CONCEPTOS BÁSICOS EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA

Dr. Manuel A. Leiva G

@manleiva

manleiva@uchile.cl
manleiva@me.com

1

CONCEPTOS BÁSICOS EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA

1. CONCEPTOS BÁSICOS EN QUÍMICA ATMOSFÉRICA
- 1.1. Definiciones previas
- 1.2. Condiciones de Presión y Temperatura en la atmósfera.
- 1.3. Peculiaridades de la Química en Fase Gas
  - 1.3.1. La atmósfera una mezcla de gases
  - 1.3.2. Implicaciones en la cinética de reacciones químicas.
  - 1.3.3. Especies de baja estabilidad
- 1.4. Relevancia de la interacción radiación-materia
- 1.5. Criterios para definir un contaminante atmosférico
- 1.6. Clasificación de los contaminantes atmosféricos
- 1.7. Principales contaminares atmosféricos
- 1.8. Escenario general de la Química de la Atmósfera

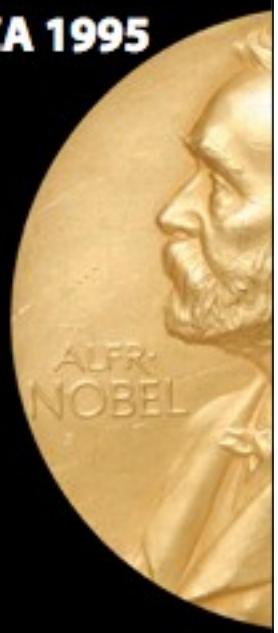
2

QUÍMICA ATMOSFÉRICA

La química atmosférica se ocupa del estudio de las interacciones químicas y físicas de los compuestos que forman la atmósfera y de las interacciones que mantiene recíprocamente entre la biota y la superficie de la tierra así como de cómo esta cambia por la actividad humana

3

PREMIO NOBEL EN QUIMICA 1995



La importancia de Química Atmosférica ha sido reconocida otorgando el Premio Nobel en Química 1995 a los Científicos:

P. Crutzen, M. Molina y F. S. Rowland.

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/

http://www.theozonehole.com/nobelprize1995.htm

4

LA ATMOSFERA

Romántico: la que nos brinda los hermosos ocasos

Meteorólogo: La que almacena la energía y la transforma en fenómenos climáticos

Astrónomo: una necesidad lamentable

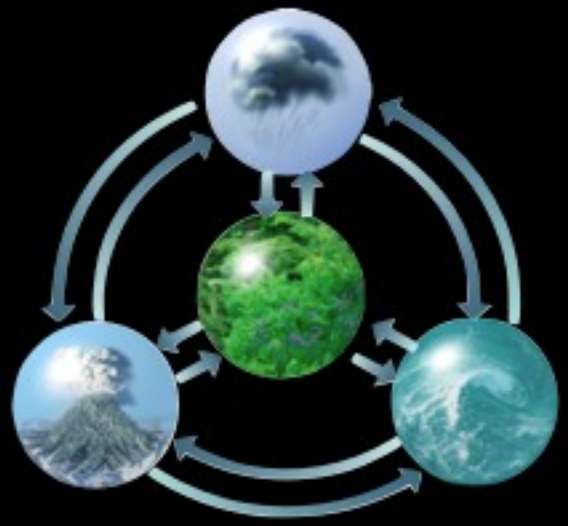
Biólogo: un sistema que permite el soporte de la vida

Químico: la atmósfera es un reactor gran químico, o de hecho como varios reactores químicos.

En el transcurso del curso veremos que las propiedades físicas de la atmósfera (o regiones de ella) tiene un impacto grande en la química, y viceversa, veremos que la química tiene un efecto grande en las propiedades físicas de la atmósfera.

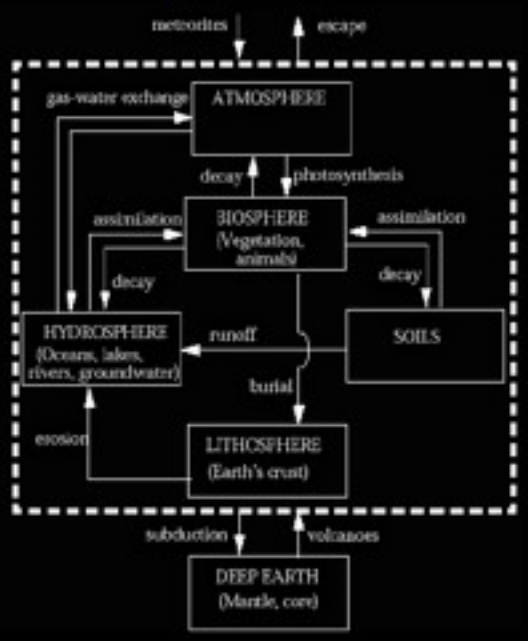
5

LA ATMOSFERA



6

LA ATMOSFERA



7

LA ATMOSFERA

La atmósfera de la tierra es una mezcla de gases a la cual nosotros llamamos **aire**

La palabra atmósfera deriva del griego:
atmo = vapor
spherios= esfera

8

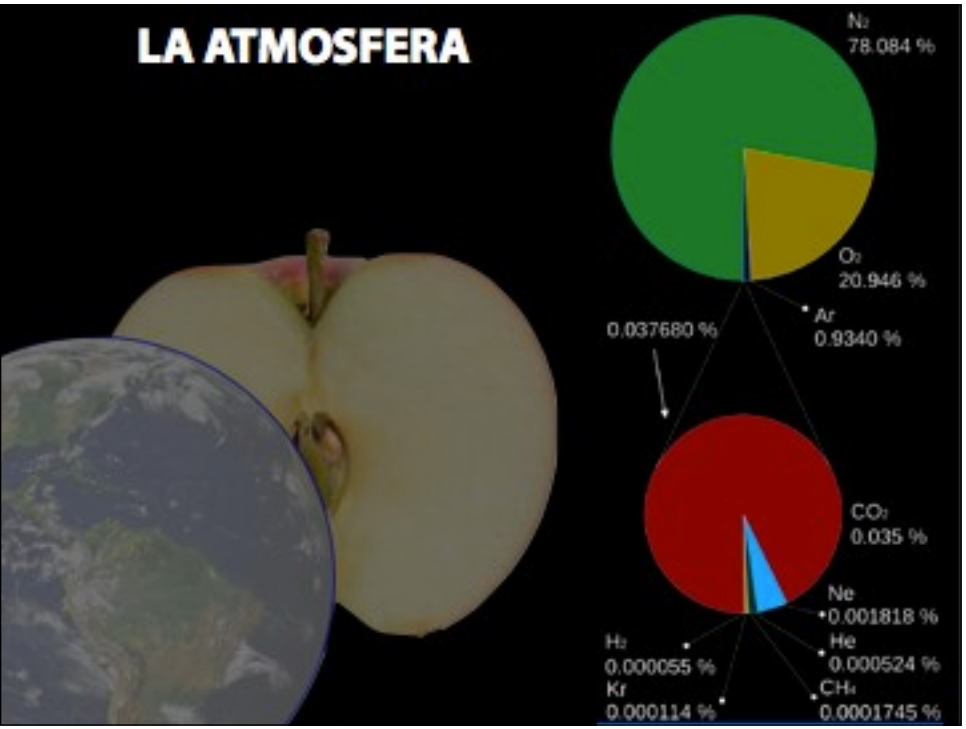
LA ATMOSFERA

Esta mezcla de gases puede ser caracterizada por las variables de estado:

- Composición
- Presión
- Temperatura
- Densidad

9

LA ATMOSFERA



10

EMISOR-RECEPTOR

Transporte, Industrias, domestico etc.

