



Química de la contaminación atmosférica

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

UNIDAD DIDÁCTICA 3: QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

TEMA 5. REACCIONES HETEROGÉNEAS Y DEPOSICIÓN

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

5.3.- Aerosoles: origen y características

5.3.1.- Mecanismos de formación

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

5.4.- Deposición atmosférica

5.4.1.- Procesos de deposición – eliminación de gases y aerosoles atmosféricos.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

Además de las reacciones homogéneas que hemos abordado en temas anteriores, en la Troposfera se dan **procesos heterogéneos** que involucran reactivos en dos o más fases.

En química atmosférica son de importancia los procesos heterogéneos que implican la **transferencia** de los reactivos desde la fase gaseosa a una fase líquida, seguida de una **reacción química** dentro de la fase líquida. Algunos gases traza de la atmósfera, dependiendo de su solubilidad, son incorporados a las pequeñas gotas de agua en suspensión que están presentes en las nubes, la niebla, etc, y se pueden **oxidar en fase acuosa** a velocidades considerablemente más altas que las observadas en fase gas.

Por tanto, **las nubes**, además de proporcionar un medio líquido para **disolver gases**, ofrecen un **medio químico activo** para que se produzcan **reacciones en fase acuosa**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

Una **nube** es una colección visible de miles de millones de partículas diminutas de **agua y hielo que están suspendidas en la atmósfera**, por encima de la superficie terrestre; es un agregado de **pequeñas gotas**, de varios cientos de gotas por centímetro cúbico, cuyos radios son del orden de varias micras.

Las **nubes** se forman en la atmósfera cuando el aire se hace ligeramente sobresaturado con respecto al agua líquida (o en algunos casos respecto al hielo). La manera más sencilla de conseguirlo es por medio de la **ascensión** de parcelas de aire, que resulta en su enfriamiento por debajo de su **punto de rocío**. Al alcanzar una pequeña sobresaturación con respecto del agua, el vapor de agua comienza a condensar sobre alguna de las partículas presentes en el aire **núcleos de condensación de nube** (CCN: *Cloud Condensation Nuclei*), sobre los cuales el agua condensa, formando pequeñas gotitas.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

Las nubes adoptan toda clase de formas y colores y existen en todos los niveles de la troposfera. Sus rasgos particulares pueden informar acerca de los procesos atmosféricos que conducen a su formación o indicar un cambio inminente en las condiciones del tiempo.

Tabla 1. Diferentes tipos de nubes con su significado e indicación.

Prefijo o sufijo <i>latín</i> (español)	Significado	Indicación
Cirrus (cirro)	plumoso, fleco	nubes altas
Alto (alto)	alto	nubes medias (pese al significado de <i>alto</i>)
Stratus (estrato)	alargado, allanado y nivelado	nubes en capas
Cumulus (cúmulo)	montón, cúmulo	nubes amontonadas
Nimbus (nimbo)	nube	nubes portadoras de lluvia

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

Las principales características de las nubes son el tipo de nube de que se trate (relacionado con la altura a la que se forma) y sus características microfísicas:

- **Contenido en agua líquida en la nube:** $0,05 - 3 \text{ gH}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-3}$ aire
- **Concentración de gotas:** La concentración varía desde 10 cm^{-3} a 1000 cm^{-3} con un promedio de varios cientos de gotas por cm^3 .
- **Tamaño de las gotas:** Las gotas en la nube varían desde unas pocas micras a $100 \mu\text{m}$, siendo el diámetro promedio entre 10 y $20 \mu\text{m}$.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

Nubes: varios papeles clave

- Principal elemento en el **balance de radiación** global del planeta, reflejando determinadas radiaciones procedentes del sol (de onda corta) y absorbiendo las procedentes de la tierra (de onda larga).
- **Captan materiales gaseosos y particulados (aerosoles)** y los devuelven a la superficie mediante deposición húmeda.
- Afectan significativamente al **transporte vertical** en la atmosfera. Las corrientes ascendentes y descendentes asociadas con las nubes determinan la redistribución vertical de las especies traza en la atmosfera.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.1.- Procesos heterogéneos en la troposfera

Tan pronto como el agua empieza a condensar para formar una nube (o niebla), los gases que se encuentran en el aire alrededor comienzan a disolverse en las gotas de agua.

Si el agua se encuentra en equilibrio con el gas, la solubilidad del mismo se puede calcular aplicando la **ley de Henry**: “A temperatura constante, la cantidad de gas disuelta en un líquido es directamente proporcional a la presión que ejerce ese gas sobre el líquido”

$$C_g = k_h p_g$$

Donde:

C_g : concentración (solubilidad) del soluto gas en el agua (M)

p_g : presión parcial del gas (atm)

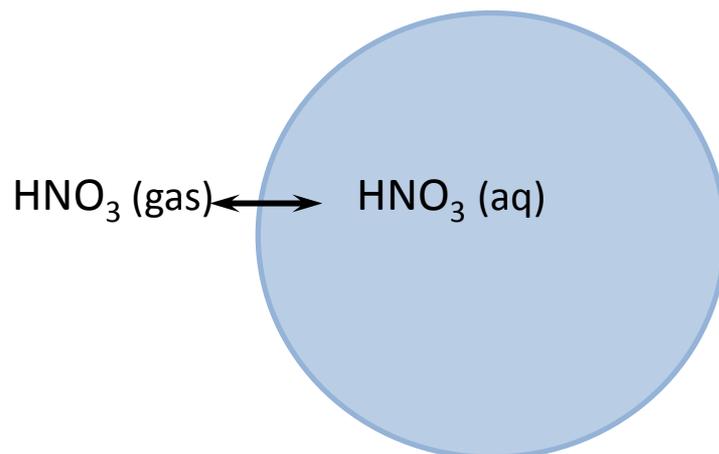
k_h : constante de Henry (M atm⁻¹)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

En **química heterogénea**, nos interesa la disolución de gases en gotas de agua en las nubes, ya que en el momento en que el agua comienza a condensar para formar nubes (o nieblas o brumas) los gases del entorno cercano comienzan a disolverse en las gotas.

$$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = K_{\text{H,HNO}_3} * p_{\text{HNO}_3}$$



Donde:

$K_{\text{H}} \equiv$ constante de Henry ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$)

$p_{\text{HNO}_3} \equiv$ presión parcial (atm)

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} \equiv$ concentración (solubilidad) (mol L^{-1})

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

H se refiere únicamente al equilibrio de disolución gas-líquido, a la **solubilidad física del gas**, no a los **posibles procesos de disociación posterior** que pueden darse en medio acuoso.

El H_2O_2 es **muy soluble** en agua ($1 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$) y aunque su concentración en fase gas esté en el rango de las ppbv, su concentración en el equilibrio en agua es suficientemente elevada como para oxidar gases disueltos.

También el O_3 es **soluble** en agua (0.011 M atm^{-1}) Ambos participan en la oxidación del SO_2 (lo veremos)

Tabla 2. Coeficientes de la ley de Henry para algunos gases disueltos en agua a 298K.

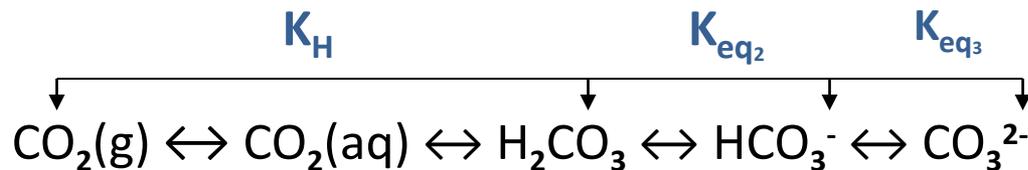
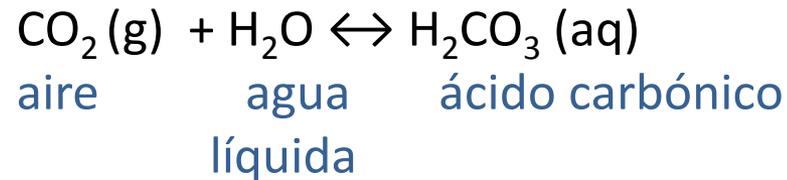
Especie	H (M atm ⁻¹)	Especie	H (M atm ⁻¹)
O_2	$1.3 \cdot 10^{-3}$	HONO	$4.9 \cdot 10^1$
NO	$1.9 \cdot 10^{-3}$	HO₂	$1.2 \cdot 10^3$
NO_2	$1.0 \cdot 10^{-2}$	NH₃	$6.2 \cdot 10^1$
N₂O	$2.5 \cdot 10^{-2}$	HCl	$7.3 \cdot 10^2$
O_3	$1.1 \cdot 10^{-2}$	HCHO	$6.3 \cdot 10^3$
CO₂	$3.32 \cdot 10^{-2}$	H₂O₂	$1.0 \cdot 10^5$
SO₂	1.23	HNO₃	$2.1 \cdot 10^5$
OH	$2.5 \cdot 10^1$	NO₃	$2.1 \cdot 10^5$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Cuando se dan procesos de disociación posteriores, dentro de las gotas de agua en suspensión, **la solubilidad real del gas puede ser muy diferente** ya que el equilibrio de disolución tiende a desplazarse a la derecha y **la cantidad total de especie en disolución es mayor que la que predice la ley de Henry, que sólo expresa la solubilidad si no existiera ionización.**

El **pH de agua de lluvia natural**, que no es el mismo que el del agua pura, debido a la presencia de CO₂ en la atmósfera:

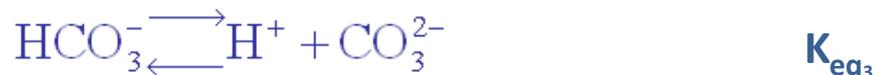


QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

pH de agua de lluvia natural

El CO₂ hidratado (ácido carbónico) se comporta en disolución acuosa como ácido dando lugar a otros equilibrios.



