



Química de la contaminación atmosférica

Equipo docente:
M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA

TEMA 4. PRINCIPALES PROCESOS TROPOSFÉRICOS

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos.

4.2.- Oxidación homogénea en fase gas del dióxido de azufre (SO₂).

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos volátiles (COV) en la atmósfera.

4.3.1.- Reacciones del radical •OH con compuestos orgánicos.

Reacciones •OH- alcanos.

Reacciones •OH- aldehídos.

Reacciones •OH- alquenos.

Reacciones •OH- aromáticos.

4.3.2.- Reacciones del O₃ con compuestos orgánicos.

4.3.3.- Reacciones del NO₃• con compuestos orgánicos.

Reacciones NO₃•- alcanos.

Reacciones NO₃•- alquenos.

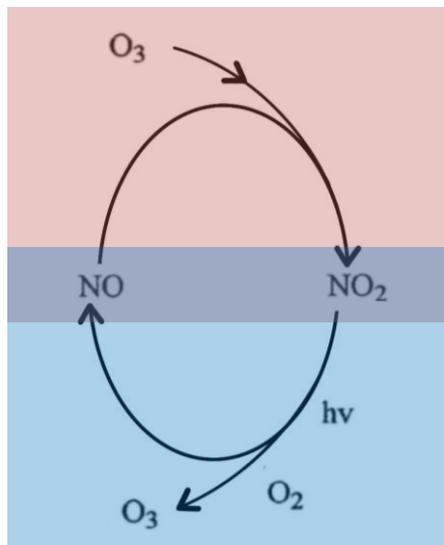
Reacciones NO₃•- aldehídos.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Tendencia general:

NO destruye O₃



En principio, cualquier reacción que produzca la **oxidación de NO a NO₂** **sin consumo de O₃**, (si no se da la reacción 3.....) puede llevar a la **producción neta de O₃**

Concretamente, los radicales peroxi: **hidroperoxilo HO₂** y **alquilperoxilo RO₂** juegan este papel



Tendencia general con radicales peroxi:

NO se oxida a NO₂ sin destruir O₃

NO₂ crea O₃

$$\uparrow [O_3] = \frac{J_b [NO_2]}{k_a [NO]} \downarrow$$

Relación de Leighton

$$[O_3] = \frac{J_b [NO_2]}{k_a [NO]}$$

NO₂ crea O₃

Imagen 1. Ciclo de formación/destrucción de ozono troposférico. Fuente: elaboración propia (Adaptado de ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, 2000, vol.34, p. 2063-2101).

En uno de los mecanismos básicos de oxidación fotoquímica intervienen los hidrocarburos, **RH**, además de los **NOx** para **producir ozono**.

Se inician por ataque de **·OH** que consumen **RH**: el **combustible de la reacción**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

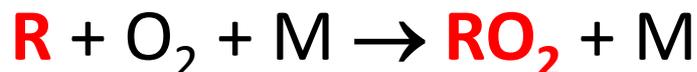
4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Producción de ozono a partir de hidrocarburos RH

Los NO_x juegan un papel importante



Radical alquilo R^\bullet



Radical alquilperoxilo RO_2^\bullet



Radical alcoxi RO^\bullet



Radical hidroperoxilo HO_2^\bullet



Interconversión HO_2^\bullet
a $^\bullet\text{OH}$ vía NO

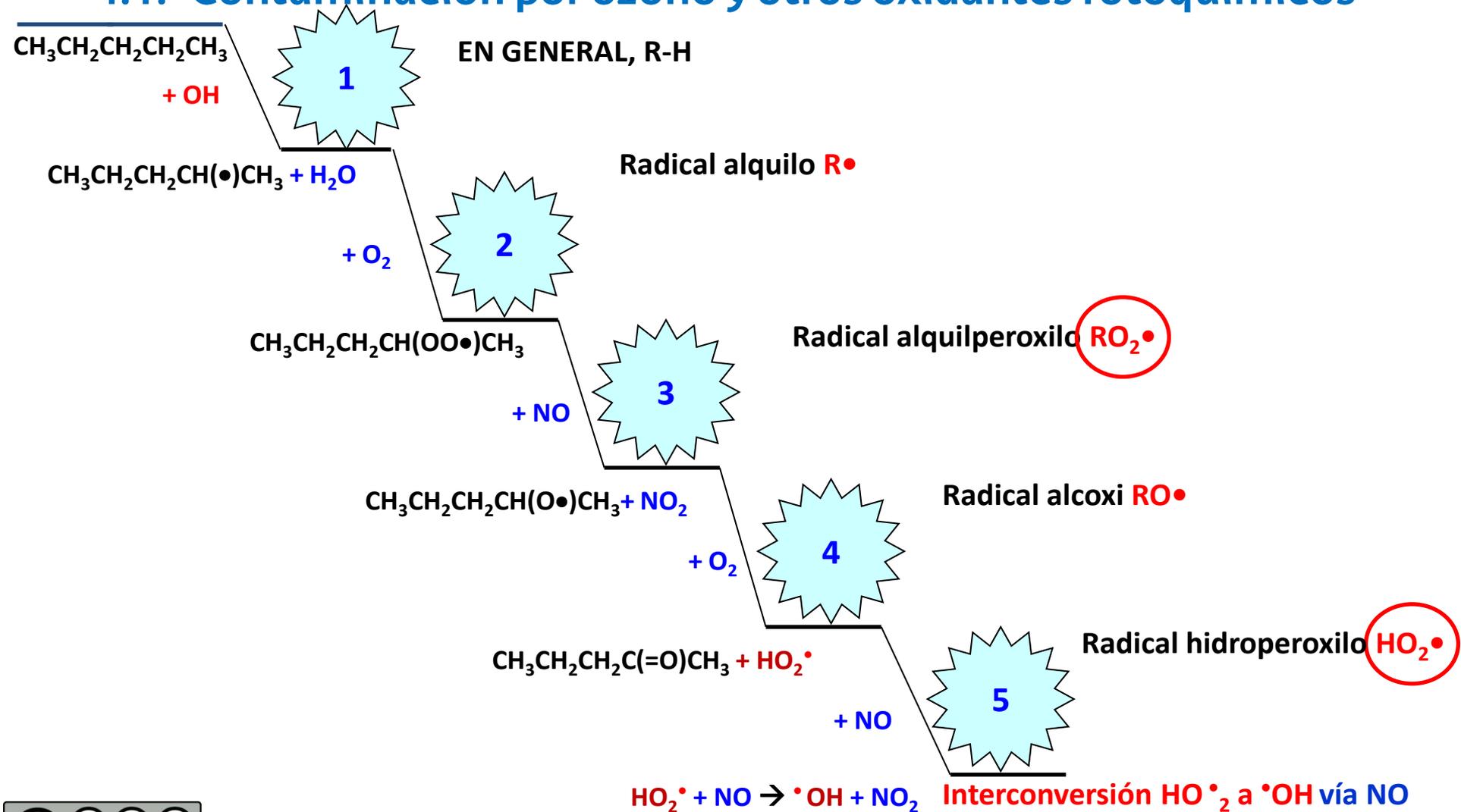


Se producen compuestos secundarios ozono O_3 y un compuesto carbonilo, mientras los HO_x (OH , HO_2) y los RO_x (RO , RO_2) se conservan.

¡ Propagación !

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

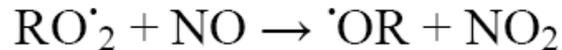
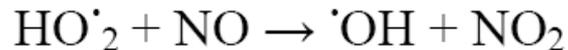


QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

La **disponibilidad de NO₂**, afecta a la tasa de **producción de ozono**, mientras que la **disponibilidad de NO** afecta a la tasa de **destrucción de ozono**.

El **equilibrio entre la producción y la destrucción de ozono** puede verse modificado si hubiera otras reacciones que aumentaran la tasa de conversión de NO a NO₂



Cualquier reacción que convierta el NO en **NO₂** **afectará a la tasa de producción de ozono, reduciendo** la cantidad de NO disponible para destruir O₃, mientras aumenta la cantidad de NO₂ disponible para crear ozono

La producción neta de O₃ resultante de esta “*fotoquímica rápida*“ viene dada por la expresión:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = (k_3 [\text{HO}_2] + \sum k_5 [\text{RO}_2]) [\text{NO}]$$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

$$[O_3] + \Psi_{ox} = \frac{J_b [NO_2]}{k_a [NO]}$$

Donde Ψ_{ox} representa la desviación observada y está relacionada con la concentración de radicales peroxilo presentes.

Cuando se observan **desviaciones significativas** del estado fotoestacionario, Ψ_{ox} tiende a mostrar variaciones diurnas consistentes con las esperadas para los radicales peroxilo generados **fotoquímicamente** \longrightarrow

La concentración de radicales peroxilo depende fuertemente de la **latitud del lugar, hora del día, época del año, cobertura de nubes, etc.**

En la baja troposfera hay más ozono que el que predice la ecuación del estado fotoestacionario:

Las reacciones (**COVs + NOx + hu**) provocan la oxidación del **NO \rightarrow NO₂** sin consumir ozono: NUMERADOR AUMENTA, DENOMINADOR DISMINUYE \rightarrow MAS OZONO!!

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Smog fotoquímico

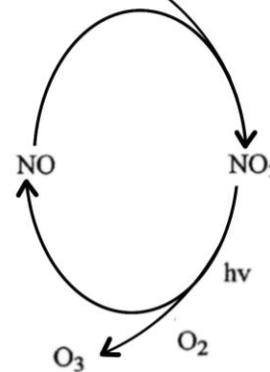
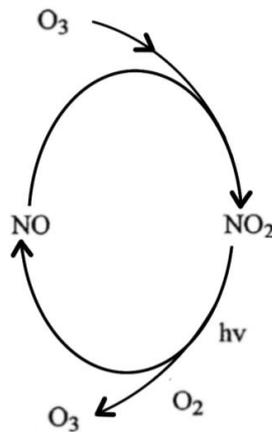
En presencia de **Compuestos Orgánicos Volátiles**, las reacciones de degradación/transformación de los **COV** en la troposfera introducen especies muy reactivas como **radicales hidroperoxilo** ($\text{HO}_2\bullet$) y **alquilperoxilo** ($\text{RO}_2\bullet$) y suponen una vía adicional de conversión de NO a NO_2

Degradación/transformación de los **COV**:

radicales hidroperoxilo ($\text{HO}_2\bullet$) y alquilperoxilo ($\text{RO}_2\bullet$)

Relación de Leighton

$$[\text{O}_3] = \frac{J_b [\text{NO}_2]}{k_a [\text{NO}]}$$



$$\uparrow [\text{O}_3] = \frac{J_b [\text{NO}_2] \uparrow}{k_a [\text{NO}] \downarrow}$$

Imagen 2. Ciclo de formación/destrucción de ozono troposférico, en ausencia de COV (izquierda) y en presencia de COV (derecha). Fuente: elaboración propia. (Adaptado de ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment, 2000, vol.34, p. 2063-2101).