Actúa como medio de transporte, dispersión, y cambios físicos y químicos

Humanos, Animales, Plantas y Materiales

11

CONCEPTOS BASICOS

12

CONCEPTOS BASICOS

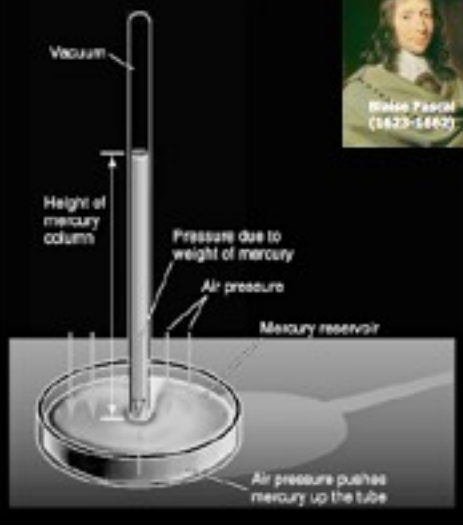
Presión

Presión. La presión se define como la fuerza ejercida per unidad de área

Presión = Fuerza / Área

Por efecto de la fuerza gravitatoria se origina la presión atmosférica:

$$P = \rho_{Hg} g h$$



13

CONCEPTOS BASICOS

Presión

Pascal

El pascal (símbolo Pa) es la unidad de presión del Sistema Internacional de Unidades. Se define como la presión que ejerce una fuerza de 1 newton sobre una superficie de 1 metro cuadrado normal a la misma.

$$1Pa = 1\ \mathrm{m}^{-1}\ \mathrm{kg}\ \mathrm{s}^{-2}$$

14

CONCEPTOS BASICOS

Presión

Pressure Units

	pascal (Pa)	bar (bar)	atmosphere (atm)	torr (torr)	pound-force per square inch (psi)	kilogram-force per square centimeter (kgf/cm^2)
1 Pa	$= 1\ N/m^2$	10^{-5}	9.8692×10^{-6}	7.5006×10^{-3}	145.04×10^{-6}	1.01972×10^{-5}
1 bar	100,000	$= 10^6\ dyn/cm^2$	0.98692	750.06	14.504	1.01972
1 atm	101,325	1.01325	= 1 atm	760	14.696	1.03323
1 torr	133.322	1.3332×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	= 1 torr = 1 mmHg	19.337×10^{-3}	1.35951×10^{-3}
1 psi	6,894.76	68.948×10^{-3}	68.046×10^{-3}	51.715	$= 1\ lbf/in^2$	7.03069×10^{-2}
1 kgf/cm²	98,066.5	0.980665	0.967838	735.5576	14.22357	$= 1\ kgf/cm^2$

Example reading: $1\ Pa = 1\ N/m^2 = 10^{-5}$ bar $= 9.8692\times10^{-6}$ atm $= 7.5006\times10^{-3}$ torr, etc.
Note: mmHg is an abbreviation for millimetre of mercury

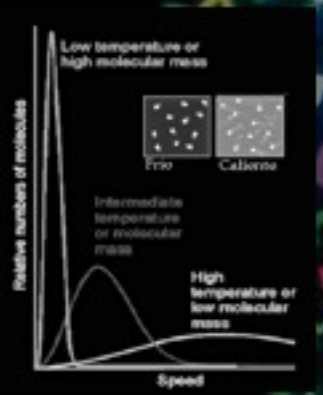
15

CONCEPTOS BASICOS

Temperatura

Temperatura: La temperatura es una medida de la energía interna de una sustancia (recordar teoría cinética de los gases).

Temperatura del aire: Es una medida de la energía cinética o de la velocidad promedio de las moléculas de aire.



Galileo Galilei (1564-1642) Termometro (1597)

Lord Kelvin (1824-1907) Escala Kelvin

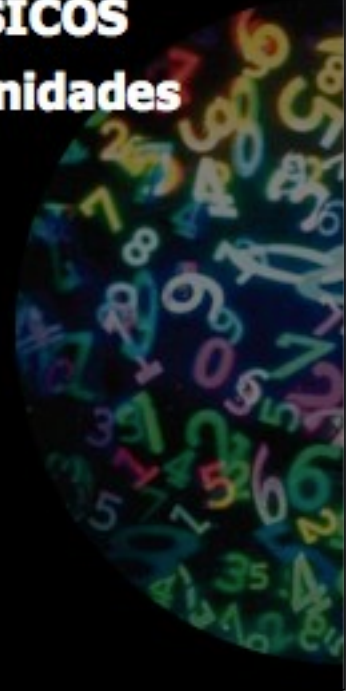
16

CONCEPTOS BASICOS

Temperatura- SI unidades

Kelvin

Es una de las unidades del Sistema Internacional de Unidades y corresponde a una fracción de 1/273,16 partes de la temperatura del punto triple del agua.Se representa con la letra K, y nunca "°K". Actualmente, su nombre no es el de "grados kelvin", sino simplemente "kelvin".



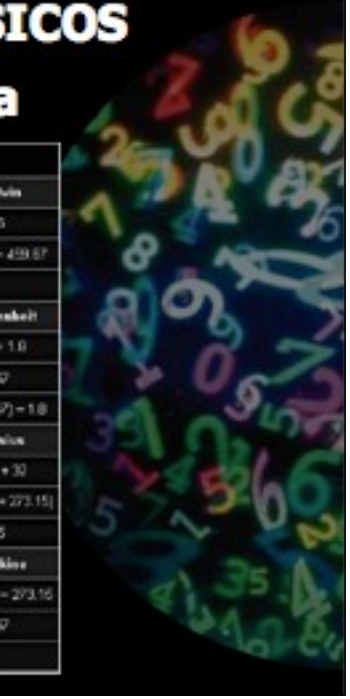
17

CONCEPTOS BASICOS

Temperatura

Table 2: Temperature Conversions

Scale	To Kelvin	From Kelvin
Celsius	K = °C + 273.15	°C = K − 273.15
Fahrenheit	K = (°F + 459.67) × 1.8	°F = (K × 1.8) − 459.67
Rankine	K = °R × 1.8	°R = 1.8 × K
Scale	**To Fahrenheit**	**From Fahrenheit**
Celsius	°F = (1.8 × °C) + 32	°C = (°F − 32) × 1.8
Rankine	°F = °R − 459.67	°R = °F + 459.67
Kelvin	°F = (1.8 × K) − 459.67	K = (°F + 459.67) × 1.8
Scale	**To Celsius**	**From Celsius**
Fahrenheit	°C = (°F − 32) × 1.8	°F = (1.8 × °C) + 32
Rankine	°C = (°R × 1.8) − 273.15	°R = 1.8 × (°C + 273.15)
Kelvin	°C = K − 273.15	K = °C + 273.15
Scale	**To Rankine**	**From Rankine**
Celsius	°R = 1.8 × (°C + 273.15)	°C = (°R × 1.8) − 273.15
Fahrenheit	°R = °F + 459.67	°F = °R − 459.67
Kelvin	°R = 1.8 × K	K = °R × 1.8