El CO₂ en disolución acuosa es una mezcla de tres especies: CO₂ hidratado (ácido carbónico), ión bicarbonato HCO₃⁻ y el ión carbonato CO₃²⁻

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

pH de agua de lluvia natural

El equilibrio para la primera reacción es:



$$K_{\text{eq}} = K_{\text{HCO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2}}$$

Donde:

K_{HCO_2} = constante de Henry ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$)

$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$ = concentración (solubilidad) (mol L^{-1})

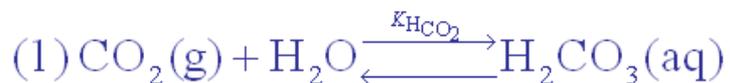
p_{CO_2} = presión parcial (atm)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

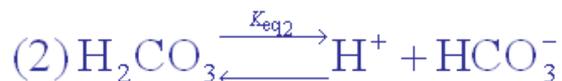
5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

pH de agua de lluvia natural

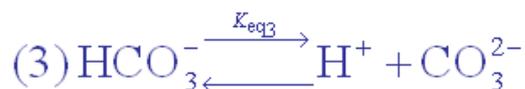
Las reacciones en el sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ son:



$$K_{\text{HCO}_2} = 3 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$$



$$K_{\text{eq}2} = 4.3 \times 10^{-7} \text{ M}$$



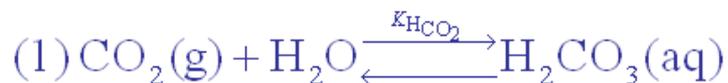
$$K_{\text{eq}3} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ M}$$



$$K_{\text{eq}w} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

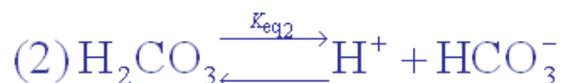
QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión



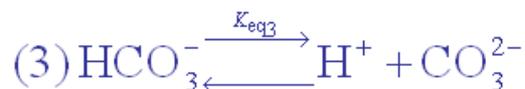
$$(1) K_{\text{HCO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}$$



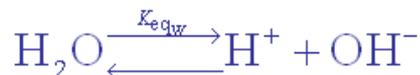
$$(2) K_{\text{eq}2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{eq}2} K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$



$$(3) K_{\text{eq}3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{K_{\text{eq}2} K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{eq}3} K_{\text{eq}2} K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$



$$K_{\text{eq}w} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

pH de agua de lluvia natural

Las ecuaciones a resolver se basan en constantes de equilibrio, pero hay que introducir otra relación basada en la neutralidad de cargas. Para ello hay que suponer que el agua de lluvia no tenía carga eléctrica, y que no se ha añadido ninguna carga por la absorción de CO_2 .

Por ello, para mantener esa neutralidad, la carga positiva total de los iones hidrógeno (H^+) debe igualar la carga negativa total del ion bicarbonato (HCO_3^-), el ion carbonato (CO_3^{2-}) y los iones hidroxilo (OH^-):

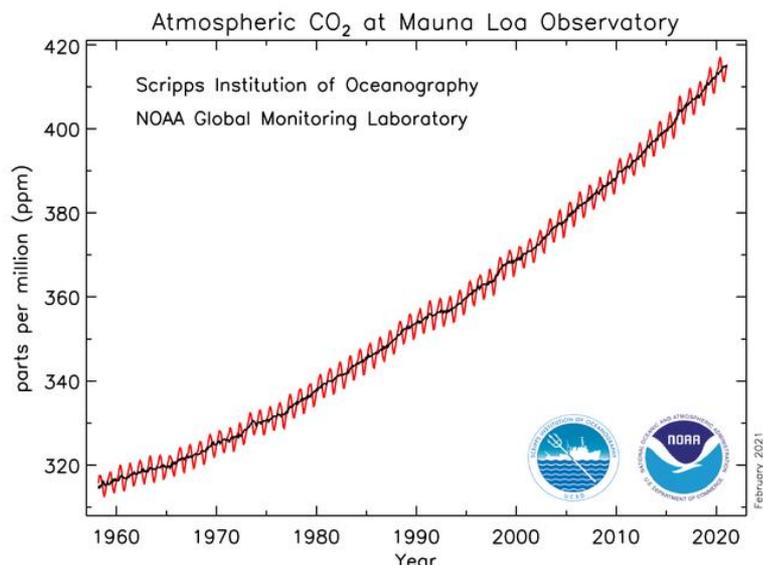


Puesto que cada ión carbonato (CO_3^{2-}) tiene dos cargas negativas, su contribución de carga por mol es doble \rightarrow su coeficiente es 2.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

pH de agua de lluvia natural



Tomamos $[CO_2]=415$ ppm para calcular la p_{CO_2} y calculamos pH

Imagen 1. Dióxido de carbono medio mensual medido en el observatorio Mauna Loa, Hawaii. Fuente [NOAA](#) bajo [dominio público](#)

$$[H^+] = \frac{K_{eqw}}{[H^+]} + \frac{K_{eq2} K_{HCO_2} p_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2K_{eq3} K_{eq2} K_{HCO_2} p_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] = 5.6$$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Algunos procesos heterogéneos de importancia son los que implican la **transferencia** de los reactivos desde la fase gaseosa a una fase líquida, seguida de una **reacción química** dentro de la fase líquida.

Aunque en el tema 4 hemos visto que una parte del **SO₂** se **oxida** en reacciones homogéneas en fase gaseosa en la troposfera mediante **el radical •OH**, la **reacción predominante es la oxidación del SO₂** a azufre S(VI) en reacciones **heterogéneas en fase acuosa**.

La velocidad de oxidación en fase acuosa es rápida, una vez que tanto el SO₂ como sus oxidantes se disuelven en pequeñas gotas de agua en suspensión que están presentes en las nubes, la niebla, etc.

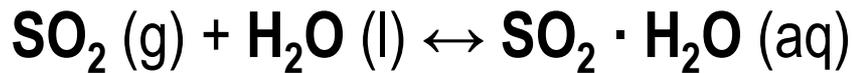
El primer paso será la disolución de SO₂ en gotas de agua en suspensión.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Disolución de SO₂ en gotas de agua en suspensión

Cuando el SO₂ se disuelve en agua, éste reacciona para formar ion bisulfito e ion sulfito:



$$k_h = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})]}{p_{\text{SO}_2}}$$



$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-(\text{aq})][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-(\text{aq})]}$$

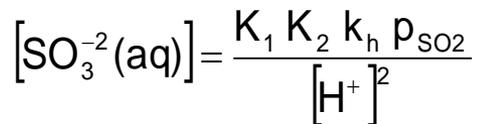
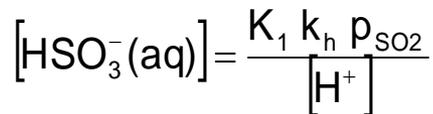
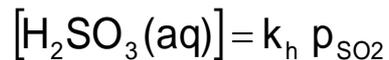
A 25°C los valores de K₁ y K₂ son 1,3 10⁻² y 6,2 10⁻⁸, respectivamente y k_h = 1,3.
Las tres relaciones de equilibrio son:

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Disolución de SO₂ en gotas de agua en suspensión

De manera similar a como se ha planteado el equilibrio para el CO₂, se pueden calcular las concentraciones de las tres especies en equilibrio derivadas del SO₂ en disolución acuosa:



Equilibrio S (IV)

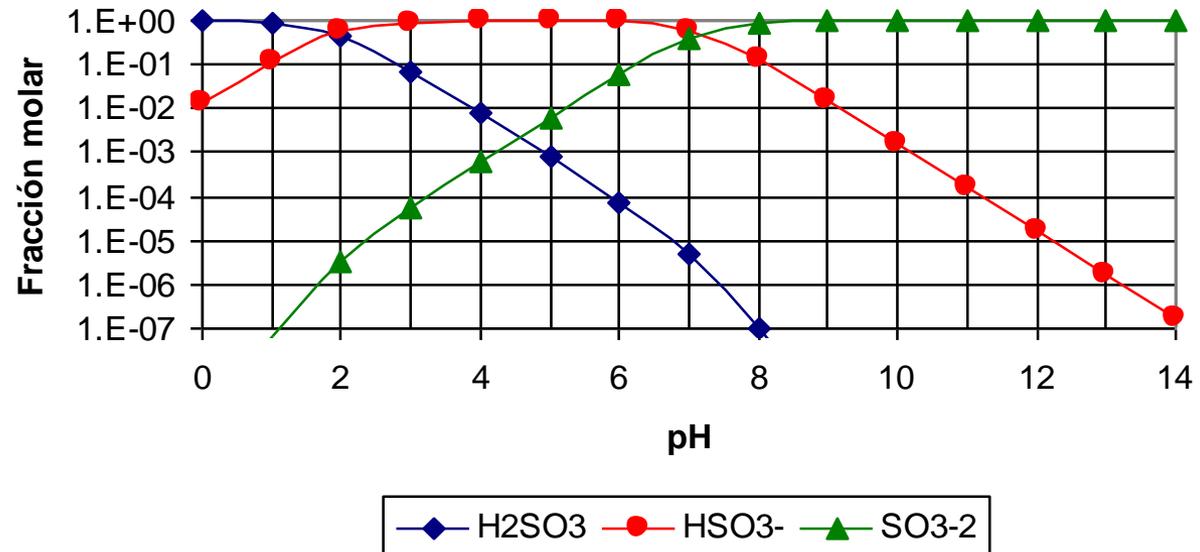


Gráfico 1. Fracción molar frente al pH de las tres especies en equilibrio derivadas del SO₂ en disolución acuosa.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Disolución de SO₂ en gotas de agua en suspensión

El SO₂ en disolución acuosa es una mezcla de tres especies en estado de oxidación S(IV) cuyas concentraciones están relacionadas *entre sí y con el pH*.