Las reacciones que se inician, conducen finalmente a la formación de **ozono**, **aldehídos**, **peróxido de hidrógeno**, **nitratos de peroxiacetilo (PANs)**, **ácidos orgánicos e inorgánicos y partículas finas**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

- **COV – Compuestos Orgánicos Volátiles**

No hay una definición de COV atmosférico aceptada globalmente. En general, se trata de un grupo de sustancias químicas **constituidas fundamentalmente por carbono**, con alta presión de vapor a temperatura ambiente. Suelen presentar una cadena con un **número de carbonos inferior a doce** y contienen otros elementos como **oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno**.

OMS: **Compuestos orgánicos** con puntos de ebullición que oscilan entre 50 y 260 °C, y presión de vapor saturada superior a 133,322 Pa a temperatura ambiente de 20 °C

RD 102/2011: **Compuestos orgánicos** procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, distintos del metano (COVNM), que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar

Dentro de los COV, las especies con mayor **presencia atmosférica** son los **hidrocarburos** (HCNM), aunque también se encuentran presentes muchas **especies oxigenadas**.

- **Hidrocarburos** – sólo **HIDRÓgeno** y **CARBONO** (CH_4 , C_2H_6 , ...)
- **Oxigenados** – alcoholes, aldehídos, cetonas... (CH_3OH , CH_3CHO , CH_3COCH_3 , ...)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

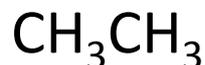
4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

COV en la atmósfera: Hidrocarburos

➤ Alcanos



metano



etano



propano



(2 isómeros)

butano



(3 isómeros)

pentano



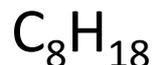
(5 isómeros)

hexano



(9 isómeros)

heptano

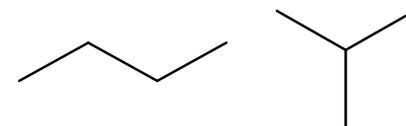


(18 isómeros)

octano

....

....

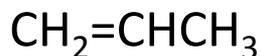
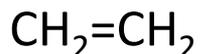


QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

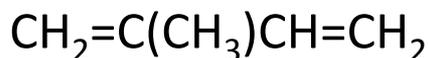
4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

COV en la atmósfera: Hidrocarburos

➤ Alquenos



...



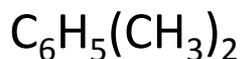
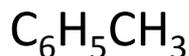
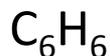
eteno (etileno)

propeno (propileno)

...

2-metil 1,3 butadieno
(isopreno)

➤ Aromáticos



(3 isómeros)

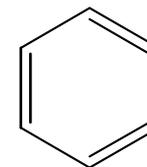
...

Benceno

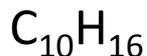
Tolueno

Xilenos

...



➤ Terpenos



α -pineno, β -pineno

...

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

COV en la atmósfera: Hidrocarburos sustituidos

- **Alcoholes, -OH**
 - metanol, CH_3OH
 - etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- **Aldehídos, -CHO**
 - formaldehído, CH_2O
 - acetaldehído, CH_3CHO
- **Cetonas, -CO-**
 - acetona, CH_3COCH_3
 - MEK, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- **Ácidos carboxílicos, -CO(OH)**
 - Fórmico, HCO(OH)
 - Acético, $\text{CH}_3\text{CO(OH)}$
- **Hidroperóxidos orgánicos, -OOH**
 - metil hidroperóxido, $\text{CH}_3(\text{OOH})$
- **Ácidos orgánicos peroxi, -CO(OOH)**
 - Ácido peroxiacético, $\text{CH}_3\text{CO(OOH)}$
- **Nitratos orgánicos, -ONO₂**
 - Metil nitrato, $\text{CH}_3(\text{ONO}_2)$
 - Etil nitrato, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$
- **Nitratos de peróxido, -OONO₂**
 - Nitrato de metilperóxido, $\text{CH}_3(\text{OONO}_2)$
- **Nitratos de peroxiacilo, -CO(OONO₂)**
 - Peroxiacetilnitrato PAN, $\text{CH}_3\text{CO(OONO}_2)$

EN GENERAL: Cuanto más sustituida (complicada) es la molécula, más débil es el enlace C-H, y mayor es el coeficiente de velocidad con OH

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

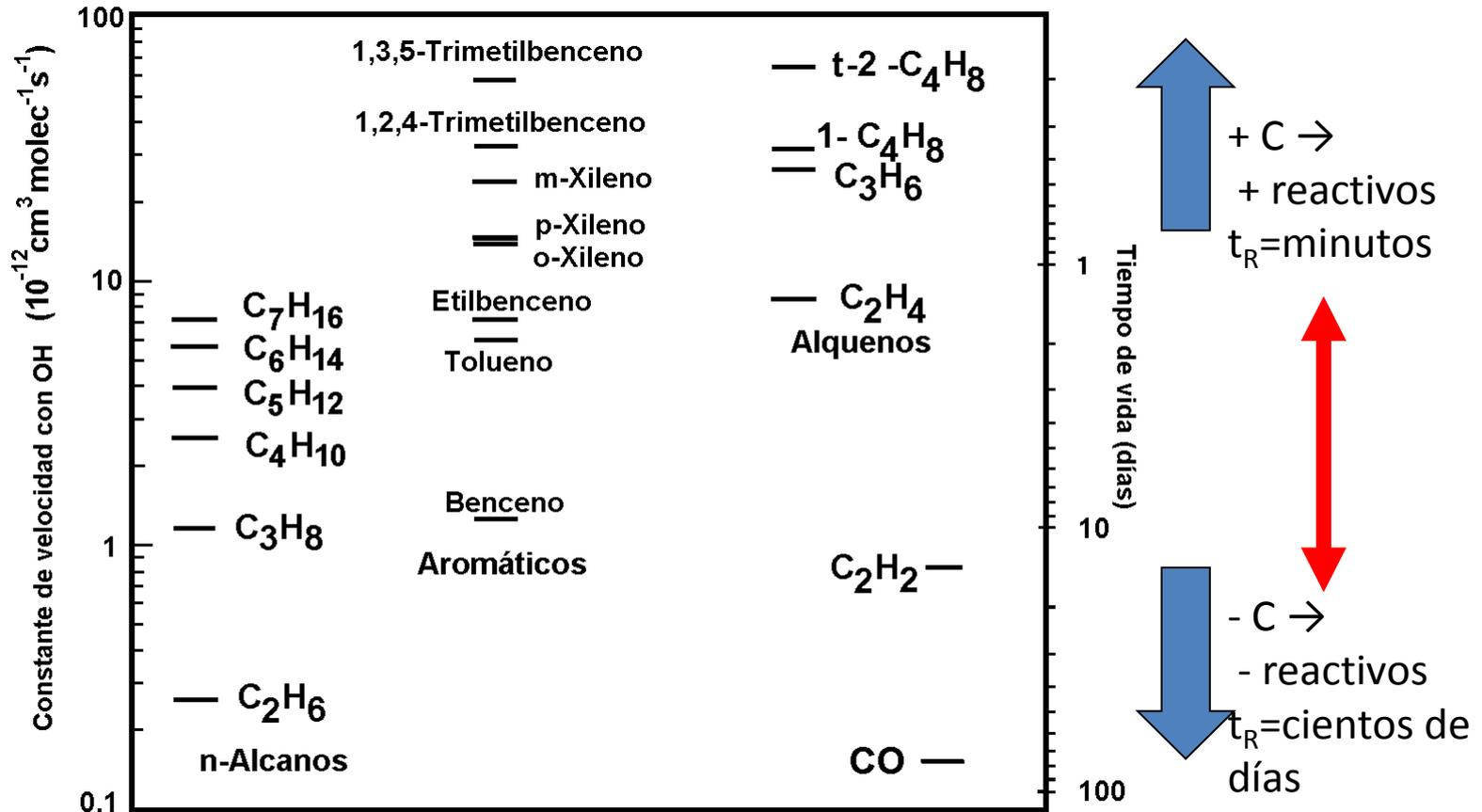


Imagen 3. Coeficientes de velocidad o cinéticas (escala de ordenadas izquierda) y tiempos de vida (escala de ordenadas derecha) troposféricos aproximados para algunos hidrocarburos. (CO como referencia)

Fuente: elaboración propia.



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Smog fotoquímico

Smog = smoke+fog

Fotoquímico= inducido por la radiación solar

Contaminación atmosférica que se produce por la mezcla de **contaminantes de origen primario (precursores)** con **otros secundarios (ozono troposférico (O_3), peroxiacetilnitratos (PAN), etc...)** que se forman por reacciones **inducidas por la radiación solar.**

PRINCIPALES PRECURSORES

óxidos de nitrógeno (NO , NO_2) y
compuestos orgánicos volátiles (COV)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Smog fotoquímico

El proceso actúa como una máquina que en presencia de **NO y NO₂** y **luz solar (hv)**, convierte el "combustible", los **COV**, en ozono troposférico (O₃), **formaldehído (HCHO)**, **peroxiacetilnitrato (PAN)**, **ácidos orgánicos e inorgánicos**, **partículas finas...**

Este tipo de contaminación se ve agravado en **zonas cálidas** y con elevada tasa de **radiación solar** → **primavera-verano** es la época más favorable para la formación de este *tipo de contaminación*.

El ozono produce síntomas especialmente graves para **asmáticos** y personas con **problemas respiratorios**.

El ozono es fitotóxico. Entra a las hojas de la planta por las **aperturas estomáticas** y produce subproductos que interfieren con la **fotosíntesis**. **Reduce** los rendimientos de muchas **cosechas importantes** como maíz, trigo soja.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Los niveles de ozono tienden a reducirse en zonas con altas concentraciones de monóxido de nitrógeno (NO), en las que el O_3 se consume rápidamente mediante la oxidación de NO a NO_2 . Esto explica por qué **los niveles de O_3 en el centro de las grandes ciudades, en zonas urbanas de tráfico, suelen ser bajos o moderados, siendo más elevados en áreas rurales circundantes.**

El relativamente largo tiempo de residencia en la atmosfera del O_3 y de algunos de sus precursores, facilita su transporte a diferentes escalas. Las áreas suburbanas o rurales reciben el O_3 que se va generando durante el **transporte de masas de aire contaminadas**, que llegan “envejecidas” a estos entornos poco contaminados, en los que **no existe NO local que lo pueda consumir**. Por lo tanto, algunas áreas rurales y también pequeñas ciudades que se encuentran en el camino de masas de aire contaminadas, **registran niveles más altos de ozono que núcleos urbanos vecinos de mayor tamaño**. En las grandes ciudades, parte del ozono transportado desde el exterior se elimina por reacción con el NO emitido de forma local.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos.