18

CONCEPTOS BASICOS
Temperatura

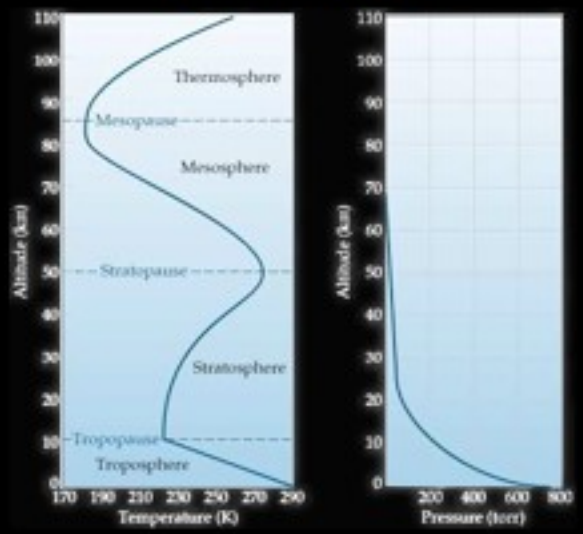
Table 1: Comparison of Temperature Scales				
Reference points	**Kelvin**	**Celsius**	**Fahrenheit**	**Rankine**
Absolute zero	0 K	−273.15 °C	−459.67 °F	0 °R
Melting point of water [a]	273.15 K	0 °C	32 °F	491.67 °R
Normal boiling point of water [b]	373.15 K	100 °C	212 °F	671.67 °R

(a) The melting point of water (i.e., ice) used to be defined as 0 °C (32 °F) at an atmospheric pressure of 101.325 kPa. Although 0 °C is taken to 273.15 K, it does not exactly equal the melting point of water which is now defined as 273.152519 K. Note that the freezing point of water is ill-defined as water usually freezes a few degrees below 0 °C and the actual temperature is not reproducible.

(b) The normal boiling point of water used to be defined as 100°C at an atmospheric pressure of 101.325 kPa, but it now been estimated at 99.9839°C.

19

TEMPERATURA Y PRESION EN LA ATMOSFERA



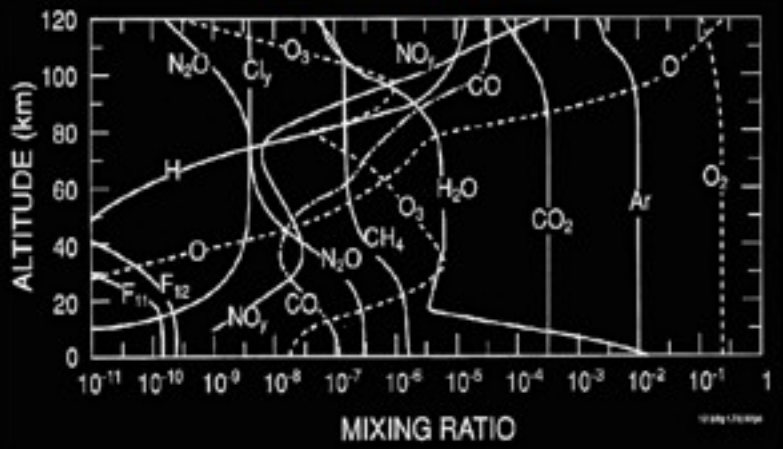
20

TEMPERATURA Y PRESION EN LA ATMOSFERA

¿De que depende la variación de la temperatura y la presión en la atmósfera?

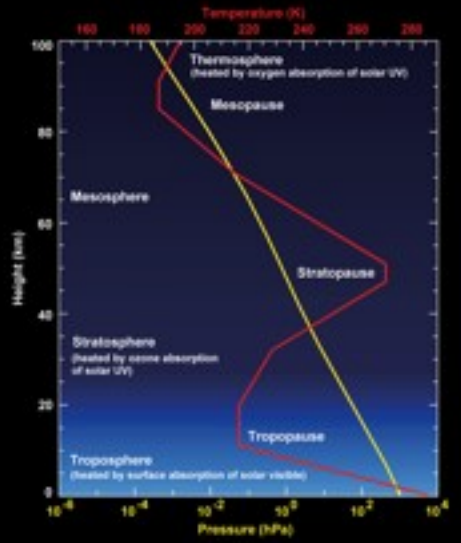
21

TEMPERATURA Y PRESION EN LA ATMOSFERA



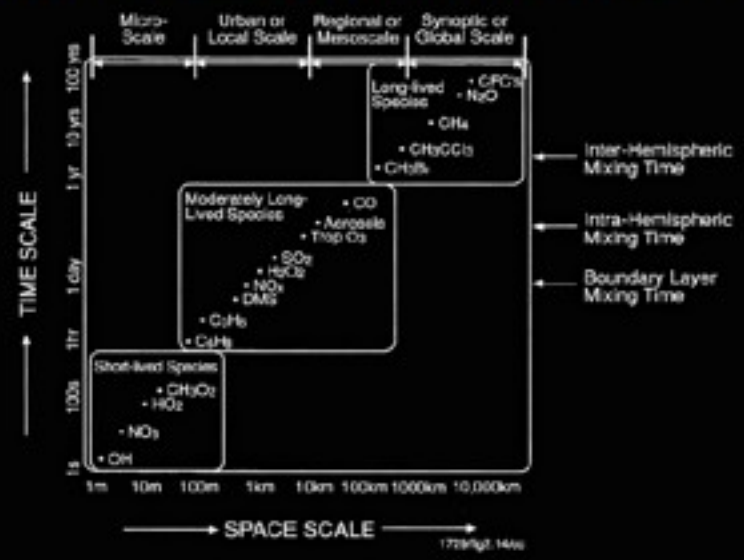
22

TEMPERATURA Y PRESION EN LA ATMOSFERA



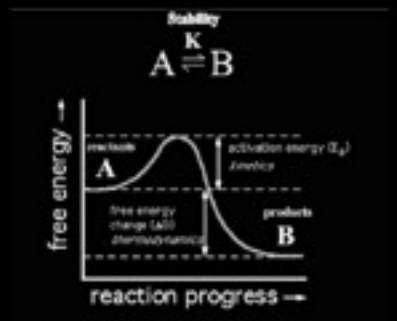
23

IMPLICACIONES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS



24

IMPLICACIONES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS



Energía de activación: En la menor energía necesaria para que las especies reaccionen

Calor de formación: es la diferencia de energía potencial entre reactivos y productos

Lectura recomendada: CINETICA QUIMICA

1- Reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$)

Es necesario la presencia de un tercer cuerpo que absorba el exceso de energía.

$$O + O \rightarrow O_2$$

Realmente ocurre por el siguiente mecanismo:

$$O + O \leftrightarrow O_2^* \quad (k_1, k_2)$$
$$O_2^* + M \rightarrow O_2 + M \quad (k_3)$$

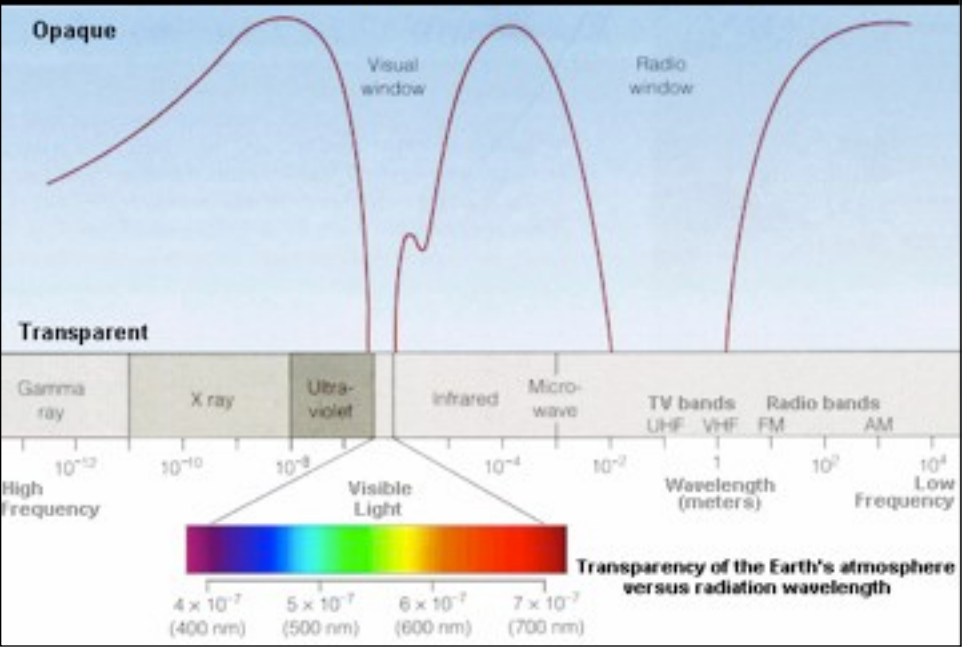
2- Reacciones endotérmicas $\Delta H > 0$