A pH muy ácidos predomina **SO₂ hidratado**, la forma **HSO₃⁻** a pH ligeramente ácidos y **SO₃²⁻** a pH básicos.

¡¡La solubilidad total es mayor a pH altos!!

Equilibrio S (IV)

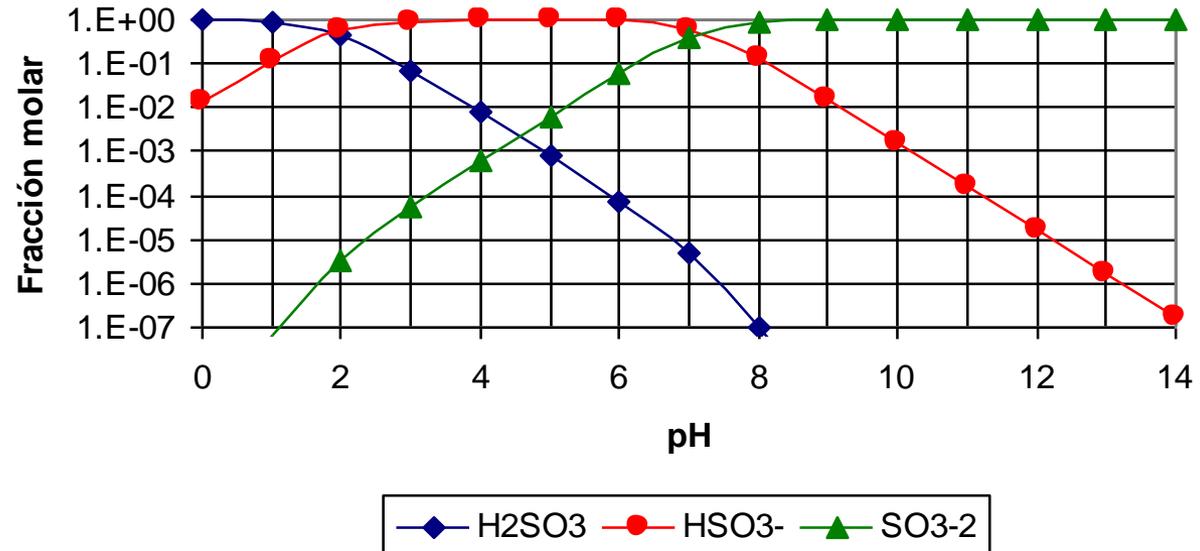


Gráfico 1. Fracción molar frente al pH de las tres especies en equilibrio derivadas del SO₂ en disolución acuosa.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Disolución de SO₂ en gotas de agua en suspensión

Al existir disociación del ácido sulfuroso, la solubilidad del SO₂ está reforzada, disolviéndose valores superiores a los indicados por la ley de Henry. Este efecto se puede realizar cuantificar calculando una **constante de equilibrio efectiva (k_{ef})** definida de la siguiente manera:

$$[\text{SO}_2(\text{aq})_{\text{TOTAL}}] = k_{\text{ef}} p_{\text{SO}_2}$$

[SO₂(aq)_{TOTAL}] es la cantidad total de SO₂ que se ha solubilizado en el agua. Su valor se calcula:

$$[\text{SO}_2(\text{aq})_{\text{TOTAL}}] = [\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-(\text{aq})] + [\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

Así, tendríamos que: $[\text{SO}_2(\text{aq})_{\text{TOTAL}}] = k_h p_{\text{SO}_2} \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)$

Por tanto, la constante de Henry efectiva (k_{ef}) será:

$$k_{\text{ef}} = \frac{[\text{SO}_2(\text{aq})_{\text{TOTAL}}]}{p_{\text{SO}_2}} = k_h \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

que confirma que
(k_{ef}) > k_h

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Disolución de SO₂ en gotas de agua en suspensión

Se puede observar que **la solubilidad total del SO₂ aumenta muy rápidamente con el aumento de pH**, incrementándose por ejemplo en aproximadamente tres órdenes de magnitud al subir de pH 1 a 6.

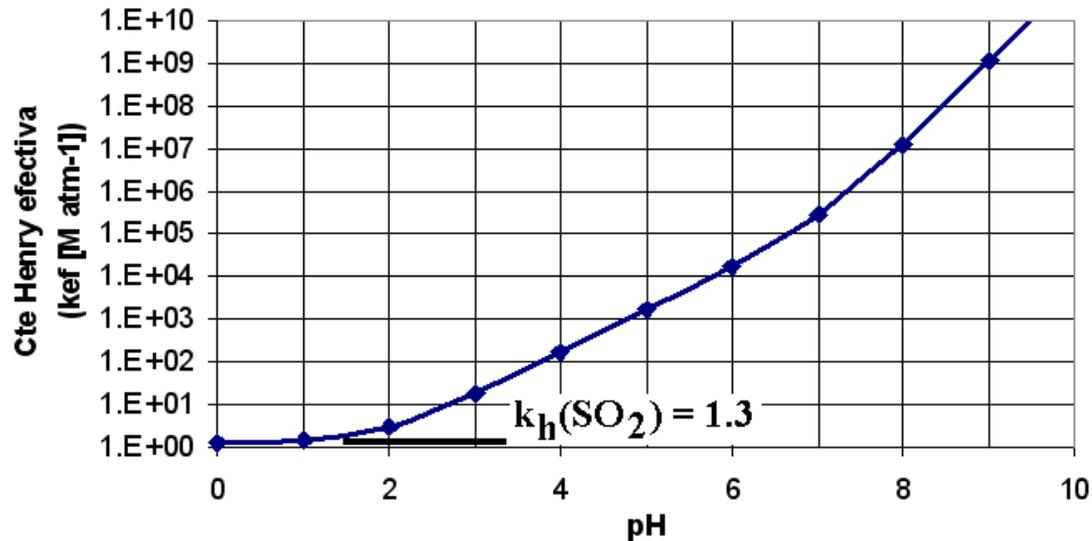


Gráfico 2. Constante de Henry efectiva k_{ef} del SO₂ frente al pH.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Disolución de SO_2 en gotas de agua en suspensión

De momento, solo hemos visto que el $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se comporta en disolución acuosa como ácido dando lugar a otros equilibrios. **El SO_2 en disolución acuosa es una mezcla de tres especies en estado de oxidación S(IV): SO_2 hidratado (ácido sulfuroso), ión bisulfito HSO_3^- y el ión sulfito SO_3^{2-}**

Oxidación del SO_2 en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

La presencia en la troposfera de agua bajo forma de aerosoles hidrófilos, nieblas, nubes, lluvia es **una nueva fase en la que puede transcurrir la oxidación de SO_2 .**

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.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO_2 en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

En principio, el oxidante más rápido en la atmósfera sobre un amplio rango de pH es el H_2O_2 . Se trata de un compuesto muy soluble en agua que apenas se disocia (electrolito muy débil).

El H_2O_2 es muy soluble en agua ($1 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$) y aunque su concentración en fase gas esté en el rango de las ppb_v, su concentración en el equilibrio en agua es muy elevada:

1ppb_v de H_2O_2 en fase gas, que para una presión total de 1 atm

$P_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-9}$ atm supone **$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en fase líquida** a 298 K.

Superior a la de ozono ($1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$):

80ppb_v de O_3 en fase gas ($80 \cdot 10^{-9}$ atm) supone **$8,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ en fase líquida**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO_2 en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

En realidad, los potenciales oxidantes del SO_2 en fase acuosa son varios ya que a los **principales oxidantes en fase gas: O_3 y H_2O_2** hay que añadir sus **iones que existen sólo en disolución** que pueden actuar como promotores de la oxidación de SO_2 , O_2 con catalizadores metálicos y NO_2 .

Una vez absorbido el **S(IV)** dentro de la gota de agua se oxida rápidamente a **S(VI)**, es decir, a sulfato ($\text{SO}_4^{-2}(\text{aq})$).