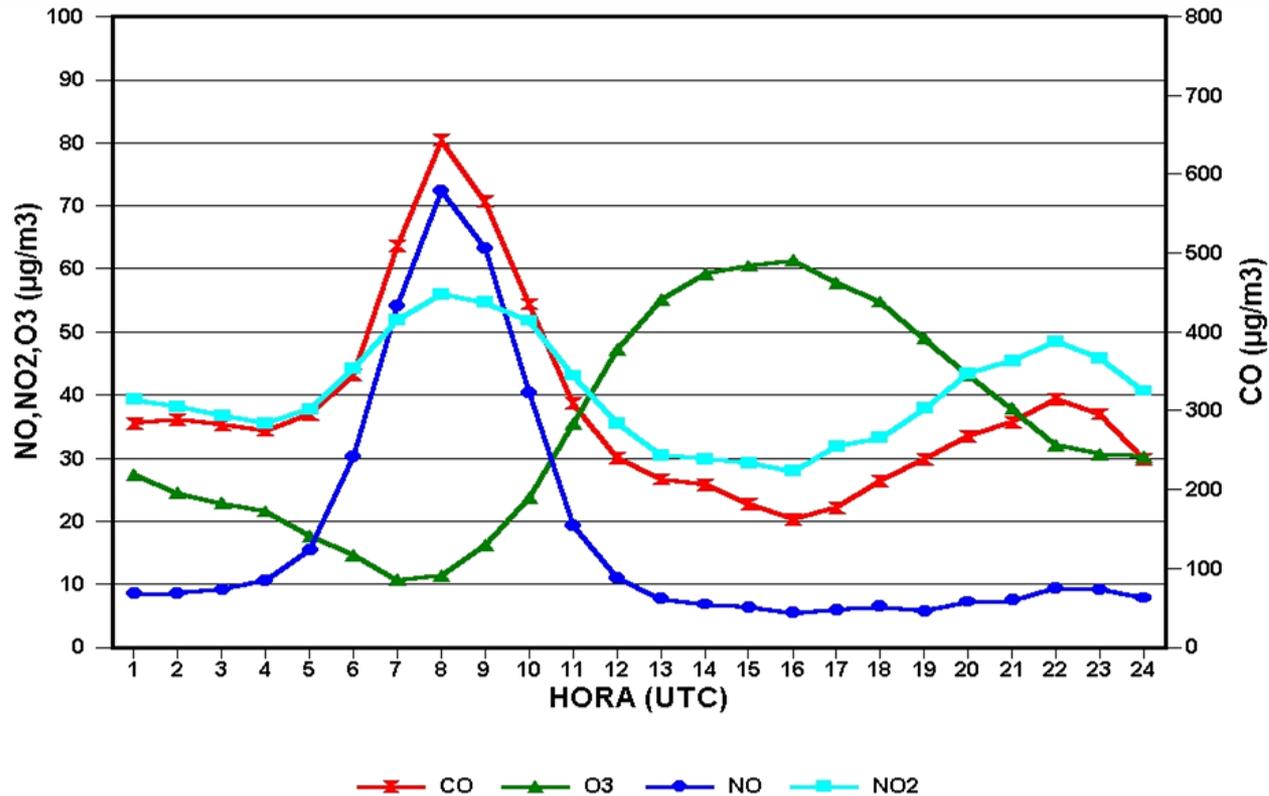


Imagen 4. Evolución del “día promedio” (promedio por horas del día) de las concentraciones de CO, O₃, NO y NO₂, en el area urbana de Bilbao. Fuente: elaboración propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

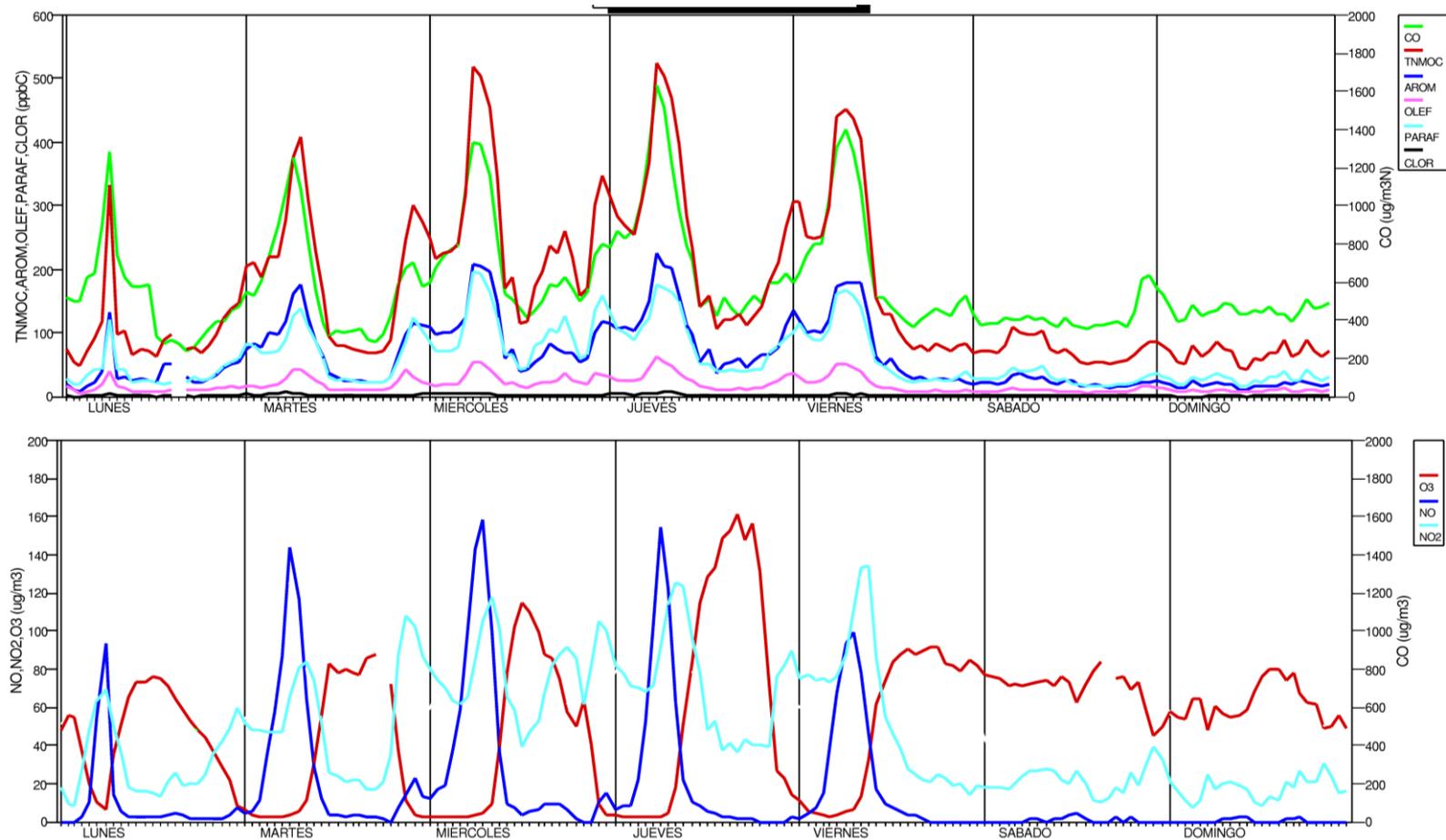


Imagen 5. Evolución horaria de las concentraciones de CO, TNMOC, AROM, OLEF, PARAF, CLOR (arriba) y O₃, NO y NO₂ (abajo) en el area urbana de Bilbao. Fuente: elaboración propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

De lunes a jueves, **aumento progresivo de las concentraciones máximas diurnas de ozono**, con valores máximos observados en torno a 120-160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Es la típica situación de **recirculación de contaminantes que se han generado localmente**, dentro de la propia zona de estudio.

A partir del viernes se rompe este episodio, se observa el paso de un frente. Además se produce **durante el fin de semana**, por lo que hay **menor consumo local de ozono** al disminuir las emisiones de NO-NO₂-COV

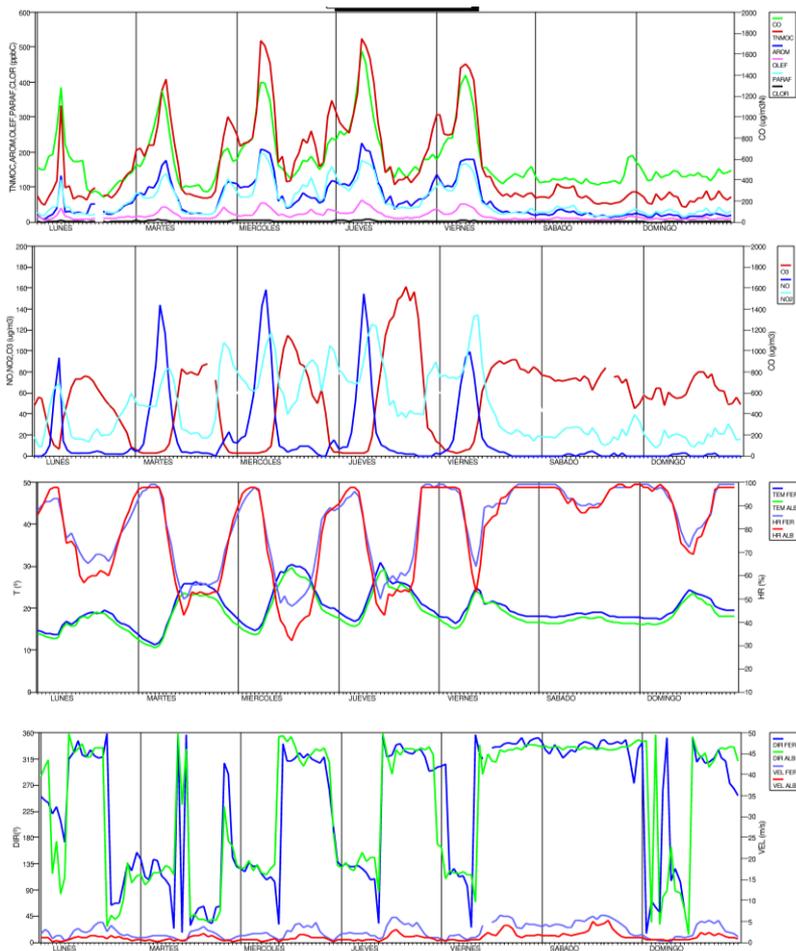


Imagen 6. Evolución horaria de las concentraciones de CO, TNMOC, AROM, OLEF, PARAF, CLOR (arriba) y O₃, NO y NO₂ (medio-arriba), TEMP y HR (medio-abajo) y DIR y VEL (abajo) en el area urbana de Bilbao. Fuente: elaboración propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