En medios de baja densidad y baja T no se producen reacciones endotérmicas, o que impliquen barreras de activación

Otros efectos:
- Radiación
- Efectos catalíticos

25

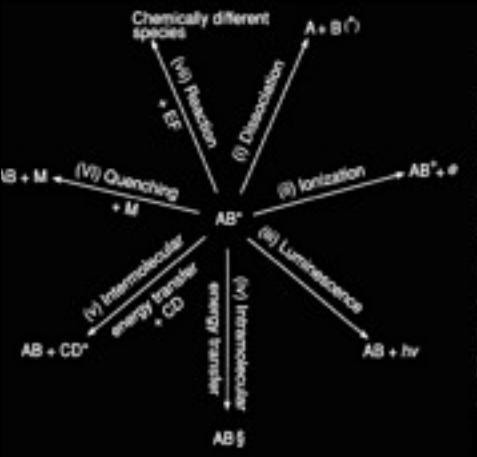
INTERACCION RADIACION MATERIA



Transparency of the Earth's atmosphere versus radiation wavelength

26

INTERACCION RADIACION MATERIA



Rates and mechanisms of some atmospherically important photolysis processes

Process	Altitude	Wavelength (nm)	Approx. Rate
$O_2 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$ $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	>60 km stratosphere and above	< 174 < 246	10^{-10} s^{-1} 10^{-10} s^{-1}
$O_2 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta)$	all	< 310	10^{-9} s^{-1} at 10 km 10^{-5} s^{-1} at 40 km
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	all	350-400	8×10^{-3} s^{-1} at surface 10^{-2} s^{-1} in stratosphere
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	all	400-835	0.2 s^{-1} at surface 0.35 s^{-1} in stratosphere
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	all	580-635	~0.02 s^{-1} independent of altitude
$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl$	lower stratosphere	<230	10^{-9} s^{-1} at 30 km 10^{-8} s^{-1} at 50 km
$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_3 + NO_2$	stratosphere	<380	2×10^{-5} s^{-1} at 30 km
$ClONO_2 + h\nu \rightarrow$ products	stratosphere	<330	6×10^{-5} s^{-1}
$CH_2O + h\nu \rightarrow HCO + H$ $\rightarrow H_2 + CO$	all	<360	3×10^{-5} s^{-1} 4×10^{-5} s^{-1}

27

CONTAMINACIÓN ATMOSFERICA

Contaminación Atmosférica: Puede ser definida como cualquier condición atmosférica en la cual una **substancia** esta presente en una concentración suficiente, y mayor a la normal, de modo que pueda producir **efectos mesurable** en humanos, animales, vegetación o materiales.

Substancia:
Cualquier especie química natural o antropogénica capaz de mantenerse en la atmósfera. Y que se puede encontrar como gas, liquido o partículas sólidas

Efectos mesurables debido a:
Contaminación "Indoor", Radioactividad, Smog, Lluvia Acida, Reducción de visibilidad, Efecto invernadero, Reducción de la capa de ozono, Cambio climático

28

CONTAMINACIÓN ATMOSFERICA

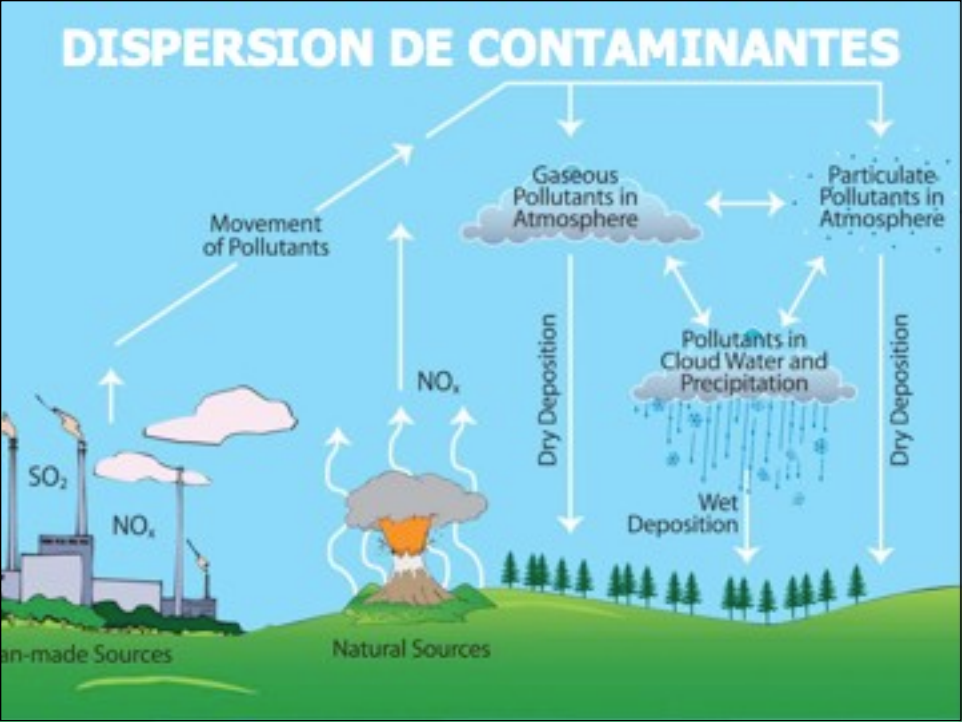
CONTAMINANTES

- Material Particulado (aerosoles)
  - Sólidos
    - Polvo
    - Hollín
    - Cenizas
  - Líquidos
    - Gotas de Agua
- Material Químico
  - Primarios
    - CO
    - CO2
    - SOx
    - NOx
    - COV
  - Secundarios
    - O3