La **velocidad de oxidación** depende del **oxidante** y del **pH** de la gota.

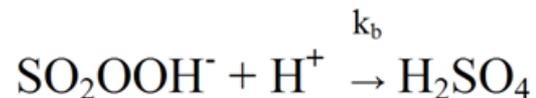
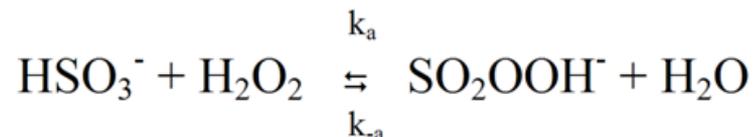
Por tanto, tenemos el **S(IV)** y el **oxidante en sus diversas formas**, hay o puede haber presentes gran cantidad de otras especies: iones metálicos siempre presentes, que actúan como catalizadores, especies tanto iónicas como no iónicas, tanto inorgánicas como orgánicas y es muy difícil **aislar la contribución** específica del oxidante a considerar.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO₂ en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

El H₂O₂ oxida rápidamente al S(IV) en disolución, atacando a cualquiera de las tres especies SO₂H₂O, HSO₃⁻ y SO₃²⁻, pero la reacción más rápida y la que predomina es **la reacción con bisulfito**. Aunque su mecanismo no está del todo clarificado, puede describirse mediante los siguientes pasos:



$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_a k_b [\text{HSO}_3^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{-a} + k_b [\text{H}^+]}$$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO₂ en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

En general, la velocidad de oxidación de S(IV) en fase líquida por H₂O₂:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{k [HSO_3^-][H^+][H_2O_2]}{1 + K [H^+]}$$

$$k = 7,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

a 298 K

$$K = 13 \text{ M}^{-1}$$

teniendo en cuenta esta expresión y el hecho de que **la solubilidad del SO₂ aumenta con el pH**, recordando los equilibrios:



para pH > 1, el término $1 + K [H^+] \sim 1$ y se puede hacer la sustitución

$$[HSO_3^-] \cdot [H^+] = K_1 H \cdot P_{SO_2(g)}$$

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO₂ en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

Con lo que una consecuencia que se puede extraer es que: para una determinada concentración de **SO₂ en fase gaseosa**, se pueden obtener **velocidades de oxidación de S(IV) en fase acuosa por H₂O₂ prácticamente independientes del pH**.

El siguiente oxidante en importancia es el O₃. Aunque el O₃ reacciona muy lentamente con el SO₂ en fase gas, la reacción es relativamente rápida en fase líquida, pero su **cinética es muy dependiente del pH**. La velocidad de oxidación de S(IV) en fase acuosa por O₃ disminuye sustancialmente a medida que disminuye el pH y a pH > 5,5 rivaliza con el H₂O₂. Uno de los mecanismos propuestos considera la intervención de especies iónicas:



con una velocidad de reacción de la forma:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = (k + k' [\text{OH}^-]) [\text{HSO}_3^-] [\text{O}_3]$$

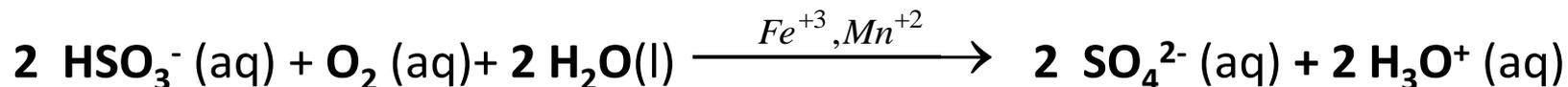
QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO₂ en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

La oxidación del SO₂ en fase acuosa por parte del **oxígeno disuelto** no parece tener una importancia relevante en la formación de sulfato atmosférico debido a que el **proceso es muy dependiente de la acidez** y sólo sería efectivo en condiciones básicas, las cuales no se suelen dar habitualmente en las masas aéreas contaminadas.

En ciertas condiciones, por ejemplo en penachos industriales, en los que pueden existir altas concentraciones de metales, la velocidad de oxidación aumenta considerablemente en presencia de Fe⁺³ y Mn⁺²:

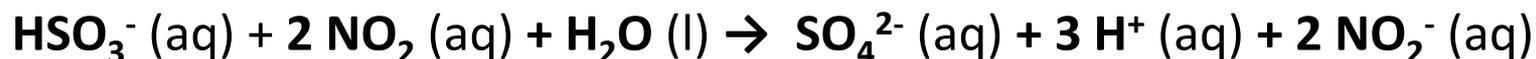


QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO₂ en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

Finalmente también el **NO₂** puede reaccionar con el SO₂ disuelto en agua para formar S(VI). Aunque el NO₂ es relativamente insoluble, parece que la velocidad de la reacción global es lo bastante **rápida a pH altos** como para que su contribución sea apreciable:



En general, para **valores altos de pH**, todos los mecanismos de oxidación de SO₂ considerados resultan eficaces. A **pH bajos** únicamente la reacción con el peróxido de hidrogeno se produce de forma rápida.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

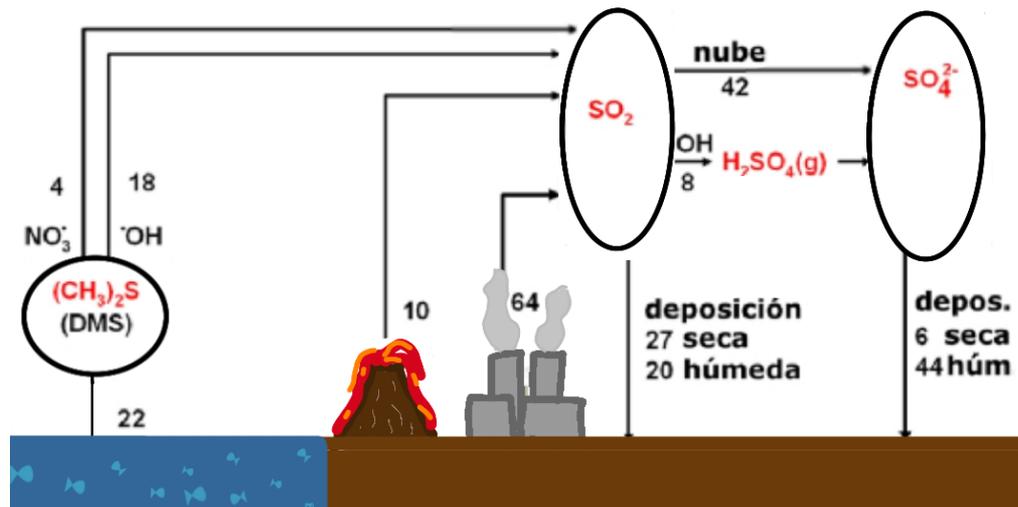
5.2.- Disolución de gases en gotas de agua en suspensión

Oxidación del SO₂ en fase acuosa: S(IV) a S(VI)

El SO₂ se puede oxidar mediante reacciones homogéneas en fase gas (fotoquímica,8) y heterogéneas en fase líquida (nube, 42), **predominando las heterogéneas en fase líquida**. La oxidación de S(IV) a S(VI) en gotas de agua en suspensión explica la formación de aerosoles de sulfúrico y sulfatos en las nubes durante la noche (fotoquímica).

El SO₂ no es el único compuesto de azufre emitido a la atmósfera, sino que también se emiten otros compuestos de azufre en estado de oxidación más reducido, que se oxidan hasta SO₂ a través de los oxidantes habituales

FLUJOS GLOBALES DE AZUFRE (Tg S a⁻¹)



El SO₂ tanto de origen natural como antropogénico, continúa la oxidación hasta H₂SO₄ y SO₄²⁻

Imagen 2. Procesos de oxidación de los compuestos de azufre hasta su deposición húmeda y/o seca . Fuente: elaboración propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

Material particulado -del inglés particulate matter PM- (= aerosoles)

Además de gases, en la atmósfera encontramos aerosoles.

El término **aerosol atmosférico** se emplea a menudo como sinónimo de material particulado, y se define como una **suspensión de partículas sólidas y/o líquidas (que no son de agua pura) en el aire de tamaño menores de 100 μ m.**

Habitualmente, hollín y polvo se refieren a sólidos, mientras que bruma y niebla se refieren a líquidos. **(colección de partículas suspendidas en una determinada masa de aire)**

Las **partículas suspendidas** más pequeñas tienen un tamaño alrededor de 3nm (el tamaño de una molécula es de entre 0,1-1 nm) y el límite superior de las partículas en suspensión está alrededor de 100 μ m **(abarcan unos 5 órdenes de magnitud: 0,003-100 μ m).**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

El estudio de los **niveles, composición y fuentes de aerosoles** es importante por diferentes razones:

- El principal es el **efecto negativo que provoca en la salud humana**, incrementando el riesgo de afecciones de tipo respiratorio y pulmonar.

