



Química de la contaminación atmosférica

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

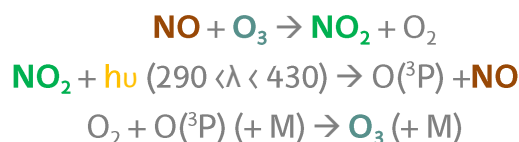
QUÍMICA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Autotest de evaluación-Soluciones

TEMA 4

1) Verdadero

Los NO_x intervienen activamente en la química atmosférica. La oxidación atmosférica, por O₃, de NO (emitido principalmente en procesos de combustión) da lugar a NO₂, en unos pocos segundos, y el NO₂ formado absorbe radiación solar (*hν*) durante el día, descomponiéndose en NO y átomos de oxígeno, que son muy reactivos con las moléculas de O₂ atmosférico, y forman rápidamente O₃:



Se trata de un ciclo nulo, que implica una secuencia de etapas que en su conjunto no da lugar a ningún cambio químico neto: el NO se transforma en NO₂ y éste se disocia en NO y O(³P), que rápidamente da lugar a O₃, y a su vez el ozono que se forma simplemente reacciona nuevamente con NO y se destruye.

Se trata de un ciclo de formación ⇌ destrucción de NO, NO₂ y O₃ alcanzándose en pocos minutos un estado fotoestacionario, en el que las concentraciones de los NO_x están relacionadas con las de ozono a través de la relación de Leighton:

$$[\text{O}_3] = \frac{J \cdot [\text{NO}_2]}{k \cdot [\text{NO}]}$$

Por tanto, en estado fotoestacionario, no hay producción neta ni agotamiento de ozono en general, ya que el ozono troposférico, en ausencia de sustancias orgánicas, se mantiene en equilibrio dinámico con los NO_x.

2) Verdadero

El equilibrio entre la producción y la destrucción de ozono propuesto por el estado fotoestacionario, podría verse modificado si hubiera otras reacciones que aumentaran la tasa de conversión de NO a NO₂, sin consumir O₃.

En presencia de **Compuestos Orgánicos Volátiles (COV)**, las reacciones de degradación/transformación de los COV en la troposfera introducen especies

muy reactivas como **radicales hidroperoxilo** (HO_2^\bullet) y **alquilperoxilo** (RO_2^\bullet) y supondrían una vía adicional de conversión de NO a NO_2 .

Así, los **radicales hidroperoxilo** (HO_2^\bullet) y **alquilperoxilo** (RO_2^\bullet) convierten el NO en NO_2 sin consumir ozono, lo que afecta a la tasa de producción ozono, ya que reducen la cantidad de NO disponible para destruir O_3 , mientras aumentan la cantidad de NO_2 disponible para crear ozono. El resultado es la producción neta de ozono.

Las reacciones que se inician, conducen finalmente a la formación neta de ozono, y también a aldehídos, peróxido de hidrógeno, nitratos de peroxiacetilo (PANs), ácidos orgánicos e inorgánicos y partículas finas, productos típicos del smog fotoquímico.

3) Falso

Sucede precisamente lo contrario. En las grandes ciudades, parte del ozono que llega transportado se consume rápidamente por reacción con el monóxido de nitrógeno (NO) fresco emitido de forma local. Así, **los niveles de ozono tienden a reducirse en zonas con altas concentraciones de NO**, como son las áreas urbanas, en las que el O_3 se consume rápidamente mediante la oxidación de NO a NO_2 .

Por su parte **las áreas rurales y las pequeñas ciudades** 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 monóxido de nitrógeno fresco emitido de forma local que lo pueda consumir, por lo que registran **niveles más altos de ozono** que las grandes áreas urbanas vecinas.

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.

4) Falso

El diseño de **medidas efectivas para reducir** los niveles de ozono en la troposfera es bastante **complejo** debido a múltiples factores, entre ellos la **no linealidad de las reacciones de sus precursores COV y NOx en la formación de ozono**: la reducción de uno de ellos no supone necesariamente una reducción proporcional del ozono troposférico generado.

Así, dependiendo de cuál sea la razón COV/NO_x una reducción de NO_x puede dar lugar a un aumento o a una disminución de ozono, e igualmente ocurre con los COV.

5) Falso

En general, si no hay NO₂, no hay ozono troposférico, ya que la única fuente antropogénica significativa conocida de producción de O₃ en la troposfera es la fotólisis del NO₂. Por tanto, se puede afirmar que **las emisiones de NO_x en un área determinan la cantidad total de ozono que se forma**, una vez que la fotoquímica se ha completado.

Por su parte, las reacciones de degradación/transformación de los COV en la troposfera introducen especies muy reactivas, como los radicales, que convierten eficazmente NO a NO₂, aumentando la cantidad de NO₂ disponible para crear ozono. Así, **las emisiones de COV controlan la velocidad de crecimiento de ozono**.