29

DISPERSION DE CONTAMINANTES

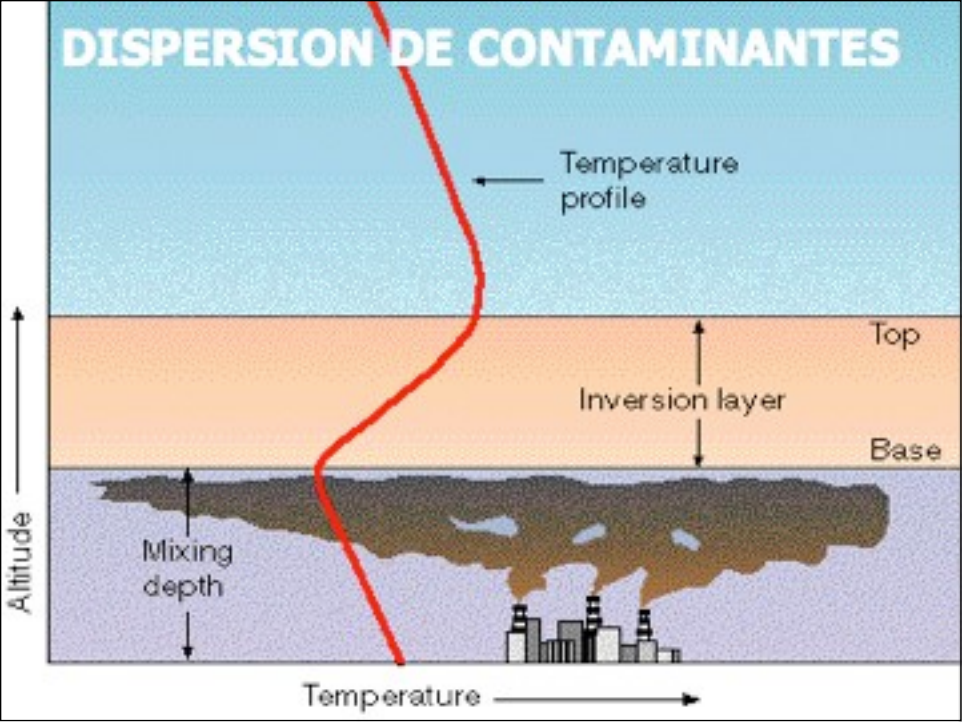
30


DISPERSION DE CONTAMINANTES
Movement of Pollutants
Gaseous Pollutants in Atmosphere
Particulate Pollutants in Atmosphere
Dry Deposition
Pollutants in Cloud Water and Precipitation
Dry Deposition
NO_x
SO_2
NO_x
Wet Deposition
an-made Sources
Natural Sources

31

DISPERSION DE CONTAMINANTES

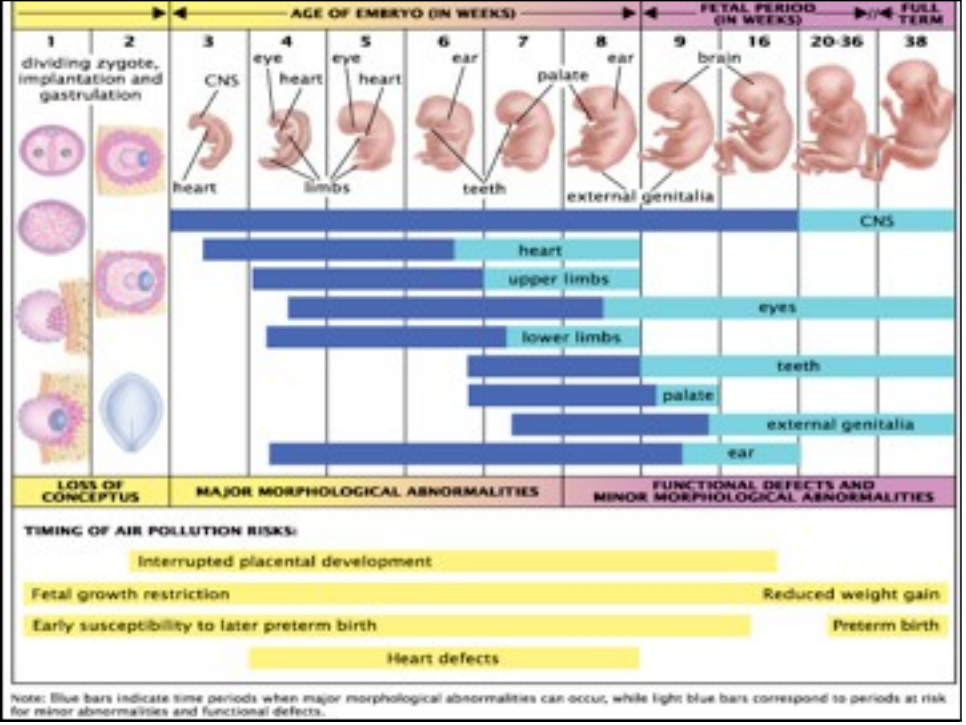
32


DISPERSION DE CONTAMINANTES
Temperature profile
Top
Inversion layer
Base
Mixing depth
Altitude
Temperature