Distribución dosimétrica: por su capacidad de penetración en el sistema respiratorio los aerosoles se clasifican en:

- **Inhalables**, partículas que entran en el tracto respiratorio, incluyendo las vías superiores.
- **Torácicos**, partículas que alcanzan los bronquios y los pulmones.
- **Respirables**, partículas que alcanzan la región de intercambio de gases en el pulmón.
- Tiene **efectos adversos en los ecosistemas** por deposición, acidificación y eutrofización.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

- **Alteración de materiales** de construcción y recubrimientos. Se debe tanto al material particulado depositado como a los gases ácidos asociados y su interacción.
- **Impacto en la visibilidad.** La visibilidad puede verse afectada por la absorción o dispersión de la radiación en el espectro visible:
 - Intrusiones de masas de aire africano.
 - Zonas urbanas e industriales con marcada actividad antropogénica.
- El efecto sobre el calentamiento global sería de dos formas contrapuestas:
 - **Efecto directo:**
 - Aerosoles ricos en sulfatos dispersan la radiación de forma efectiva: enfriamiento de la superficie terrestre.
 - Los aerosoles carbonáceos y el carbono elemental absorben radiación visible: calentamiento de la atmósfera.
 - **Efecto indirecto:**
 - La capacidad de los aerosoles para crear y modificar nubes: modifica el albedo de las nubes, modifica la capacidad de dispersión y absorción de las mismas.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

En general, los **niveles** de PM en la atmósfera responde en cada momento al balance entre diferentes procesos de aporte y eliminación o destrucción. ([CEAM](#), 2014)

Entre los procesos de **aporte** se cuentan:

- 1) Las emisiones primarias desde fuentes tanto naturales como antropogénicas.
- 2) La formación "in situ" de PM secundarias.
- 3) El aporte de contaminantes desde las parcelas vecinas a causa del **transporte**.

En cuanto a los procesos de **eliminación o destrucción** los más importantes son:

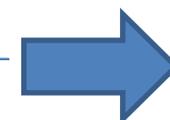
- 1) Las reacciones físico-químicas entre los compuestos presentes en la atmósfera.
- 2) Los procesos de deposición.
- 3) El **transporte** de contaminantes fuera de la parcela de aire.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

El aerosol atmosférico se puede clasificar:

- Atendiendo a su mecanismo de formación u origen: **primario o secundario**
- En función de su fuente: **natural o antropogénico.**
- En base a su tamaño: **nanopartículas, partículas ultrafinas, acumulación y partículas gruesas.**
- En base a su composición química: **SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , C, metales, materiales de corteza, polen, esporas.**



QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

Tabla 3. Procesos naturales de producción de partículas y procesos antropogénicos que provocan cambios en el aerosol natural. Fuente: BRASSEUR, G.P., PRINN, R.G., PSZENNY, A.A.P. Atmospheric Chemistry in a Changing World. New York: Springer, 2003.

Species	Natural processes	Anthropogenic processes	Present day particle burden compared to pre-industrial time	Elements of climate change potentially affecting emissions of species in column 1
Primary particle				
Mineral dust	Wind erosion	Land use change; Industrial dust emissions	Increased dust	Changing winds and precipitation
Sea salt	Wind			Changing winds
Biological particles	Wind, biochemical processes	Agriculture	?	Changing winds
Carbonaceous particles	Vegetation fires	Fossil fuel; Biomass burning	Increased carbonaceous particles	Changing precipitation (droughts...)
Precursors of secondary particles				
Dimethylsulphide	Phytoplankton degradation	Increased oxidising capacity	Increased sulphate	Changing winds hence air-sea exchange
SO ₂	Volcanic emissions	Fossil fuel combustion	Increased sulphate	
NH ₃	Microbial activity	Agriculture	Increased ammonium nitrate	
NO _x	Lightning	Fossil fuel combustion	Increased nitrate	Change in convective activity hence lightning
Volatile organic compounds	Emission from vegetation	Increased oxidation capacity; Industrial processes	Increased organic aerosol	

Aerosol primario: emitido directamente desde las fuentes naturales y/o antropogénicas.

Aerosol secundario: formado en la atmósfera a partir de precursores gaseosos naturales y/o antropogénicas.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.- Aerosoles: origen y características

Una descripción completa del PM requeriría contabilizar:

- Tamaño de la partícula
- Composición química
- Morfología

El **tamaño** es uno de los parámetros más importantes en las propiedades, efectos y destino de las partículas atmosféricas:

- Velocidad de deposición atmosférica de la partícula y t_R (f) tamaño
- Capacidad penetración en el sistema respiratorio (f) tamaño
- Dispersión de la luz (f) tamaño de la partícula. Influencia en la visibilidad atmosférica y equilibrio radiativo/clima.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.1.- Mecanismos de formación

Distribución modal: basada en distribuciones de tamaño observadas y mecanismos de formación.

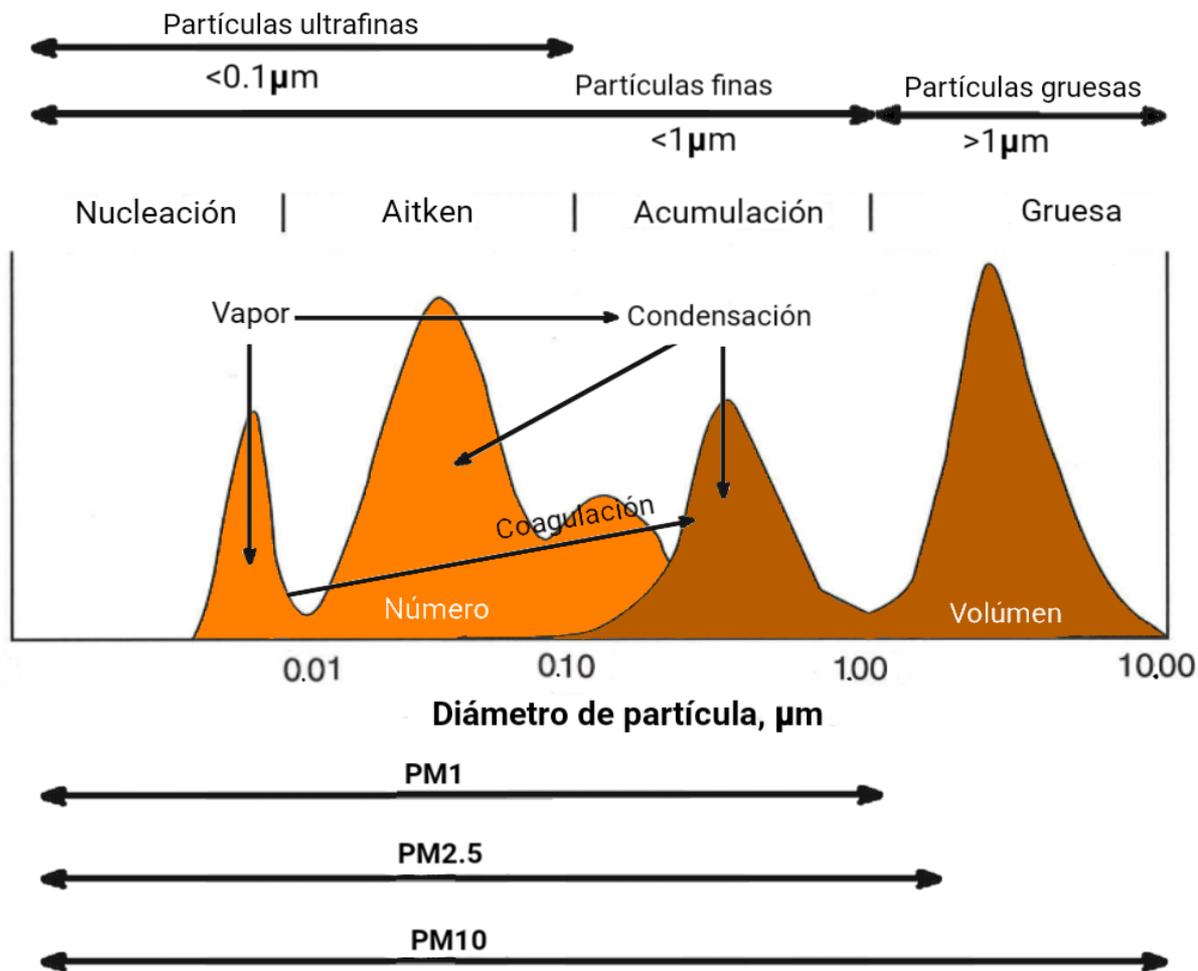


Imagen 3. Distribución genérica de tamaño de partículas atmosféricas con detalle de los procesos de formación. Fuente: elaboración propia. (Adaptada de BRASSEUR, G.P., PRINN, R.G., PSZENNY, A.A.P. Atmospheric Chemistry in a Changing World. New York: Springer, 2003).

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.1.- Mecanismos de formación

Moda de nucleación: nanopartículas (entre 3 y 50 nm) que se generan en la atmósfera a partir de sus **precursores gaseosos**, principalmente: H_2SO_4 , NH_3 y COV.

La vida media es de **minutos-horas**, debido a que coagulan rápidamente, aumentando así su tamaño.

Moda Aitken (entre 10-100nm) Se pueden formar por **coagulación** de las partículas de la moda de nucleación o por **condensación** de gases calientes. También se pueden producir en procesos de combustión incompleta (combustión alta-temperatura). En zonas urbanas es característico el **soot de vehículos diesel**.

