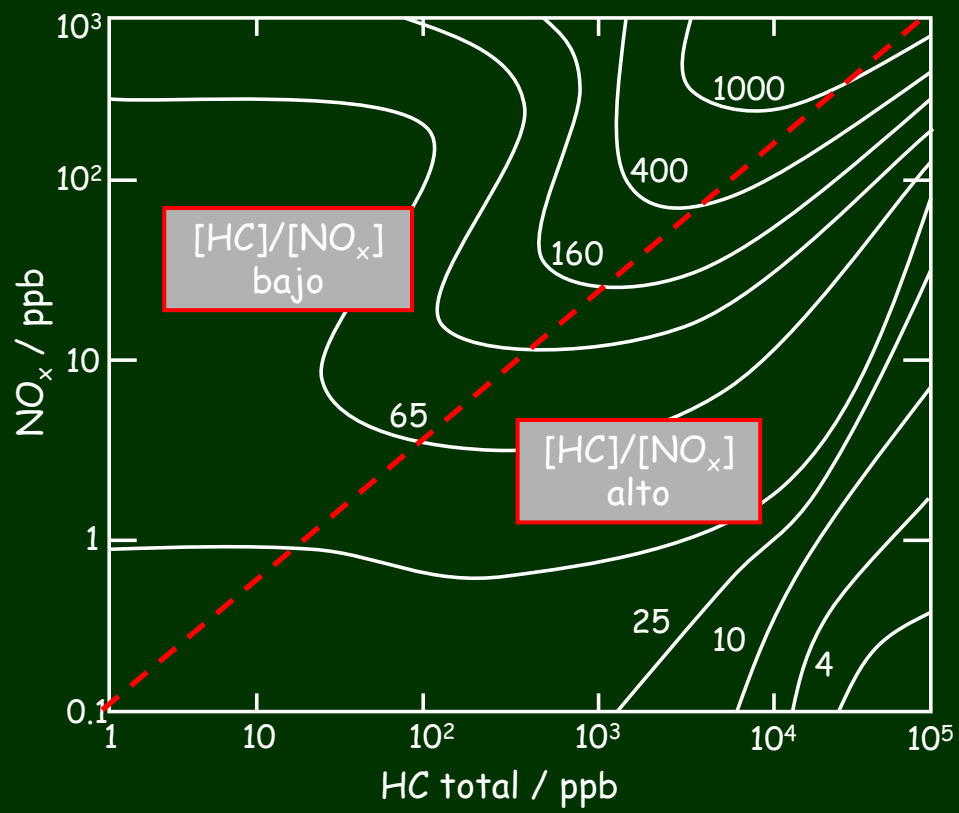


En ausencia de NO ($[\text{NO}] < 10^{-3} [\text{O}_3]$), el formaldehído DESTRUYE O_3



Tanto (1) como (2) son el resultado de una serie de reacciones de oxidación secuenciales $\text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{HCO} \longrightarrow \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2$, en las que intervienen el OH y el HO_2

Relación entre concentración de ozono y sus precursores

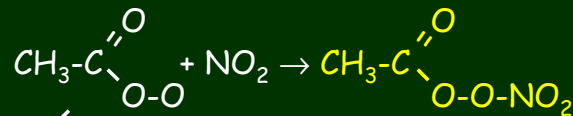


Producción de peroxiacetilnitrato (PAN)

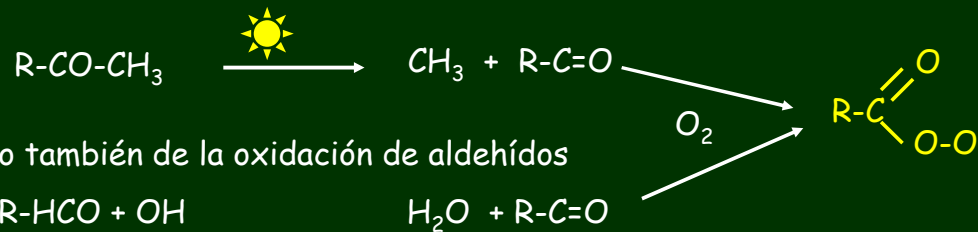
Los peroxialquilnitratos son otros contaminantes secundarios propios del smog fotoquímico. Producen irritación ojos y daños en la flora.

Se forman por adición del NO_2 a radicales peroxialquilo

Formación de peroxiacetilnitrato (PAN)



radicales peroxialquilo procedentes de la oxidación de las cetonas



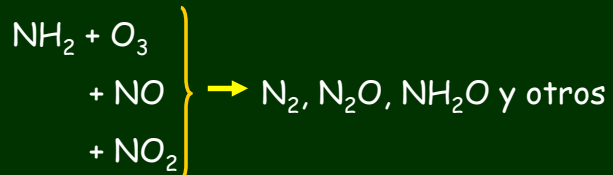
Otro contaminante nitrogenado importante: NH_3

De los pocos contaminantes de carácter básico.

Producido por la ganadería (excrementos) y agricultura (abonos)

No sufre fotólisis. Contribuye al efecto invernadero.

Es oxidado por el OH o reacciona con aerosoles de sulfúrico.



Formación de partículas secundarias

➤ Muchos de los productos de las reacciones de oxidación: Aldehídos, cetonas, peroxialquilnitratos, ácido nítrico, etc.. e incluso el agua, tienen puntos de ebullición relativamente ALTOS y ello permite que condensen en la atmósfera en forma de pequeñas gotas.



Causa de la "bruma" contaminante
característica del "smog" fotoquímico