33

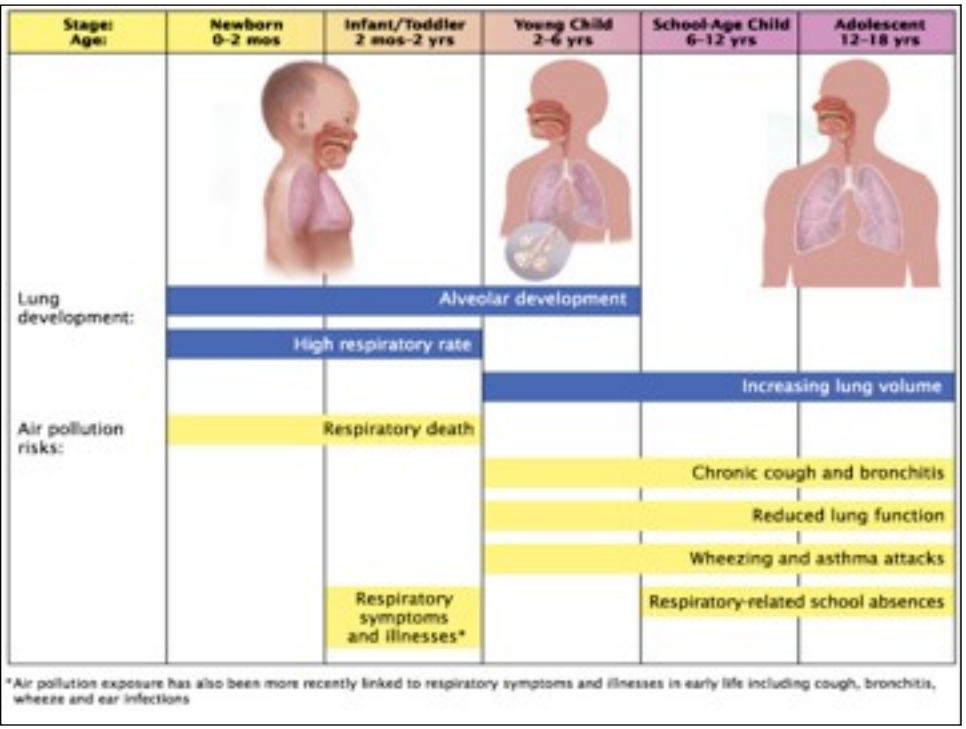
EFECTOS EN LA SALUD DE LAS PERSONAS

34



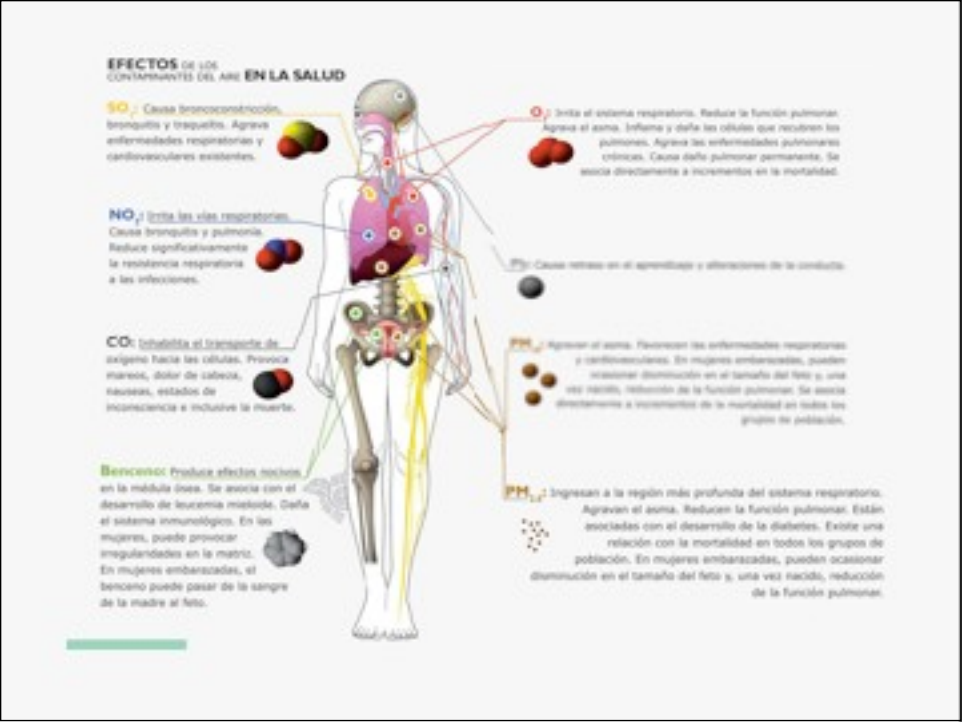
Note: Blue bars indicate time periods when major morphological abnormalities can occur, while light blue bars correspond to periods at risk for minor abnormalities and functional defects.

35



*Air pollution exposure has also been more recently linked to respiratory symptoms and illnesses in early life including cough, bronchitis, wheeze and ear infections

36



37

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

Ozono

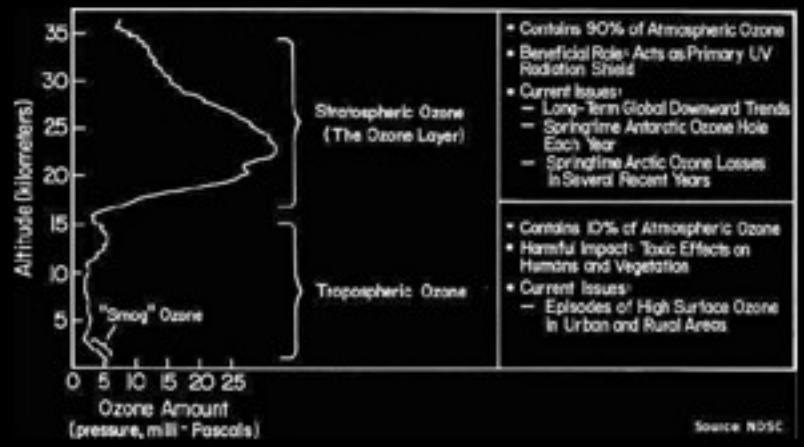
- **Gas, de olor desagradable y en altas concentraciones de color azulino.**
- **Fuentes: Contaminante secundario, formado por precursores como VOCs, NOx. Naturalmente se forma mediante reacciones fotoquímicas en la estratosfera.**

Effectos del Ozono

- Principal contenido del smog fotoquímicos. daños a materiales, vegetación, animales y humanos
- Irrita las membranas mucosas del sistema respiratorio
- produce tos, asfixia, mal funcionamiento de los pulmones
- reduce la resistencia contra los resfriados y neumonías
- puede agravar las enfermedades crónicas del corazón, asma, bronquitis y enfisema.

38

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS



39

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

Dióxido de Sulfuro, SO2

- **gas incoloro, no inflamable, olor sofocante.**
- **Condensa (líquido incoloro) a -10°C y solidifica a -72°C.**
- **Es soluble en agua (85% a 25°C) y en los solventes orgánicos.**
- **Contaminante primario**

- **Fuentes antropogénicas: combustión de combustibles fósiles, refinerías**
- **Fuentes naturales: mares, plantón, bacterias, erupciones volcánicas.**

Efectos del SO2

- Opacamiento de la córnea (queratitis).
- Dificultad para respirar, Inflamación de las vías respiratorias.
- Irritación ocular por formación de ácido sulfuroso sobre las mucosas húmedas.
- Alteraciones psíquicas.
- Edema pulmonar.
- Paro cardíaco.
- Colapso circulatorio.
- Precursor del ácido sulfúrico
- Precursor de material particulado, que afecta el balance de radiación

40

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

Óxidos de Nitrógeno, NOx

- Oxido Nitrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO2)
- Fuentes antropogénicas: Combustión de vehículos y quema de biomasa
- Fuentes naturales: quema de biomasa, bacteria, relámpagos

Efectos NOx

- Inducción al edema pulmonar
- aumento de la susceptibilidad a las infecciones
- daño celular
- Irritación
- pérdida de las mucosas
- puede empeorar cuadros asmáticos.
- Contribuye a problemas cardiacos
- Posible cancerígeno
- Precursor de HNO3, causante de la lluvia ácida
- Precursor de material particulado (nitratos) y afecta el balance energético
- Precursor del ozono troposférico
- Causa la aparición de color pardo en la atmósfera de la cuidad

41

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

OXIDOS DE CARBONO, COx

- Monóxido de Carbono, CO
  - Gas incoloro e inoloro
  - Inflamable
  - Contaminante importante en ciudades
  - Principal fuente: combustión incompleta
  - Fuente antropogenica: motores de combustión interna, humo de cigarros quema de biomasa
  - Fuentes naturales: quema de biomasa

- Efectos del CO
  - Reacciona con la hemoglobina en lugar del oxígeno, dada su afinidad notoriamente superior para formar carboxihemoglobina. Afecta a la salud interfiriendo en el transporte de oxígeno
  - disminución de las funciones neuroconductuales
  - menor peso en niños recién nacidos y retardo en el desarrollo postnatal.

EL CO PRODUCE LA OXIDACION DE METANO A OTROS HC

42

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

OXIDOS DE CARBONO, COx

Dióxido de Carbono, CO2

- Incoloro, inodoro, venenoso en altas concentraciones y que no es conductor de la electricidad. A presión ambiente se puede encontrar en estado sólido (hielo seco)
- Principal gas de efecto invernadero
- **Fuentes antropogénicas**: Combustión de vehículos y quema de biomasa
- **Fuentes naturales**: quema de biomasa

Efectos, CO2

- Se estudia su relación al calentamiento global, ya que es consignado como el principal gas de efecto invernadero.

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

Compuestos orgánicos volátiles (VOC)

- Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) forman la mayor parte de las emisiones de los procesos industriales.
- Se encuentran presentes en bajas concentraciones en las corrientes de salida de gases
- son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad o a los malos olores que producen y contribuyen a la formación de smog.

- Fuentes antropogénicas: motores de combustión interna, plantas industriales como la la industria química orgánica, polímeros, fibras y unidades más pequeñas tales como las de pinturas, impresiones, etc.
- Fuentes naturales: quema de biomasa, pantanos y yacimientos de gas, etc

- Ejemplos de VOCs: metano, etileno, benceno, benzopireno. Otros COMPONENTES ORGANICOS: formaldehído, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, tricloroetileno, cloruro de vinilo, oxido de etileno.