Efectos: formación de nubes. Núcleos de condensación (CCN: Cloud Condensation Nuclei)

La vida media es de **minutos-horas**, debido a que coagulan rápidamente, aumentando así su tamaño.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.1.- Mecanismos de formación

Moda Acumulación (entre 0,1-1 μm) Se pueden formar por **coagulación** de partículas menores, **condensación** de gases en partículas preexistentes, **reacciones en fase líquida** que tienen lugar en las nubes seguida de **evaporación de gotas** presentes en las nubes, y por **reacciones con gases**. Se pueden emitir en procesos de combustión y a alta temperatura.

La vida media es de **días-semanas**, se acumulan debido a que son muy pequeñas para sedimentar y muy grandes para coagular. Transporte a larga distancia (vectores de otros contaminantes).

Moda Gruesa: mayor de 1 μm . En esta moda se encuentra la mayor parte de la masa, aunque el número de partículas presentes es menor.

Se suelen formar por **procesos mecánicos**. Su composición depende del origen.

Sedimentan “rápido” por lo que su tiempo de residencia es del orden de **minutos-horas**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.1.- Mecanismos de formación

Es importante obtener buenas mediciones de los niveles de contaminación atmosférica, porque constituyen la base que impulsa a los Estados miembros a tomar medidas para reducir la contaminación.

Las mediciones se hacen en las redes de control de calidad del aire, mediante **instrumentos de muestreo específicos** con entradas que utilizan mecanismos de exclusión de tamaño para segregar la masa en cada fracción de tamaño.

Distribución de punto de corte

Atendiendo al tamaño de corte de los sistemas de captación, se clasifican en: **PM₁₀ y PM_{2,5}**



Imagen 4. Estación de la Red de control de la calidad del aire de la CAPV en el parque natural de Valderejo (Alava). Fuente: imagen propia.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.1.- Mecanismos de formación

- **PM₁₀**: partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM₁₀ de la norma UNE-EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10 μm con una eficiencia de corte del 50 % ([RD102/2011](#), de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire)

Concentración limitada por la normativa. Se recogen en filtro de salida; las mayores se han separado antes normalmente por procedimiento inercial (ciclón, cabezal de tamaño selectivo PM₁₀).

- **PM_{2.5}**: partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM_{2.5} de la norma UNE-EN 14907, para un diámetro aerodinámico de 2,5 μm con una eficiencia de corte del 50 %. ([RD102/2011](#), de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire)

Concentración limitada por la normativa (llegan hasta alvéolos pulmonares). Se recogen en filtro de salida; las mayores se han separado antes normalmente por procedimiento inercial (ciclón, cabezal PM_{2.5})

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.1.- Mecanismos de formación

Los límites de calidad del aire ambiente de la UE ([Directiva 2008/50/CE](#)) son menos estrictos en comparación con las [directrices de la OMS](#).

Tabla 4. Límites de calidad del aire de la UE y valores guía de la OMS para PM_{10} y $PM_{2,5}$

Contaminante	Valor legislado UE	Valor guía OMS (2006)
PM10 (diario)	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (> 35 veces/año)	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (> 3 veces/año)
PM10 (anual)	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM2,5 (diario)	--	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (> 3 veces/año)
PM2,5 (anual)	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

La OMS considera que las $PM_{2,5}$ son el contaminante atmosférico más perjudicial. Sin embargo, el valor límite anual establecido en la Directiva de calidad del aire ambiente (25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) duplica con creces el valor de las directrices de la OMS (10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

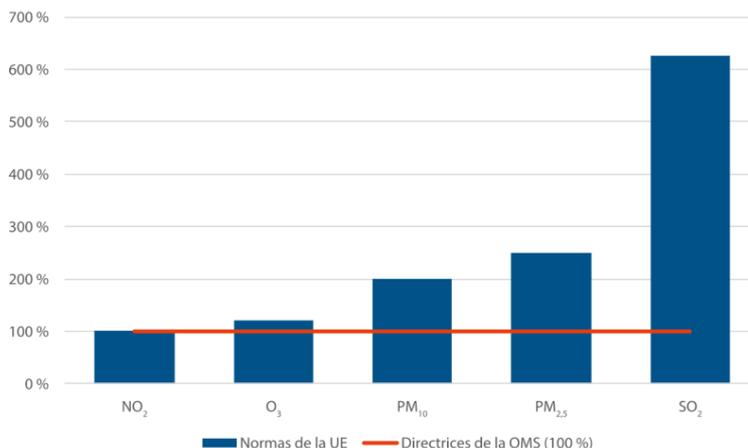


Gráfico 3. Diferencia entre las normas de la UE y las directrices de la OMS. Fuente: Tribunal de cuentas europeo (TCE, 2018)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

- Las **partículas secundarias** serán aquellas formadas en el seno de la atmósfera como resultado de procesos físico-químicos a partir de la presencia de precursores gaseosos.
- Mayoritariamente se encuentran dentro de las **partículas finas** o **ultrafinas**. Los principales precursores gaseosos de partículas son el **SO₂**, los **NO_x**, los **COVs** y el **NH₃**.
- Los vapores ácidos se convierten en su mayor parte en partículas (**sulfatos** y **nitratos**) siendo, conjuntamente con los iones amonio, los principales componentes de los **aerosoles**. También se forman partículas secundarias orgánicas (**Secondary Organic Aerosol –SOA-**) derivadas de la oxidación fotoquímica de los COVs.
- Los procesos de transformación gas-partícula y la consiguiente **composición** y **distribución de tamaño** de los **aerosoles secundarios**, están regulados por **diferentes mecanismos cinéticos y de equilibrio químico**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g)

Sabemos que mediante reacciones de oxidación homogéneas en fase gas, **los compuestos de azufre (g) se oxidan a H_2SO_4 (g)**.

La conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g) puede ocurrir por **nucleación**, que es un proceso por el que las **moléculas de gas se agregan para formar un clúster molecular**. Si el clúster alcanza un tamaño crítico (núcleo inicial < 3 nm) este clúster se vuelve estable.

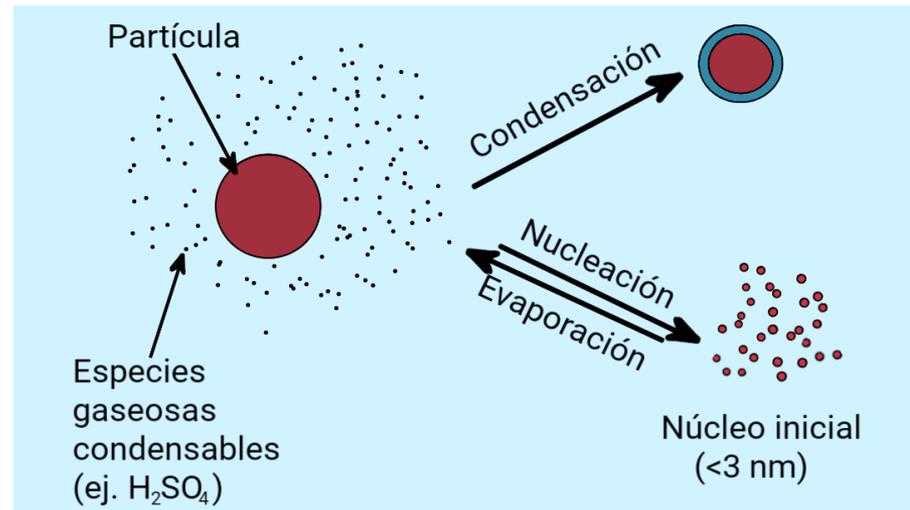


Imagen 5. Conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g).

Fuente: elaboración propia.

La **nucleación homogénea** es una fuente de “**partículas nuevas**” en la atmósfera, **nanopartículas**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g)

La **condensación** de vapores de sulfúrico de baja volatilidad sobre “partículas ya existentes”, es **un proceso competitivo** a la **nucleación**.

El H_2SO_4 (g) tiene una presión de vapor muy baja, (baja tendencia a vaporizarse), y cuando se forma mediante reacciones homogéneas en fase gas, los vapores de sulfúrico pueden **condensar** sobre “**partículas ya existentes**”.

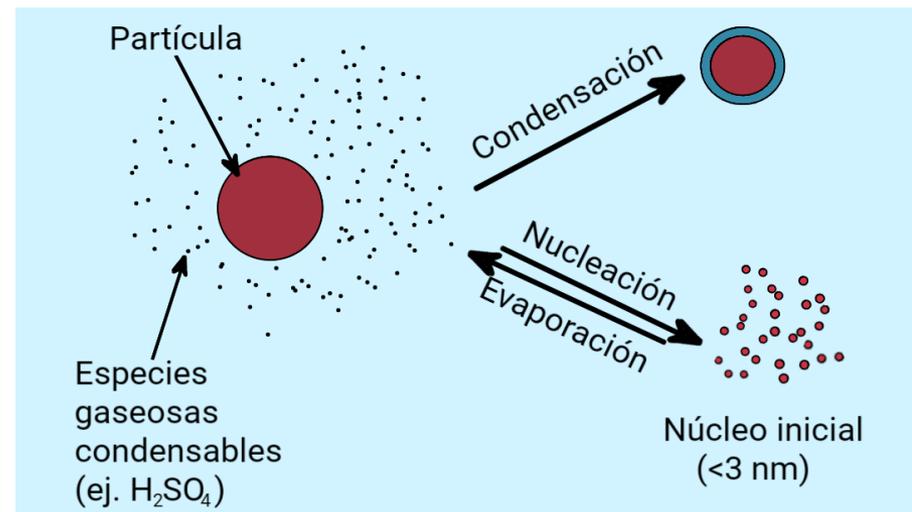


Imagen 5. Conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g).