En los episodios de smog fotoquímico los NO_x y los COV actúan en sinergia, por lo que su efecto global es mucho mayor que el que producirían sumados si ambos actuaran por separado.

6) Verdadero

En la atmósfera el radical [•]OH ataca a especies que contengan hidrógeno y que no posean enlaces múltiples, como los alcanos, por medio de la abstracción de un hidrógeno, y se forma una molécula de H₂O y un radical R[•].

Por ejemplo, la primera reacción de las moléculas de metano en el aire es su **pérdida de hidrógeno por ataque de radical [•]OH**:

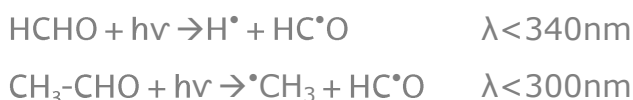


El **radical libre metilo CH₃[•] (R[•])** contiene un número impar de electrones. Por tanto, del primer ataque de radical [•]OH a alcanos se forma un radical libre R[•], que tiene un electrón en el nivel más externo de sus átomos, que no participa en ningún enlace con otro átomo, ni forma parte de ningún par de electrones no enlazantes.

7) Verdadero

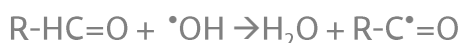
El grupo cromóforo de los compuestos carbonilo absorbe débilmente en el intervalo aproximado 290-350 nm en la troposfera. Entre ellos destacan los aldehídos y cetonas de cadena corta, que pueden sufrir reacciones

fotoquímicas primarias, formando directamente radicales libres. Una de las reacciones más importantes en química atmosférica es la fotodisociación por absorción de radiación solar UVA, con energía suficiente como romper uno de los enlaces de la molécula y producir de ese modo dos radicales libres. Se muestra como ejemplo, los gases formaldehído, HCHO, y acetaldehído, CH₃-CHO, que se descomponen fotoquímicamente después de absorber radiación solar UVA:



Estos procesos no son la única vía fotolítica de descomposición, pero sí una de las más importantes ya que se forma un radical acilo, RC[•]O.

Los compuestos carbonilo también se consumen en la atmósfera por ataque de [•]OH. Los procesos de iniciación por [•]OH son de abstracción de un H, que conduce a la formación de radicales alquílicos en el caso de las cetonas y radicales acilo, RC[•]O, en el caso de los aldehídos:



8) Falso

El proceso de formación del peroxiacetilnitrato, PAN, es **reversible**, porque es **inestable térmicamente y se descompone en sus reactivos**:



El PAN es uno de los compuestos secundarios más conocidos formados en episodios de smog fotóquímico, causante de irritación en los ojos, que además es fitotóxico. Proviene del acetaldehído, que en su proceso de oxidación/descomposición en la troposfera, forma radicales acetilo que reaccionan con NO₂, por lo que el PAN actúa como un depósito de óxidos de nitrógeno.

El equilibrio es fuertemente dependiente de la temperatura, por lo que en climas fríos puede trasladarse a grandes distancias, lo que explica su presencia muy lejos de las fuentes de formación habituales. De hecho, se ha encontrado en todo tipo de ambientes, tanto urbanos como rurales, con concentraciones que van desde algunas decenas de ppb, en ambientes fuertemente contaminados a pocos ppb en ambientes rurales.

9) Verdadero

La adición de ozono a los dobles enlaces de los alquenos es una clase importante de oxidaciones atmosféricas que no es iniciada por radicales, ya que tiene relativa importancia porque puede producir cantidades significativas de birradicales de Criegee, que tienen una gran capacidad oxidante y en sus procesos de desactivación son una fuente de radicales $\cdot\text{OH}$.

Además, esta producción significativa de radicales $\cdot\text{OH}$ se puede producir tanto en atmósferas urbanas como rurales, y tanto en reacciones diurnas, en presencia de luz, como en reacciones nocturnas, en ausencia de luz.

En general, la oxidación de alquenos por el ozono es más lenta que las reacciones de adición de radicales $\cdot\text{OH}$, pero como el O_3 es más abundante, estas reacciones de oxidación pueden ser una vía alternativa a la típica oxidación por el "detergente de la atmósfera", el radical $\cdot\text{OH}$.

10) Falso

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.

Una parte del SO_2 se oxida en reacciones en fase gas en la troposfera mediante el radical $\cdot\text{OH}$, pero 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.

El agente oxidante más importante en las gotas atmosféricas no es el O_2 , sino el O_3 y el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , a pesar de que están presentes a muy bajas concentraciones. Las concentraciones de O_3 y H_2O_2 son mucho mayores en las masas de aire procedentes de episodios de smog fotoquímico que en el aire limpio. El oxidante más rápido en fase acuosa sobre un amplio rango de pH es el H_2O_2 . La concentración de H_2O_2 en episodios de smog fotoquímico es uno o más órdenes de magnitud superior al correspondiente al aire limpio, por tanto, también lo es su concentración en las gotas de agua en suspensión, y supone una mayor velocidad de oxidación del SO_2 .