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

45

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

- **Metano (CH_4)**
  - Es el más abundante y más importante de los hidrocarburos atmosféricos.
  - Contaminante primario
  - que se forma de manera natural en diversas reacciones anaeróbicas del metabolismo.
  - Precursor del ozono, de reaccionar con los radicales OH formando, entre otros compuestos, ozono
  - El ganado, las reacciones de putrefacción y la digestión de las termitas forma metano en grandes cantidades.
  - Fuentes antropogénicas: Asimismo se forman grandes cantidades de metano en los procesos de origen humano hasta constituir, según algunos autores, cerca del 50% del emitido a la atmósfera.
  - Fuentes naturales: También se desprende del gas natural, del que es un componente mayoritario y en algunas combustiones.
- **Efectos del CH_4**
  - Se considera que no produce daños en la salud ni en los seres vivos, pero influye de forma significativa en el efecto invernadero y también en las reacciones estratosféricas.

46

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

- **Otros hidrocarburos, HC**
  - En la atmósfera están presentes muchos otros hidrocarburos, principalmente procedentes de fenómenos naturales, pero también originados por actividades humanas, sobre todo las relacionadas con la extracción y el uso del petróleo y sus derivados.
- **Efectos de los HC**
  - Sus efectos sobre la salud son variables.
  - En los que están en concentraciones especialmente altas, afectan al sistema respiratorio y podrían causar cáncer.
  - Intervienen de forma importante en las reacciones que originan el "smog" fotoquímico.

47

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

- **Clorofluorocarbonos, CFCs**
  - Gases artificiales, no soluble en agua
  - Se usan en refrigerantes y propelentes
  - De baja toxicidad
  - Y no inflamables
- **Efectos CFCs**
  - Gases Invernadero
  - Cataliza la destrucción del ozono

48

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

49

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

- **Metales**
  - Cadmio, Plomo, Mercurio, Cromo, Niquel, etc.
  - **Fuentes antropogenicas:** motores de combustion, erosion
  - **Fuentes naturales:** Erupciones volcanicas,
- **Efectos de los Metales**
  - Estos presentan toxicidad variable en funcion de la naturaleza química en la cual se encuentre

50

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

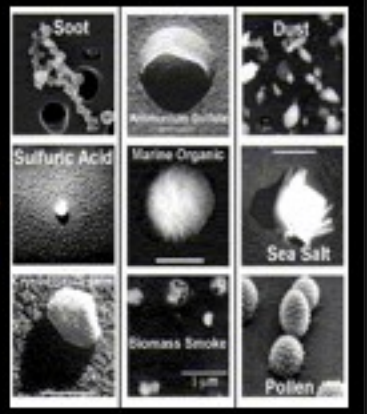
Tabla . Metales traza tóxicos que pueden presentar problemas de contaminación atmosférica.

Elemento	Fuentes	Efectos sobre la salud
Antimonio	Industria	Reducción del tiempo de vida en ratas
Berilio	Carbón, industria	Prob. el + tóxico: se acumula en los pulmones produciendo beriliosis, enfermedad grave, carcinógeno al ser inhalado
Bismuto	Carbón	Baja toxicidad, daña riñones e hígado en grandes dosis
Cadmio	Carbón, minería del Zn conducciones y tuberías de agua, humo del tabaco	Sospecha de enfermedades cardiovasculares e hipertensión, en el hombre interfiere el metabolismo del Zn y el Cu
Plomo	Escape de coches, pinturas (según fecha de prohibición)	Daños cerebrales, convulsiones, desórdenes en comportamiento, muerte
Mercurio	Carbón, aparatos eléctricos, fungicidas industriales	Daños en nervios y muerte
Níquel	Carburante motor diesel, humo de tabaco, prod. químicos y catalizadores, acero y aleaciones no férreos	Prop. carcinógenas en animales, y en hombre al inhalarse como carbonilo $Ni(CO)_4$
Estaño	Producción de hierro y acero, carbón, estaño	Baja toxicidad, disminución de la duración de la vida en ratas y ratones, lesiones hepáticas en ratas

51

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

- **Material Particulado PM**
  - En la atmósfera permanecen suspendidas substancias muy distintas como:
    partículas de polvo, polen, hollín (carbón), metales (plomo, cadmio), asbesto, sales, pequeñas gotas de ácido sulfúrico, dioxinas, pesticidas, etc.
  - Se suele usar la palabra aerosol para referirse a los materiales muy pequeños, sólidos o líquidos.
  - Partículas se suele llamar a los sólidos que forman parte del aerosol, mientras que se suele llamar polvo a la materia sólida de tamaño un poco mayor (de 20 micras o más).
  - **Fuentes Antropogénicas**: quema de biomasa combustión conversión de gas a partícula, procesos industriales, etc.
  - **Fuentes naturales**: sales marinas, tormentas de polvo, quema de biomasa, erupciones volcánicas, etc.



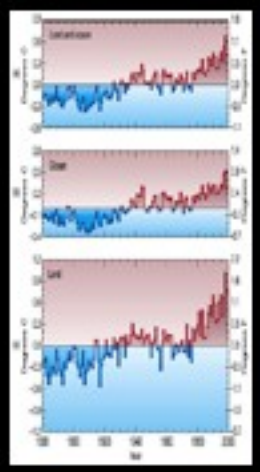
52

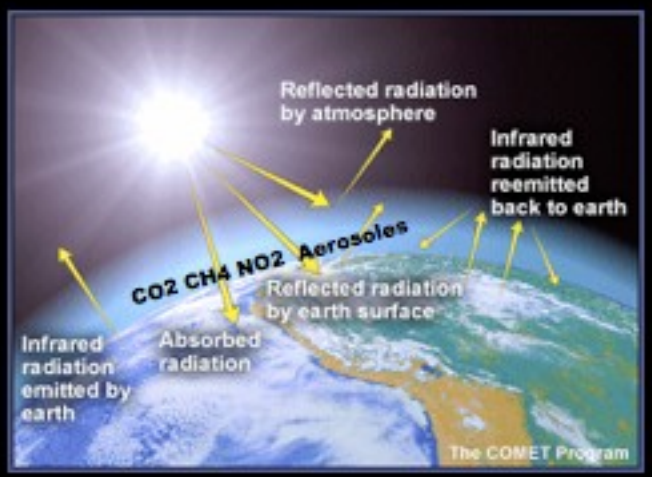
CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

- **Aerosoles primarios**
  - Los aerosoles emitidos a la atmósfera directamente desde la superficie del planeta
  - **Fuentes**: volcanes, la superficie oceánica, incendios forestales, polvo del suelo, origen biológico (polen, hongos y bacterias) y actividades humanas.
- **Aerosoles secundarios**
  - Los aerosoles secundarios se forman en la atmósfera por diversas reacciones químicas que afectan a gases, otros aerosoles, humedad, etc.
  - Entre los aerosoles secundarios más abundantes están los iones sulfato
- **Efectos del MP**
  - Muertes prematuras
  - Síntomas respiratorios severos, como cáncer pulmonar
  - Irritación de ojos y nariz
  - Agravamiento en casos de asma
  - Agravamiento en caso de enfermedades cardiovasculares
  - Su acumulación en los pulmones origina enfermedades como: Silicosis y Asbestosis