Fuente: elaboración propia.

En este caso se forman partículas más grandes, núcleos de **aitken** y/o del modo de **acumulación**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

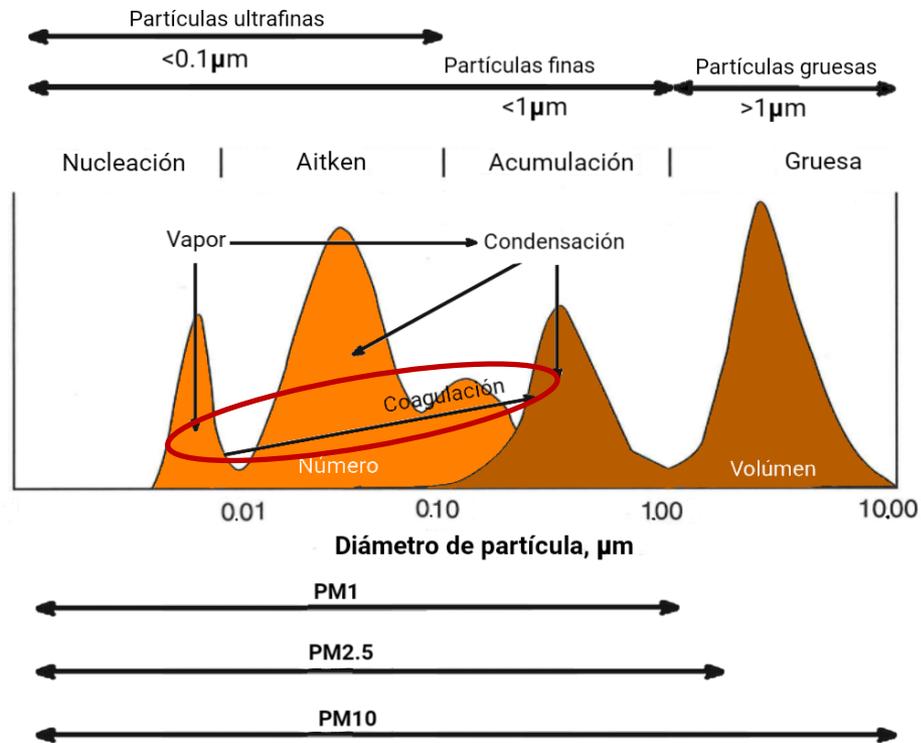
5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

La **coagulación** es la unión de dos partículas por contacto. Es un proceso por el que **partículas**, “partículas preexistentes”, colisionan y se quedan unidas juntas, formando conglomerados de partículas.

El contacto es una condición necesaria pero no suficiente para que haya coagulación.

Este proceso está favorecido por la gran movilidad de las partículas en el modo de nucleación.

En el proceso de **coagulación** se reduce el número de partículas cm^{-3} .

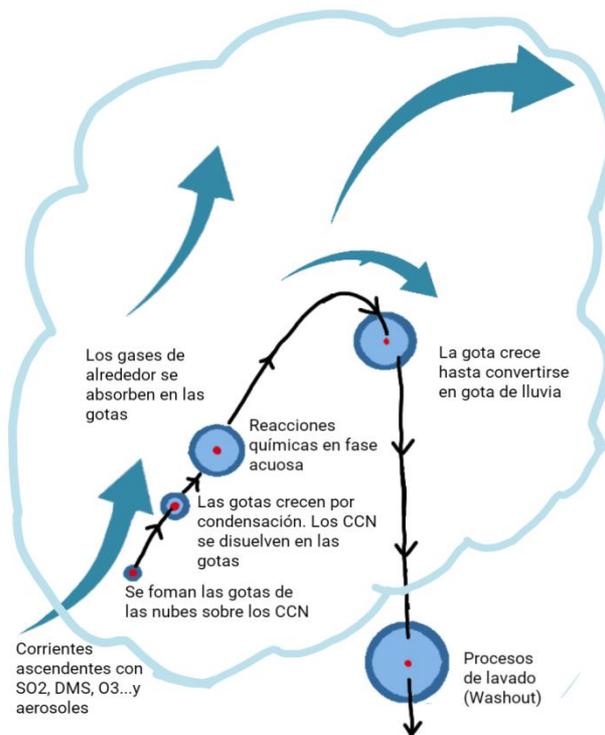


QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g)

Una fracción de los aerosoles, H_2SO_4 H_2O , “desaparecen” dentro de las nubes al actuar como **núcleos de crecimiento de las gotitas de la nube**. Los núcleos de condensación de nubes (CCN), serán sólo una fracción de las partículas del aerosol. El resto permanece en el aire, entre las gotitas de la nube: es el aerosol intersticial.



Además, pueden transcurrir **reacciones en fase acuosa**, que contribuyen de forma significativa a la **oxidación del SO_2** : el contacto del gas y sus oxidantes con las gotas de agua, conduce a la formación de las especies oxidadas e hidrolizadas.

Tierra

Imagen 6. Procesos que afectan a la composición química del agua de las nubes y la precipitación. Fuente: elaboración propia. (Adaptada de WALLACE, J.M., HOBBS P.V. Atmospheric science: an introductory survey. 2nd ed. Washington: Academic Press, 2006).

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Las partículas finas son usualmente ácidas, debido a la presencia de ácidos no neutralizados, **aunque la existencia de los aerosoles de nítrico y sulfúrico solo es posible cuando las concentraciones de amonio atmosférico son muy bajas o no existen.**

Por ello, los dos ácidos HNO_3 y H_2SO_4 **participan en reacciones ácido-base con el amoníaco, la base más abundante en la troposfera y se transforman** en las sales solubles **sulfato de amonio y nitrato de amonio**

En presencia de NH_3 el H_2SO_4 **se neutraliza a diferentes formas de sulfato amónico**, cuya composición química depende del NH_3 gaseoso. Las formas neutralizadas de sulfato amónico pueden existir como **partículas sólidas o líquidas.**

H_2SO_4 (p), puede existir únicamente en ausencia de NH_3 atmosférico: cerca de grandes fuentes emisoras de acidez y en la parte superior de la troposfera.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Por su parte el HNO_3 (g) es el producto final de la oxidación homogénea en fase gas de los compuestos de nitrógeno atmosféricos. El HNO_3 (g) puede encontrarse en fase gas a concentraciones significativas, mientras que el H_2SO_4 (g), al ser poco volátil, sólo se encuentra en forma de aerosol.

El HNO_3 (g), cuya deposición atmosférica es rápida ([CSIC, 2012](#)), es **muy soluble en agua** (ver constantes de la ley de Henry). La difusión en aerosoles líquidos acuosos puede **eliminar una fracción considerable de HNO_3 (g) de la fase gaseosa**.

Si bien las sales de sulfato y de nitrato se forman inicialmente a partir de los ácidos en las partículas acuosas, la evaporación del agua puede originar la **producción de partículas sólidas**: aerosoles de nitrato y sulfato.

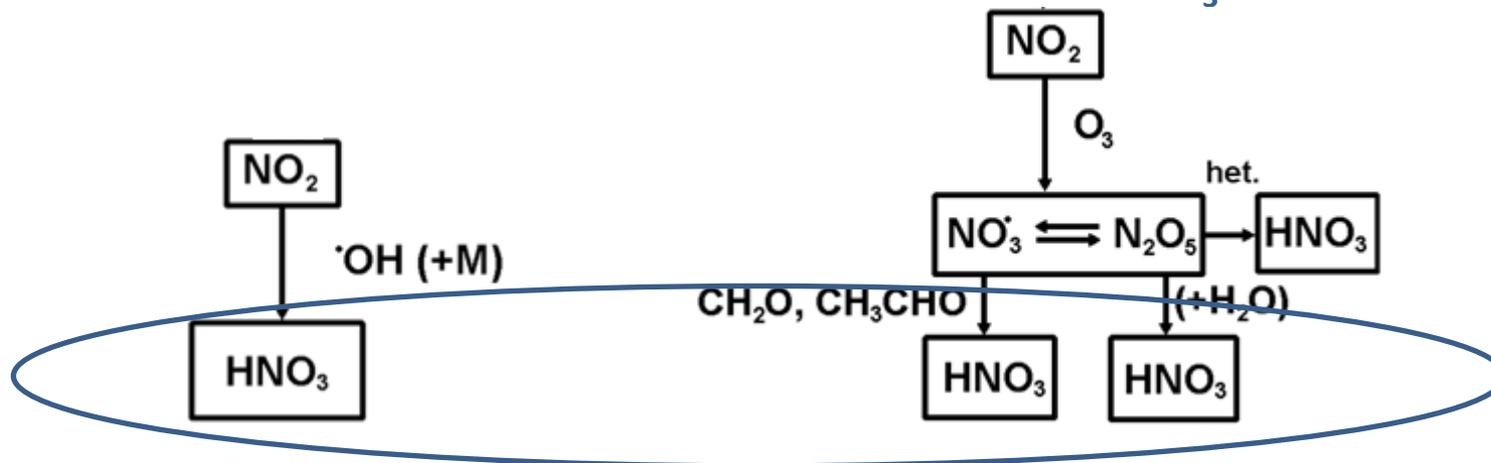
QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Conversión gas-partícula del HNO_3 (g)

Durante el día: $\cdot\text{OH}$

Por la noche: $\text{NO}_3\cdot$



La base más abundante en la troposfera es el $\text{NH}_3(\text{g})$ que con el $\text{HNO}_3(\text{g})$ da lugar a un equilibrio con $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}, \text{aq})$.