En general, las **emisiones de NO_x** en un **área** determinan la **cantidad total de ozono que se forma a medida que la masa de aire contaminado reacciona mientras se mueve viento abajo.**

Las **emisiones de COV** por su parte controlan la **velocidad de crecimiento de ozono.**

El cociente COV/ NO_x durante las primeras horas de la mañana se ha venido considerando como un parámetro interesante para el diagnóstico de episodios de smog fotoquímico

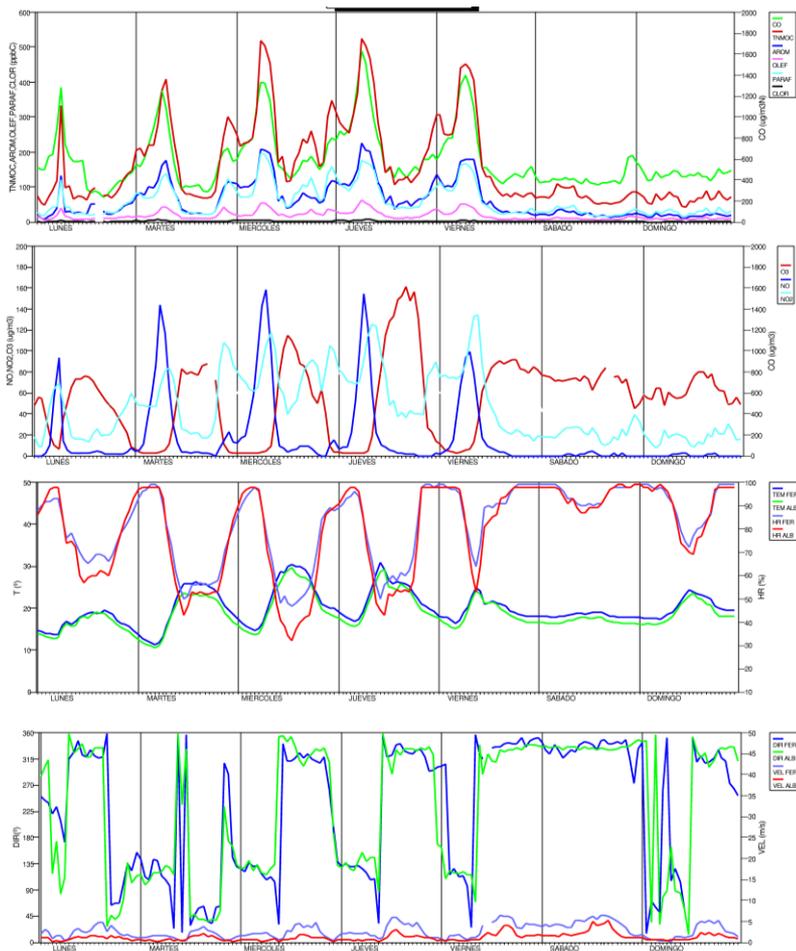


Imagen 6. Evolución horaria de las concentraciones de CO, TNMOC, AROM, OLEF, PARAF, CLOR (arriba) y O₃, NO y NO₂ (medio-arriba), TEMP y HR (medio-abajo) y DIR y VEL (abajo) en el area urbana de Bilbao. Fuente: elaboración propia

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Un aspecto clave para reducir la formación-acumulación de ozono troposférico es limitar las emisiones de NO_x y COV, aunque la **relación no es lineal**

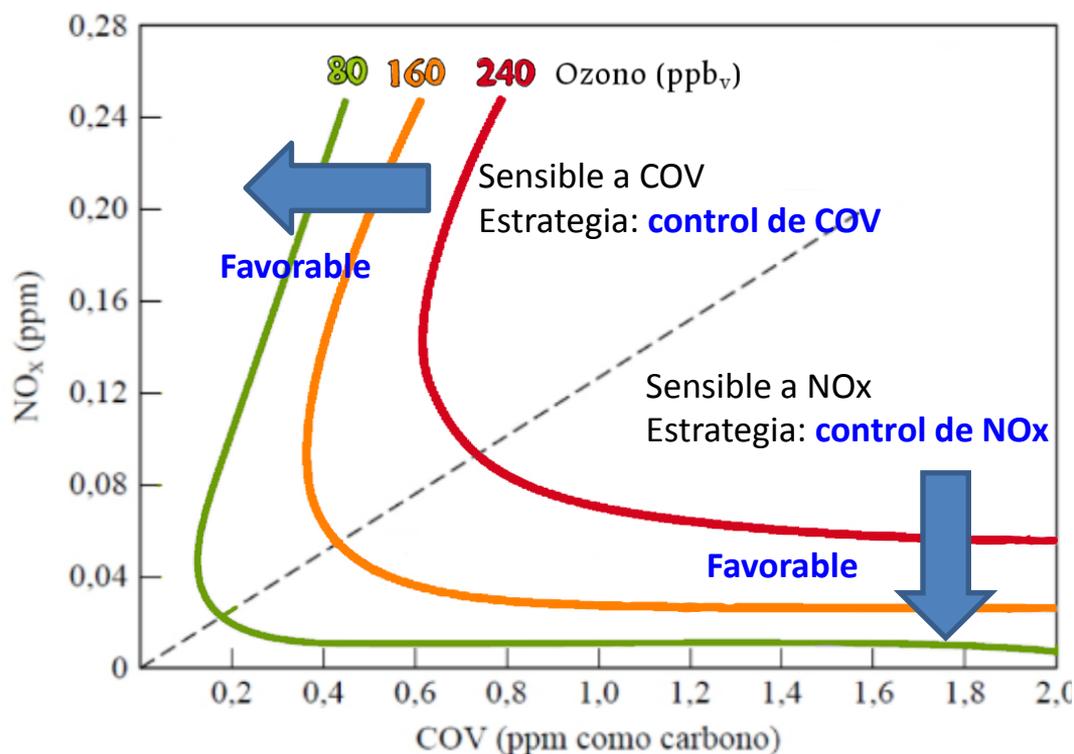


Imagen 7. Isopletas de concentración de ozono: misma concentración de ozono a partir de diferentes combinaciones de COV y NO_x. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de BAIRD, C., CANN, M. Química Ambiental. 2ª ed. Barcelona: Reverté, 2014).

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Con **bajas concentraciones de NOx** “sensible a NOx”

la formación de ozono está limitada por la **disponibilidad de NOx** más que por los COV .

Un descenso en las emisiones de NOx, suponen menor concentración de ozono, mientras que los cambios en las emisiones de COV prácticamente no afectan a la formación de ozono

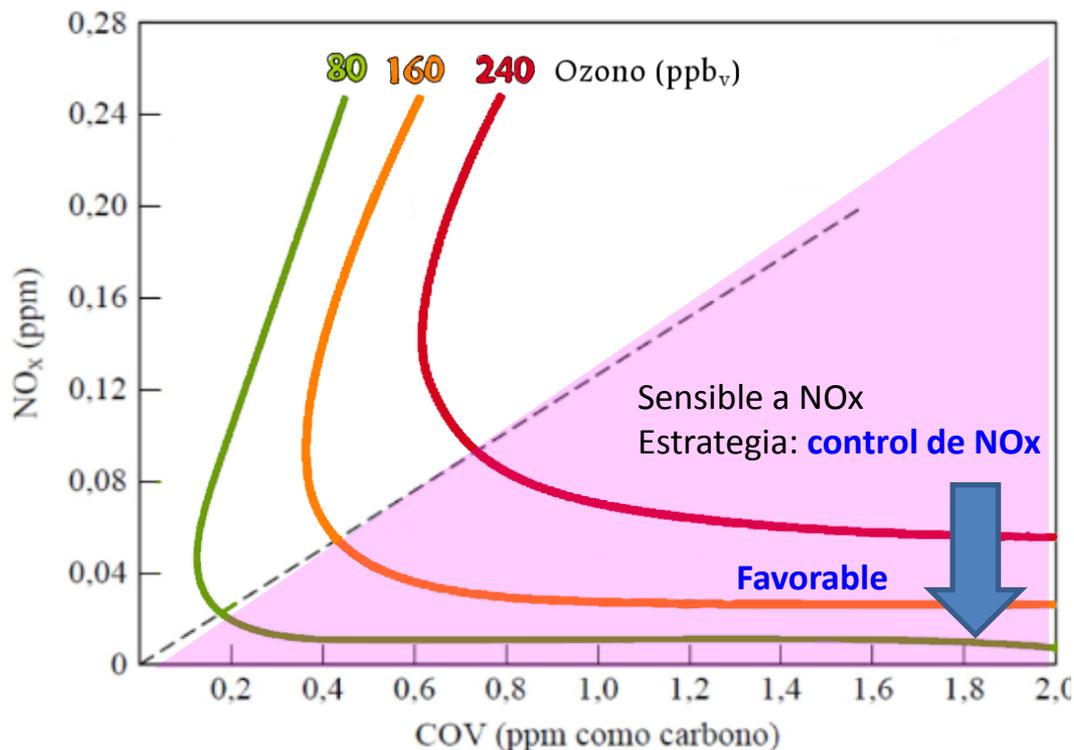


Imagen 7. Isopletas de concentración de ozono: misma concentración de ozono a partir de diferentes combinaciones de COV y NOx. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de BAIRD, C., CANN, M. Química Ambiental. 2ª ed. Barcelona: Reverté, 2014).