53

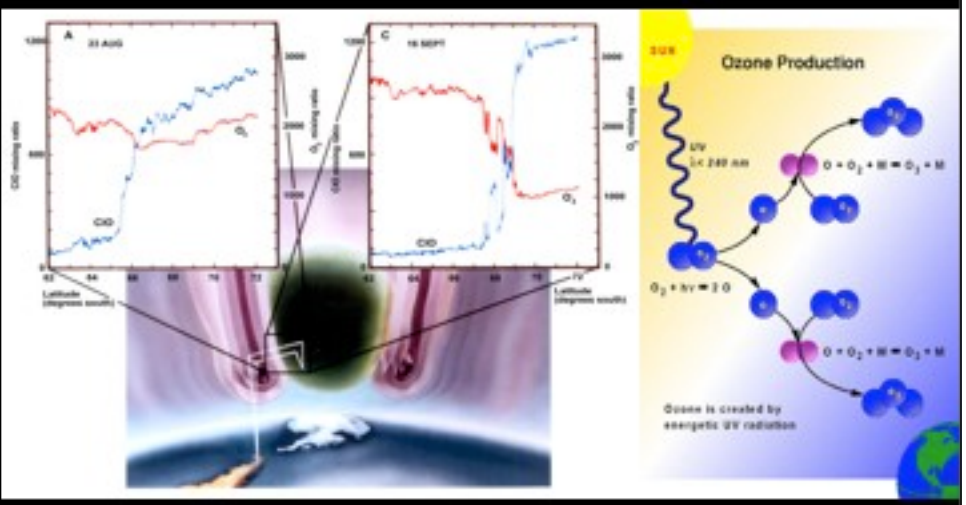
CONTAMINANTES ATMOSFERICOS





54

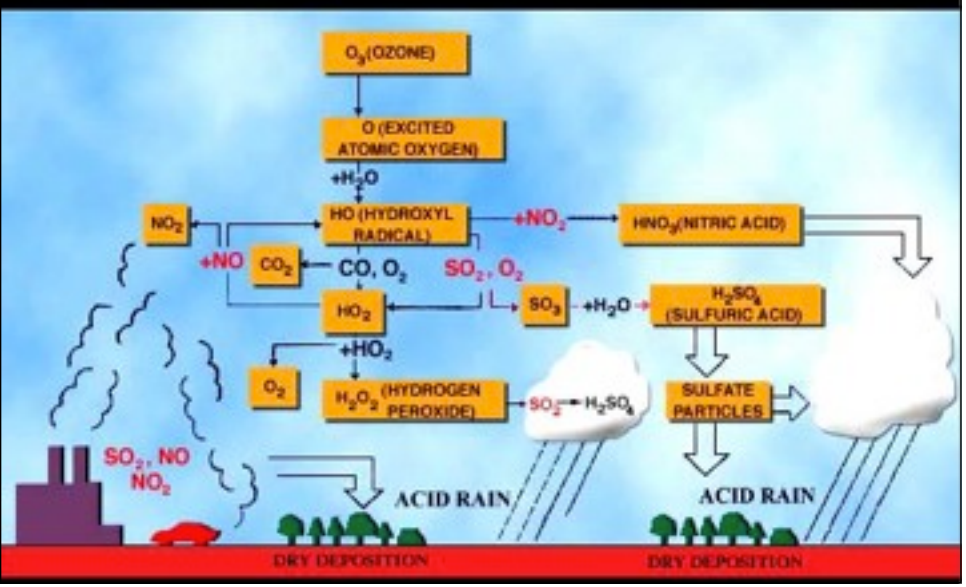
CONTAMINANTES ATMOSFERICOS



55

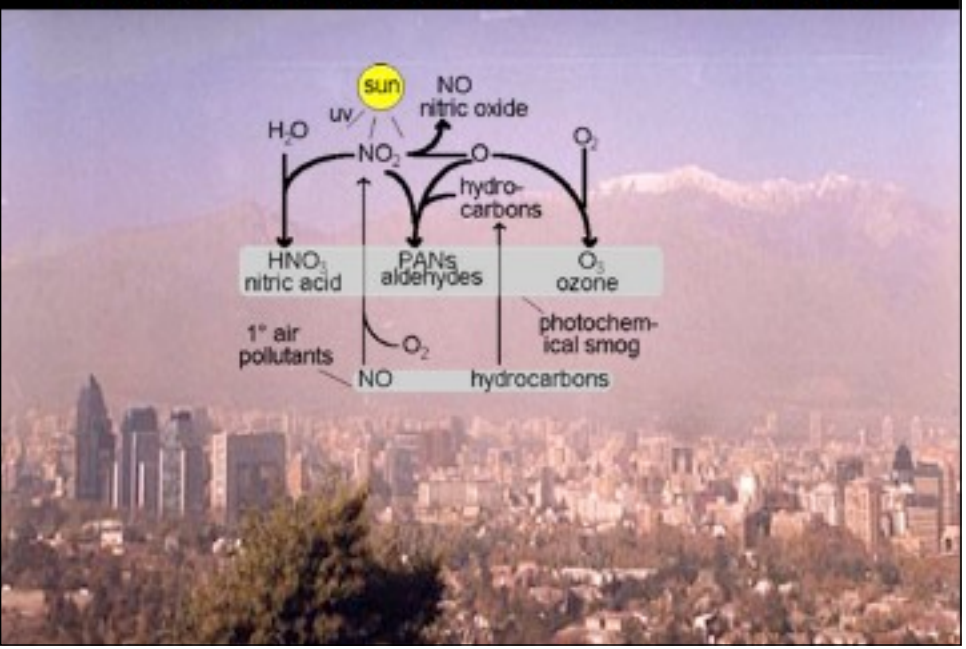
56

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

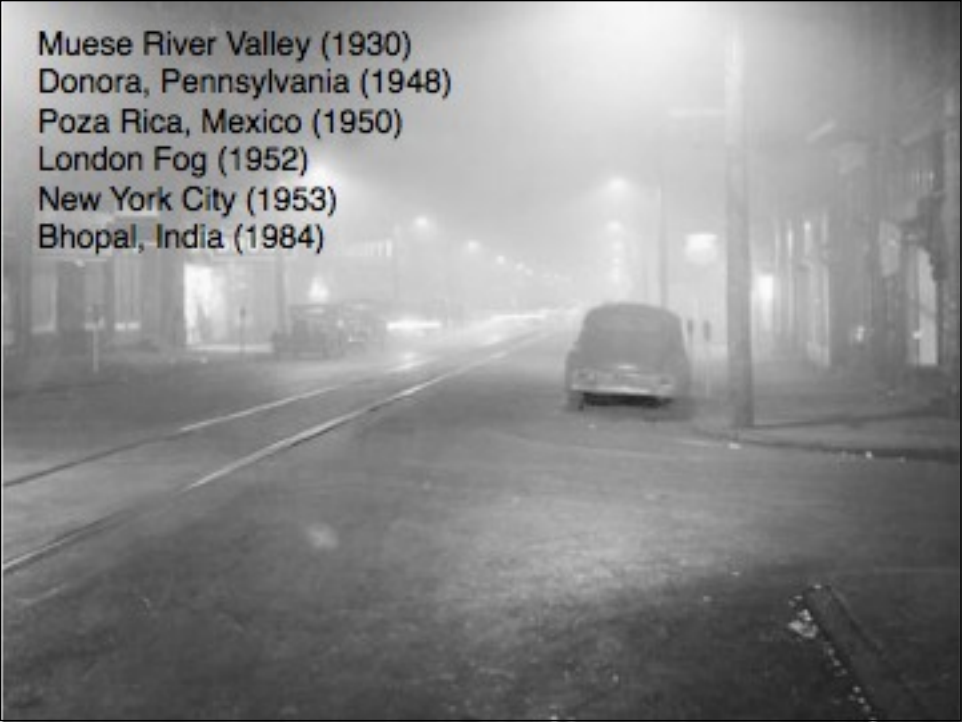


57

CONTAMINANTES ATMOSFERICOS



58


Muese River Valley (1930)
Donora, Pennsylvania (1948)
Poza Rica, Mexico (1950)
London Fog (1952)
New York City (1953)
Bhopal, India (1984)