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Con **bajas concentraciones de NOx** “sensible a NOx”

La formación de ozono está limitada por la disponibilidad de NOx
 → Al **bajar las emisiones de NOx** durante el periodo COVID, **bajó el ozono**

Con **bajas concentraciones de NOx** la manera más eficaz de reducir la concentración de ozono es **reducir aún más las emisiones de NOx.**

Evolución de O₃ y NO en Vitoria/Gasteiz, por día de la semana, durante el periodo 16 marzo al 21 de junio de 2020 y las 14 semanas equivalentes COVID 2012-2019

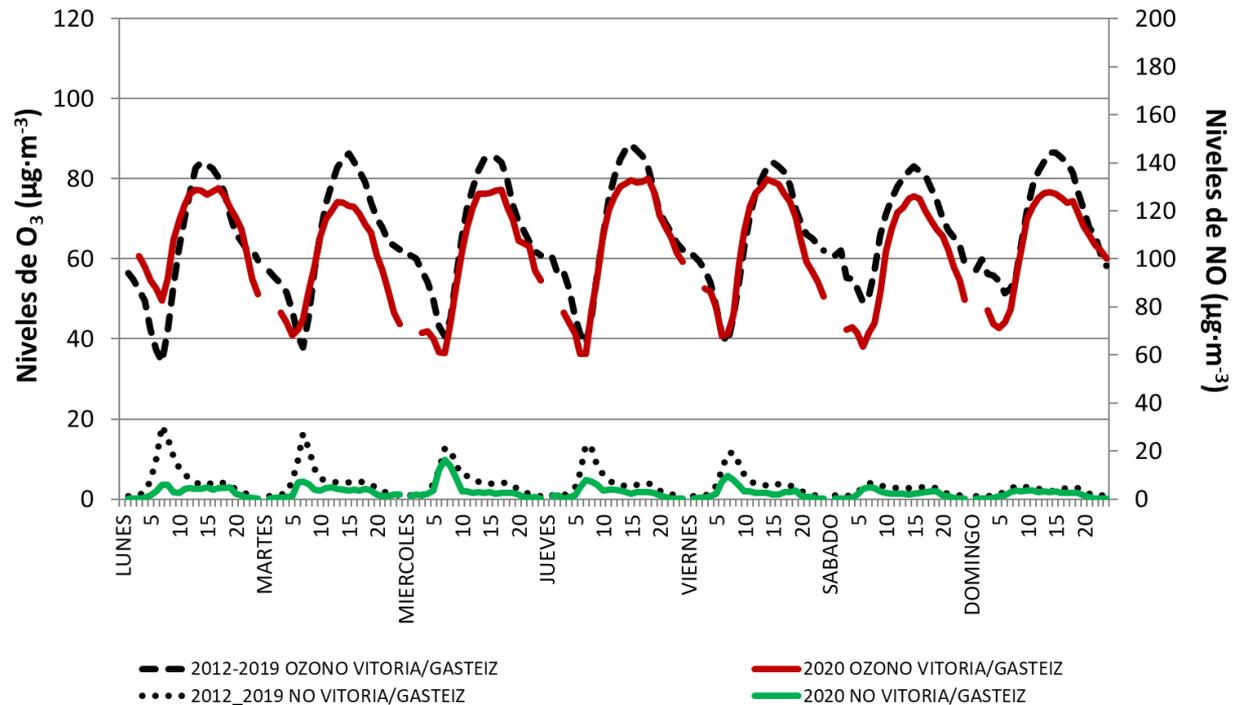


Imagen 8. Evolución de O₃ y NO en una zona limitada por NOx, por día de la semana, durante el periodo COVID 2020 y su equivalente promedio de los 8 años anteriores.

Fuente: elaboración propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Con **altas concentraciones de NO_x** “saturado en NO_x” pero limitados los COV “sensible a COV”, la formación de ozono es lenta y poco eficaz. Las altas [NO_x] inhiben la producción de ozono al incrementar la velocidades de reacciones de terminación → bajan las [radicales] → se inhibe la oxidación de COV, y por ello, la producción de ozono.

Un descenso en las emisiones de COV sería **favorable**, yendo a menores concentraciones de ozono, pero un descenso en las emisiones de NO_x, incluso suponen mayores concentraciones de ozono.

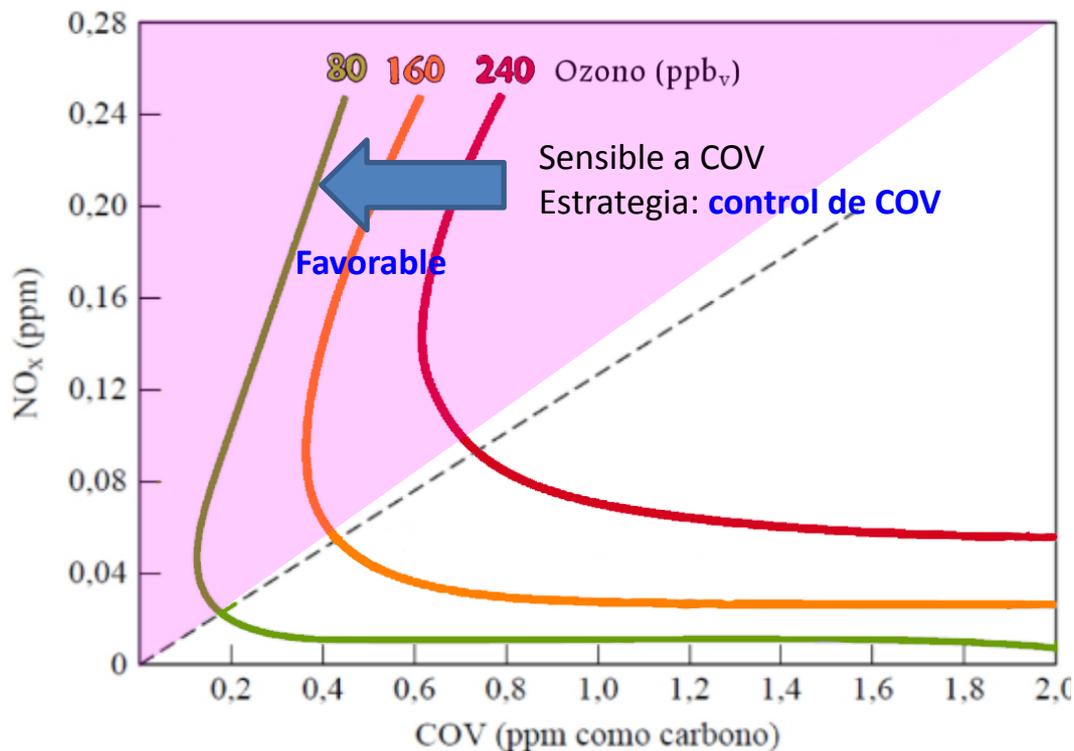


Imagen 7. Isopletas de concentración de ozono: misma concentración de ozono a partir de diferentes combinaciones de COV y NO_x. Fuente: elaboración propia. (Adaptado de BAIRD, C., CANN, M. Química Ambiental. 2ª ed. Barcelona: Reverté, 2014).

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.1.- Contaminación por ozono y otros oxidantes fotoquímicos

Con **altas concentraciones de NOx** “saturado en NOx”

Al **bajar las emisiones de NOx** durante el periodo COVID, **subió el ozono.**

Con saturación en NOx pero “sensible a COV”, la manera más eficaz de reducir la concentración de ozono es **reducir aún más las emisiones de COV.** porque si se reducen las emisiones de NOx provocan el incremento de la concentración de ozono, en lugar de provocar su disminución.

Evolución de O₃ y NO en Bilbao, por día de la semana, durante el periodo 16 marzo al 21 de junio de 2020 y las 14 semanas equivalentes COVID 2012-2019

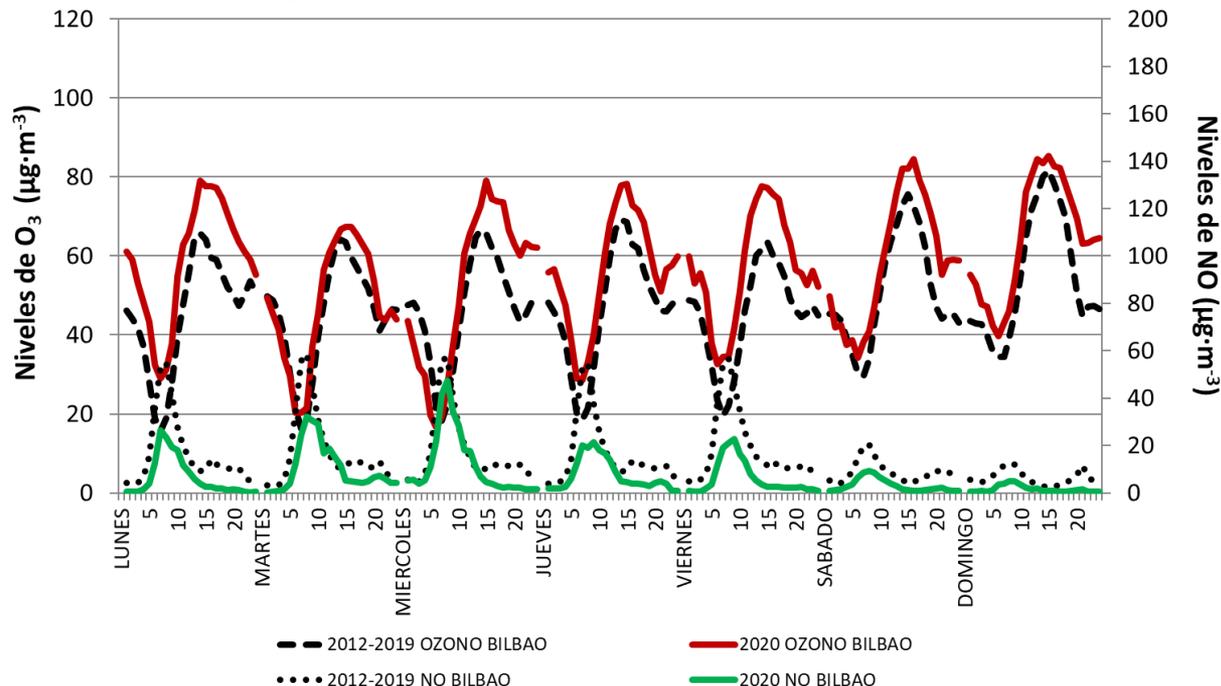
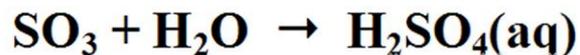
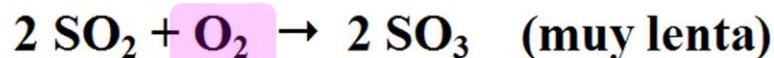


Imagen 9. Evolución de O₃ y NO en Bilbao, por día de la semana, durante el periodo COVID 2020 y su equivalente promedio de los 8 años anteriores. Fuente: elaboración propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.2.- Oxidación homogénea en fase gas del dióxido de azufre

OXIDACION HOMOGENEA EN FASE GAS DEL SO₂



La importancia de cada reactivo **X** puede ser estimada a partir de su concentración $[\text{X}]$, y de su constante de velocidad con SO_2 (k_x), calculando:

$$-\text{d}[\text{SO}_2]/\text{dt} = k_x [\text{X}] [\text{SO}_2]$$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.2.- Oxidación homogénea en fase gas del dióxido de azufre

La **oxidación de SO_2 por O_3 en fase gaseosa es demasiado lenta** para ser apreciable, pero es una vía significativa de oxidación en las gotas de agua atmosféricas (lo veremos en el tema 5).

Una parte del SO_2 se oxida en reacciones en fase gas en la troposfera.



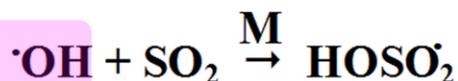
La mayoría del SO_2 se convierte en ácido sulfúrico en reacciones heterogéneas en fase acuosa. La velocidad de **oxidación en fase acuosa es rápida**, una vez que tanto el SO_2 como sus oxidantes se disuelven en pequeñas gotas de agua en suspensión que están presentes en las nubes, la niebla, etc.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

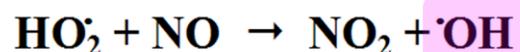
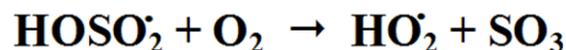
4.2.- Oxidación homogénea en fase gas del dióxido de azufre

Posibilidades potenciales de oxidación (en fase gas) del SO₂: $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$,
 $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$.

La más importante:



Mecanismo:



Si $[\cdot\text{OH}] = 1.7 \cdot 10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$,

velocidad de oxidación de SO₂ en fase gas por el OH $\approx 0.7 \text{ \%/hora}$ (16.4% en un período de 24 horas).

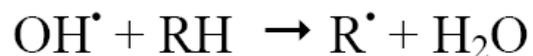
En invierno sería bastante menor dadas las menores concentraciones de OH.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

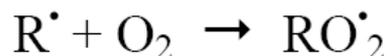
4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones $\cdot\text{OH}$ -alcano: principal vía de eliminación de los alcanos atmosféricos



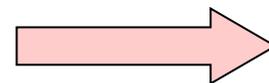
Abstracción de hidrogeno para formar $\text{R}\cdot$



con el O_2 atmosférico originan $\text{RO}_2\cdot$

Los radicales alquilperoxilo $\text{RO}_2\cdot$ son especies muy reactivas:

reaccionan principalmente con NO , pero también con NO_2 , $\text{HO}_2\cdot$ y otros radicales peroxilo $\text{RO}_2\cdot$.



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL `OH CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones `OH-alcano:

Reacciones radicales alquilperoxilo RO_2^{\cdot} con..... otros radicales peroxilo RO_2^{\cdot} y HO_2^{\cdot}

En ambientes no contaminados RO_2^{\cdot} reacciona con otros RO_2^{\cdot} y se descomponen en procesos bimoleculares y/o RO_2^{\cdot} reacciona con HO_2^{\cdot}

Reacciones radicales alquilperoxilo RO_2^{\cdot} con..... NO_2

Con NO_2 : Alquilperoxinitratos: Gran tendencia a descomponerse térmicamente.
Proceso de poca relevancia en la troposfera.

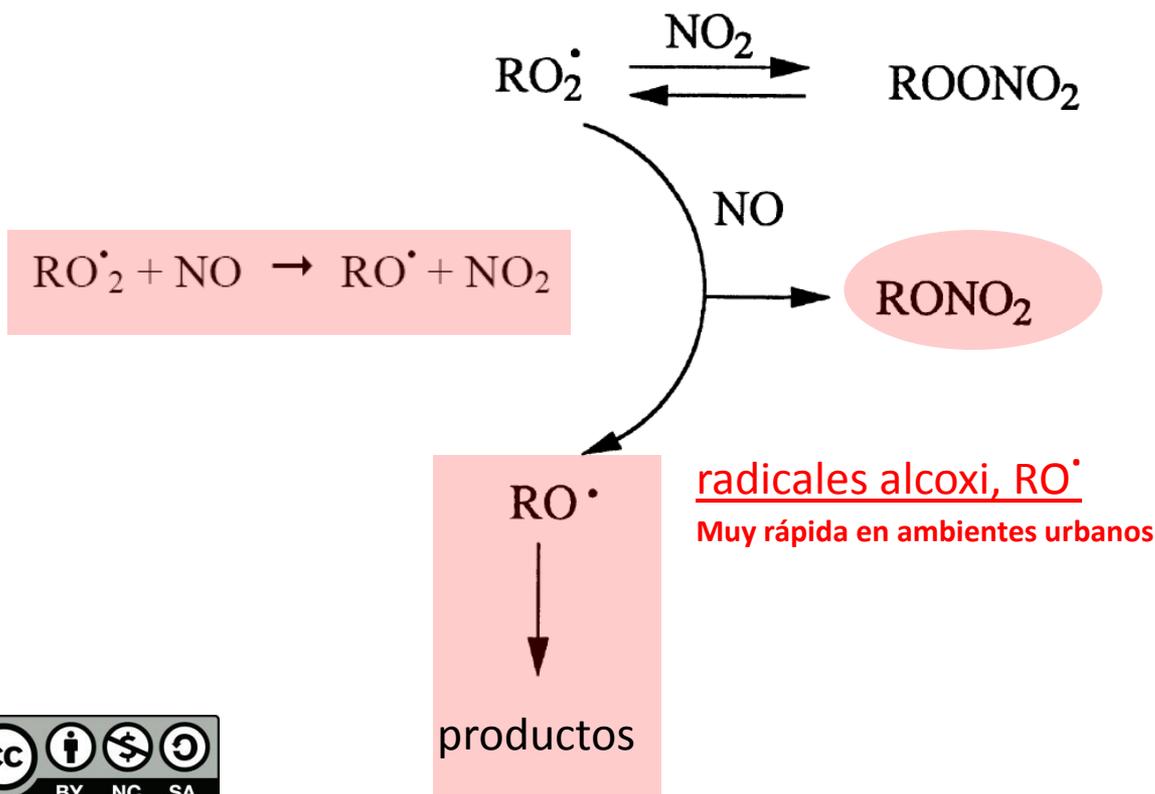
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL `OH CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones `OH-alcano:

Reacciones radicales alquilperoxilo RO_2^{\cdot} con..... **NO**



Alquilnitratos: Nitratos orgánicos

Para los RO_2^{\cdot} de cadena más larga, la formación de $RONO_2$ **aumenta con el nº de átomos de C.**

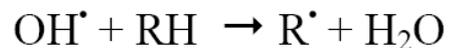
Pueden residir en la atmósfera durante días: **almacenes temporales de RO_2^{\cdot} y NO**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

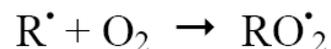
4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL `OH CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones `OH-alcano: principal vía de eliminación de los alcanos atmosféricos



Abstracción de hidrogeno para formar R[·]



con el O₂ atmosférico originan RO₂[·]

Los radicales alquilperoxilo RO₂[·] son especies muy reactivas

En la mayor parte de la troposfera, donde el NO se encuentra en concentraciones suficientes, los radicales alquilperoxilo RO₂[·]:

- ✓ Oxidan el NO a NO₂ transformándose en radicales alcoxi, RO[·]
- ✓ o se adicionan al NO para formar nitratos orgánicos, RONO₂.



Cuando la concentración de NO es baja, la reacción de los alquilperoxilos RO₂[·] con radicales HO₂[·] es importante: ROOH (hidroperóxidos orgánicos)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

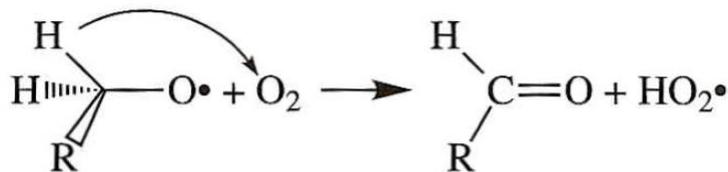
4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

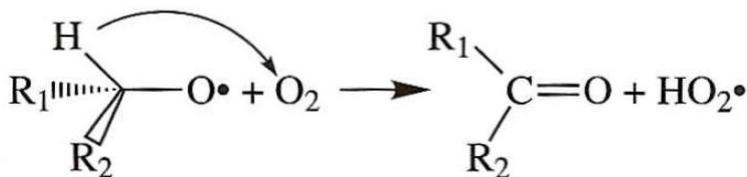
Reacciones $\cdot\text{OH}$ -alcano:

Los radicales alcoxi $\text{RO}\cdot$

La reacción primaria de los $\text{RO}\cdot$ en la troposfera es con el O_2 . La reacción es una simple **abstracción de H** que conduce a :



✓ un **aldehído** estable, $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
 en el caso de los **$\text{RO}\cdot$ primarios**



✓ o a una **cetona** estable $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}$,
 en el caso de los **$\text{RO}\cdot$ secundarios**

Es una reacción de terminación de cadena en lo referente al compuesto carbonado.

En todo caso, **se forma el $\text{HO}_2\cdot$, y por tanto se regenerarán los radicales $\cdot\text{OH}$.**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

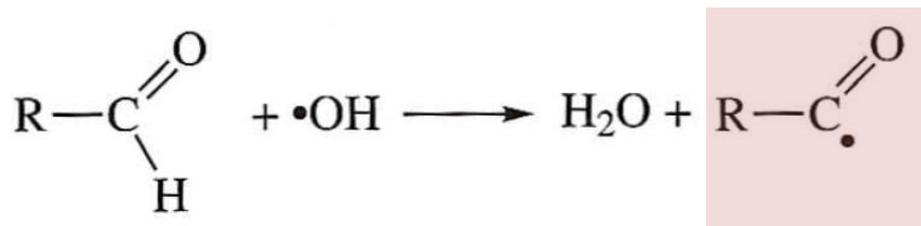
Reacciones $\cdot\text{OH}$ -aldehído:

Los aldehídos se consumen en la atmósfera tanto por **fotólisis** como por **ataque de $\cdot\text{OH}$** . **La fotólisis** conduce a la formación de **radicales acilo $\text{RCO}\cdot$** , aunque no es la única vía:

Fotólisis de diversos compuestos carbonilo

Compuesto oxigenado	Canal 1	Canal 2	Canal 3	Canal 4
Formaldehído	$\text{H} + \text{HCO}^{\text{b}}$	$\text{H}_2 + \text{CO}$		
Acetaldehído	$\text{CH}_4 + \text{CO}$	$\text{CH}_3 + \text{HCO}^{\text{b}}$	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	
Propionaldehído	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO}^{\text{b}}$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCHO}$	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CHO}$

El ataque por $\cdot\text{OH}$ es una **abstracción de H** que conduce a la formación de **radicales acilo $\text{RCO}\cdot$** :



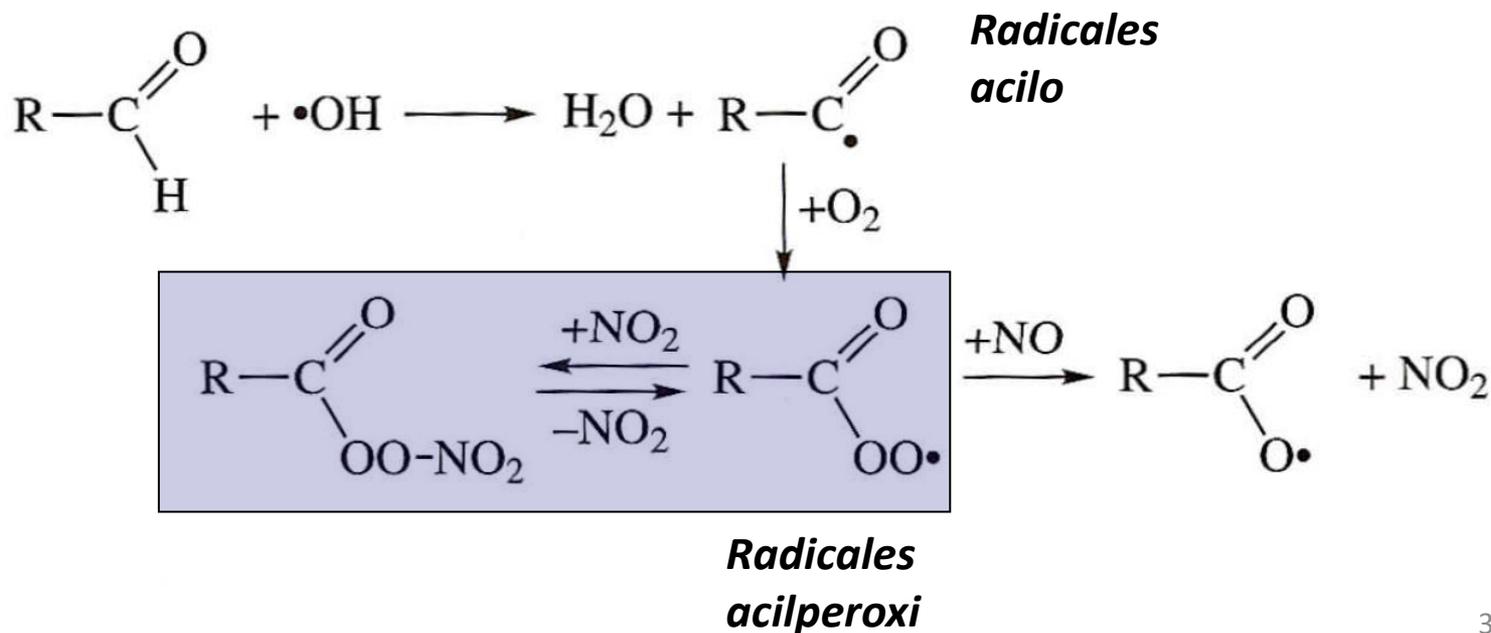
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL `OH CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones `OH-aldehído:

Los **radicales acilo** $RCO\cdot$, seguirán secuencias análogas a las que siguen los radicales producidos en el caso de los hidrocarburos: **reaccionan con O_2** formando radicales **acilperoxi**, que podrán seguir el camino similar a los radicales peroxilo, $RO_2\cdot$



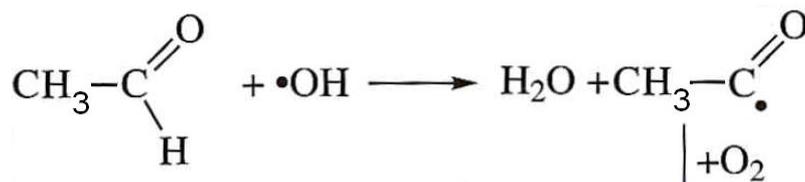
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

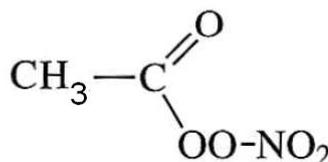
Reacciones $\cdot\text{OH}$ -aldehído:

La oxidación del **acetaldehído** da lugar a **radicales aceto**, que se oxidan a **radicales acetilperoxi**. Se puede formar **PAN**, pero como el proceso de formación del PAN es reversible, porque es **inestable térmicamente**, se puede descomponer en sus reactivos y continuar como los radicales peroxi, oxidando **NO a NO_2**



Relación $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ es alta
Temperatura baja

PAN



Relación $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ es baja,
Temperatura alta



QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL `OH CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones `OH-aldehído:

La oxidación del **acetaldehído** da lugar a **radicales acetilo**, que se oxidan a **radicales acetilperoxi**. Se puede formar **PAN**, pero como el proceso de formación del PAN es reversible, porque es **inestable térmicamente**, se puede descomponer en sus reactivos y continuar como los radicales peroxi, oxidando **NO a NO₂**....

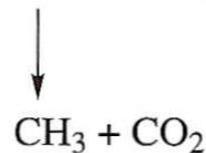
Relación [NO₂]/[NO] es baja,

o sea **[NO] alta**

Temperatura alta



Radical
acetilperoxi



Secuencia radicales alquilo

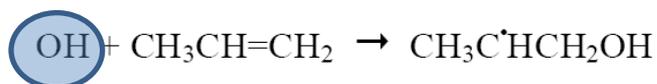
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

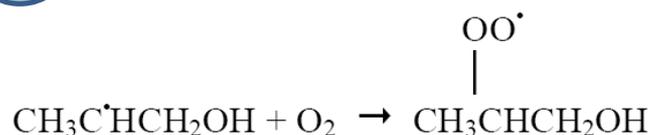
4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones $\cdot\text{OH}$ -alqueno

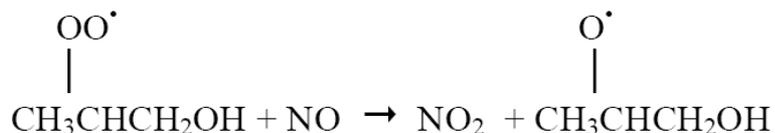
Los alquenos reaccionan de manera extraordinariamente rápida con los radicales $\cdot\text{OH}$, fundamentalmente por reacciones de **adición al doble enlace** con formación de radicales.



adición del $\cdot\text{OH}$ al doble enlace



formación del **radical peroxilo**



el radical peroxilo oxida ***NO* a *NO*₂** y forma **radicales alcoxi**.

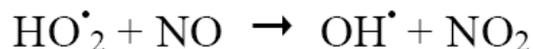
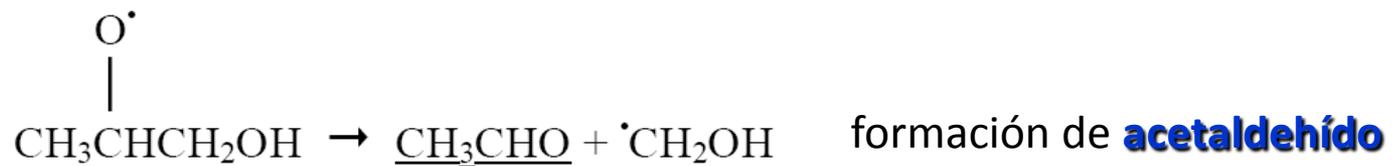
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones $\cdot\text{OH}$ -alqueno

La descomposición del radical alcoxi, para dar radicales más cortos y CH_3CHO y las reacciones subsecuentes conducen a la formación de HCHO en el caso del propeno, que han podido ser medidos en atmósferas contaminadas.



Por ejemplo, en el caso del eteno, se forman dos moléculas de **formaldehído**, y en el caso de 1-buteno se forma **propanal + formaldehído**.

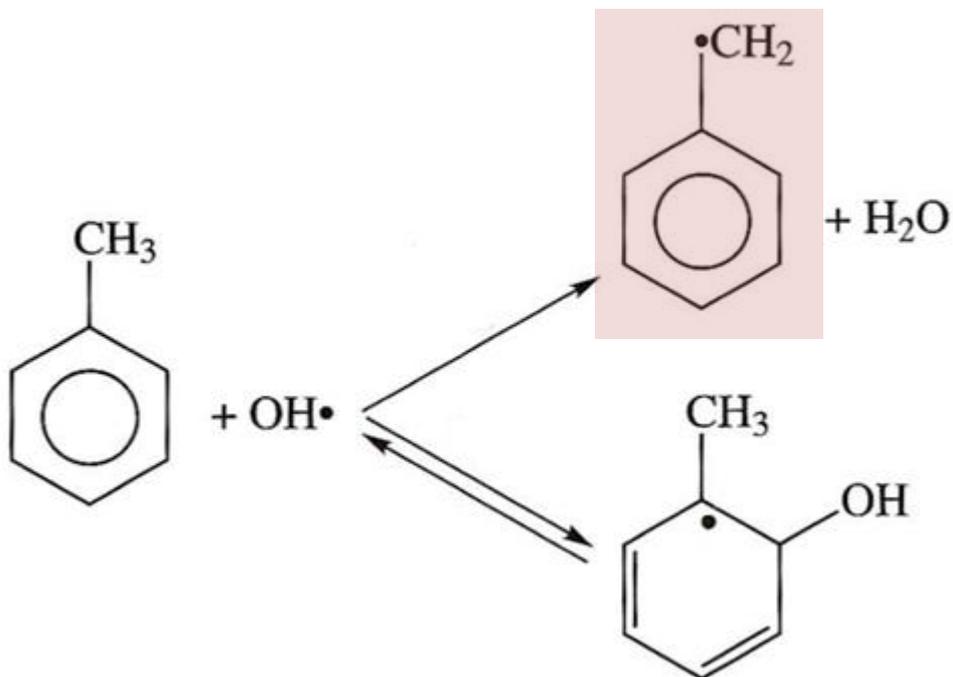
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.1.- REACCIONES DEL RADICAL $\cdot\text{OH}$ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones $\cdot\text{OH}$ -aromáticos:

Existen dos vías fundamentales de reacción: la abstracción de átomos de H de grupos metilo sustituidos o la adición del $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático.



Abstracción de átomos de H ,

Radical bencilo. En condiciones atmosféricas, el radical bencilo también puede formar benzaldehído y nitrato de bencilo por reacciones analogas a las mostradas para el radical alquilo.

Adición del $\cdot\text{OH}$ al anillo aromático.

En el caso del tolueno, un constituyente orgánico importante en atmosferas urbanas, un 80% de las veces en la posición orto.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.2.- REACCIONES DE OZONO O₃ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

En condiciones atmosféricas el ozono reacciona lentamente con los hidrocarburos saturados y con los aromáticos. La oxidación de **alquenos por el ozono** es uno de los pocos procesos de oxidación atmosférica de cierta importancia que **no es iniciada por radicales**.

En atmosferas contaminadas, las concentraciones de O₃ pueden superar en *seis ordenes de magnitud* o más, a las de los radicales [•]OH:

Por ejemplo, **por la tarde, durante episodios de contaminación**, la concentración de O₃ puede ser del orden de 200 ppb $\sim 5 \cdot 10^{12}$ molec·cm⁻³ frente a unos $1-5 \cdot 10^6$ radicales cm⁻³ de los [•]OH.

Una parte importante de las reacciones de los alquenos tienen lugar con el O₃

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

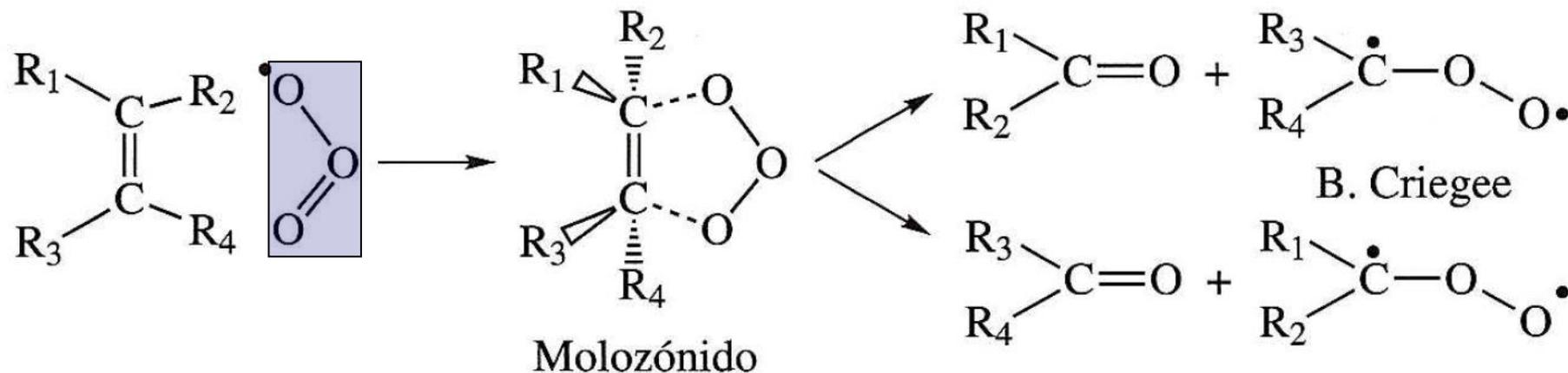
4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.2.- REACCIONES DE OZONO O₃ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones O₃-alquenos:

Desde hace tiempo se conoce que la reacción de alquenos y ozono conduce a una mezcla compleja de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, agua, CO y CO₂...

Se cree que el primer paso de la reacción es la **adición del ozono al doble enlace**, para formar un compuesto intermedio, denominado **ozónido primario**. En todos los casos la reacción lleva a la *ruptura del doble enlace C=C*, que es reemplazado en un lado por un grupo carbonilo y en el otro por un Birradical de Criegee



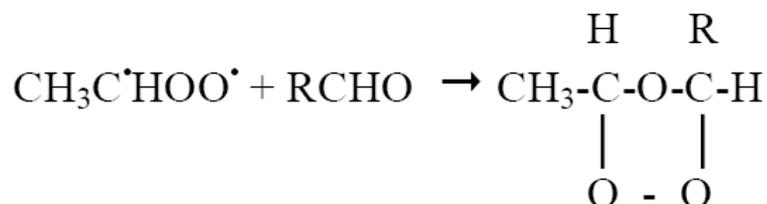
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

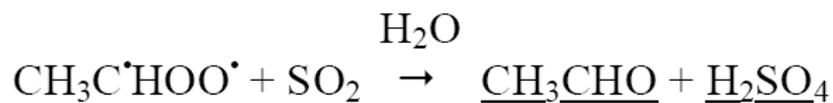
4.3.2.- REACCIONES DE OZONO O₃ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones O₃-alquenos:

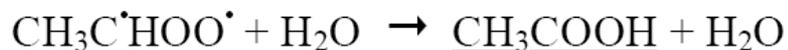
Aunque no está perfectamente explicada la química de los inestables Birradicales de Criegee, sí se sabe que tienen una **gran capacidad oxidante**, provocando la oxidación de diversos contaminantes primarios como SO₂, CO, NO y NO₂, así como la del agua y aldehídos y cetonas.



Con aldehídos forma **ozónidos secundarios**



Con SO₂ y exceso de vapor de H₂O, producen **ácido sulfúrico**, contribuyendo a la formación de **lluvias ácidas o nieblas ácidas**.



La reacción con H₂O es otra fuente de **ácidos carboxílicos**.

También son fuente de **aerosoles orgánicos secundarios**, contribuyendo a los problemas de **visibilidad y respiratorios causados por la contaminación fotoquímica**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.2.- REACCIONES DE NITRATO NO_3 CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Las reacciones con NO_3 como **sumidero de compuestos orgánicos**, son importantes, tanto desde un punto de vista absoluto como comparadas con reacciones con $\cdot\text{OH}$ y O_3 .

La reacción con **NO_3 durante la noche** puede ser importante, e incluso el proceso dominante de pérdida de algunos **alquenos y aromáticos**.

Estas reacciones con NO_3 puede hacer que las propias **$[\text{NO}_3]$ durante la noche** **desciendan**

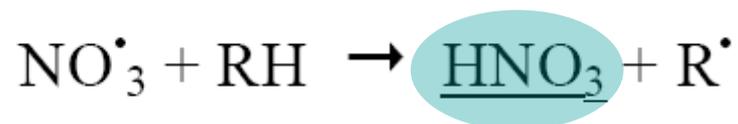
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.3.- REACCIONES DEL NITRATO NO_3 CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones NO_3 -alcano

Parece ser que estas reacciones transcurren mediante la **abstracción de átomos de H** de los enlaces C-H, *en especial de secundarios o terciarios*



estas reacciones originan directamente ácido nítrico.

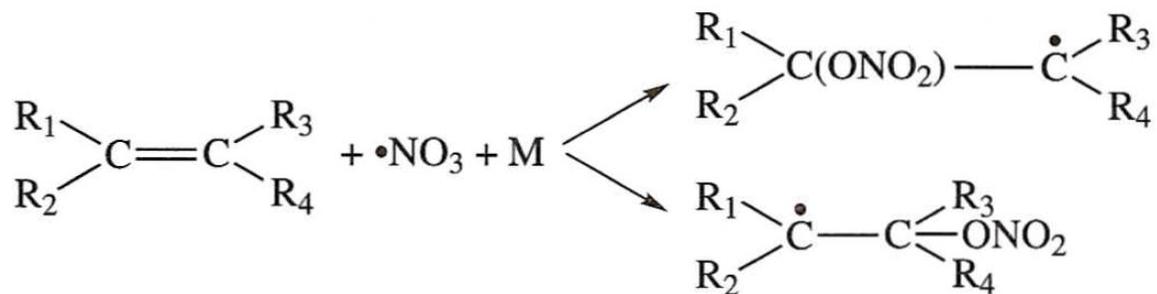
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.3.- REACCIONES DEL NITRATO NO_3^\bullet CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones NO_3^\bullet -alqueno

el NO_3^\bullet gaseoso reacciona con alquenos, con velocidades que aumentan de forma acusada con el grado de sustitución del doble enlace. Estas reacciones parece demostrado que suceden mediante la **adición del NO_3^\bullet al doble enlace** de la olefina.



después de esta reacción inicial han sido propuestas otras muchas, pero no existen aun datos suficientemente fiables.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

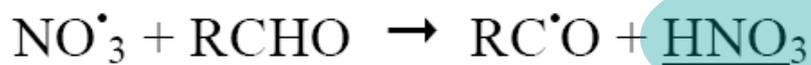
4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.3.- REACCIONES DEL NITRATO NO_3^\bullet CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

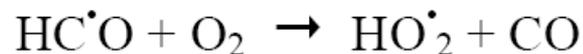
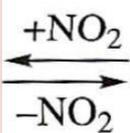
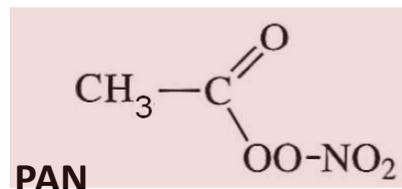
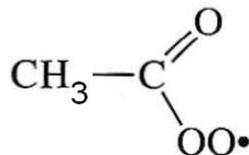
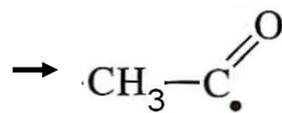
Reacciones NO_3^\bullet -aldehído

Se ha documentado la formación de ácido nítrico mediante la reacción del radical nitrato NO_3^\bullet con CH_3CHO . Esta reacción durante la noche puede ser una fuente significativa de

PAN.



acetaldehído



la reacción con formaldehído puede producir radicales HO_2^\bullet

con **aldehídos superiores** puede transcurrir por caminos análogos para producir **nitratos de peroxiacilo RCO_3NO_2**

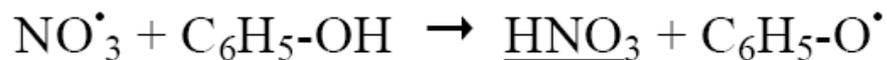
QUÍMICA ATMOSFÉRICA EN FASE GAS Y HETEROGÉNEA.

4.3.- Transformaciones químicas de los compuestos orgánicos en la atmósfera

4.3.3.- REACCIONES DEL NITRATO NO₃ CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Reacciones NO₃-aromáticos

Las reacciones del NO₃ con los hidrocarburos aromáticos monocíclicos y aromáticos hidroxisustituídos parece, por evidencias cinéticas, que transcurren por **abstracción de átomos de H**, de enlaces C-H y O-H de los grupos sustituyentes.



Se forma ácido nítrico y el **fenol** se puede transformar en **nitrofenol**



Estas reacciones son por tanto una **fuentes directa de ácido nítrico** y de **nitrocompuestos orgánicos** de baja volatilidad