El $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}, \text{aq})$ tiene una presión de vapor apreciable y puede vaporizarse para regenerar el $\text{NH}_3(\text{g})$ y $\text{HNO}_3(\text{g})$. La reacción de conversión es **reversible**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Los sulfatos tienden a acumularse en partículas pequeñas

Relaciones entre composición y tamaño de partícula

- Se encuentran predominantemente en las partículas **finas**:

- los iones SO_4^{2-} , NH_4^+ y H^+
- el C elemental y C orgánico secundario, y algunos metales de transición.

- Se encuentran tanto en partículas **finas como gruesas** componentes como el **K** y el NO_3^- , pero proceden de diferentes fuentes o mecanismos:

- el K en partículas finas procede de la combustión de madera; en gruesas del suelo,
- el NO_3^- en partículas finas procede principalmente de la reacción de HNO_3 gas con NH_3 gas para formar NH_4NO_3 ; en las gruesas procede principalmente de la reacción de HNO_3 gas con partículas gruesas preexistentes.

Los nitratos se pueden evaporar de las partículas mas pequeñas, depositándose sobre las mas grandes.



QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.3.2.- Procesos de transformación de los aerosoles

Respecto al contenido orgánico medio de las partículas **finas** es generalmente mayor que el de las partículas **gruesas**. En episodios de smog fotoquímico, se forman partículas finas en suspensión que contienen carbono orgánico cuando se combinan los COV y los NOx.

Finalmente, el **transporte** y **deposición** de los aerosoles esta afectado por sus propiedades fisicoquímicas. En general:

- Los **nitratos** al existir en gran proporción también en fase gaseosa y al ser los **diámetros** de las partículas **mayores** se depositan mas fácilmente sobre el suelo, vegetación y masas de agua.
- Los **sulfatos** son **transportados** a distancias más largas.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

El término deposición seca o húmeda se refiere al **mecanismo de transporte** y no a la naturaleza de la superficie. La superficie misma puede ser seca o húmeda.

Deposición seca. Transferencia a la superficie terrestre de gases y partículas en periodos en los que **no se produce precipitación**. Este proceso es importante sobretodo en las **proximidades de los focos de emisión**.

Deposición húmeda. Incluye los mecanismos de deposición en los que **interviene el agua**. Este proceso puede ser importante en zonas situadas **incluso a miles de kilómetros de las fuentes**.

La importancia relativa de ambas vías es difícil de cuantificar.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición seca

Una forma útil de relacionar los valores de la **velocidad de deposición seca** con las **características de la superficie** es parametrizarlos a través de una analogía con resistencias eléctricas.

Normalmente, suele emplearse el término de **resistencia al transporte de materia**, en el que la resistencia total (r_t) se expresa como la suma de varios factores asociados a diversas regiones de la atmósfera:

$$V_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} = \frac{1}{r_t}$$

resistencia aerodinámica **resistencia superficial** **resistencia de la superficie receptora**

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición seca

- r_a = **resistencia aerodinámica**. Es la resistencia al transporte de materiales entre el nivel de referencia (z) y la subcapa laminar próxima a la superficie. **Independiente de la especie que va a ser transferida**. Este proceso está controlado por la **difusión turbulenta** y, por lo tanto, depende de **parámetros meteorológicos**.
- r_b = **resistencia superficial**. Es la resistencia al transporte de materia **a través de la subcapa laminar** adyacente a la superficie receptora (10^{-1} - 10^{-2} cm de espesor).
- r_c = **resistencia de la superficie receptora**. También denominado **término de transferencia** y está asociado con la **interacción química** entre el material transportado y la superficie receptora.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición seca

La ecuación de velocidad de **deposición seca para partículas** debe modificarse puesto que **el término de transferencia (r_c) no existe**, ya que **una vez que la partícula alcanza la superficie, se deposita**. Por otro lado, si la partícula tiene una **velocidad de sedimentación apreciable**, ésta contribuye a la velocidad de deposición.

El movimiento de las **partículas más pequeñas** es *análogo al de las moléculas en estado gas*.

La ***sedimentación gravitacional*** *potenciada por la turbulencia* es el mecanismo dominante para **partículas grandes**.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Factores que influyen en la velocidad de deposición seca:

- Factores meteorológicos
- Características físico-químicas de las especies que van a ser depositadas
- Propiedades de las superficies receptoras

Tabla 5. Procesos que intervienen en la deposición seca de contaminantes en fase gaseosa y particulada en función del tamaño.

TIPO DE RESISTENCIA	GASES	PARTICULAS ($\tau < 0,1 \mu\text{m}$)	PARTICULAS ($\tau > 1 \mu\text{m}$)
AERODINAMICA	Transporte turbulento	Transporte turbulento	Transporte turbulento y sedimentación
SUPERFICIAL	Movimiento Browniano	Movimiento Browniano	Inercia
TRANSFERENCIA	Reacciones físico-químicas	Adherencia por contacto	Intercepción

La velocidad de deposición de partículas depende principalmente del tamaño de las mismas

La velocidad de deposición de gases depende principalmente de las reacciones físico-químicas en la superficie receptora.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición húmeda

El depósito húmedo (**scavenging**), incluye la incorporación de contaminantes en las gotas que forman las nubes y oxidación de algunos gases en el periodo de formación de la nube, así como la captación de gases y partículas por las gotas de lluvia en su caída hacia la superficie terrestre.

Estos procesos físico-químicos se denominan:

- **Rainout**: mecanismos que conducen a la incorporación de contaminantes en las gotas que forman las nubes.
- **Washout**: mecanismos que conducen a la incorporación de gases y partículas en las gotas de lluvia en su camino descendente desde la base de las nubes hasta la superficie terrestre.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

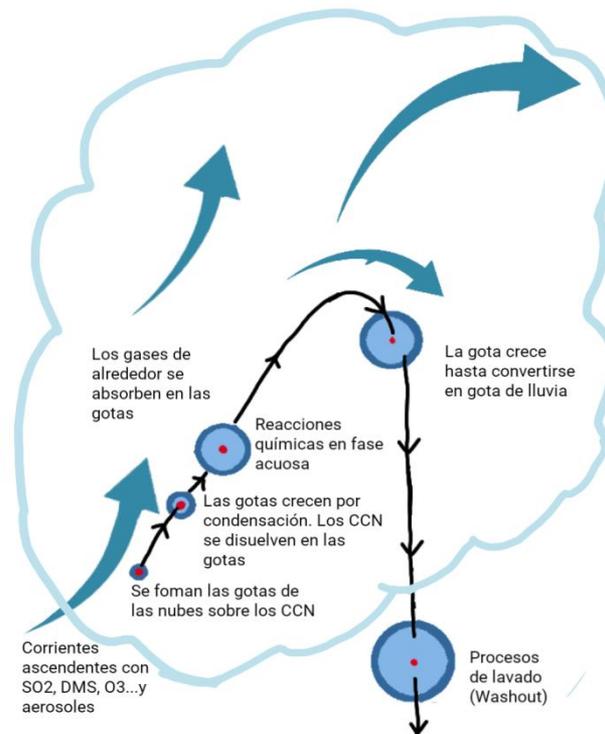
5.4.- Deposición atmosférica

Deposición húmeda

Rainout

Procesos que se producen en el interior de las nubes:

Incorporación de contaminantes en las gotas que forman las nubes y conduce a la formación de especies oxidadas e hidrolizadas



Washout

Procesos de lavado: captación de gases y partículas por las gotas de lluvia en su caída hacia la superficie terrestre

Tierra

Imagen 6. Procesos que afectan a la composición química del agua de las nubes y la precipitación. Fuente: elaboración propia. (Adaptada de WALLACE, J.M., HOBBS P.V. Atmospheric science: an introductory survey. 2nd ed. Washington: Academic Press, 2006).

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición húmeda: Rainout

Procesos que se producen en el interior de las nubes: Incorporación de contaminantes en las gotas que forman las nubes y conduce a la formación de especies oxidadas e hidrolizadas.

1) Formación de gotas a partir de **partículas ya existentes** en la atmósfera: **núcleos de condensación de nube** (CCN: *Cloud Condensation Nuclei*).

2) Integración de gases en las gotas de la nube y **reacción de oxidación** en fase acuosa:

Tiempo necesario para:

- la difusión de la especie gaseosa.
- la transferencia del gas a través de la interfase gas – líquido.
- producirse la ionización
- producirse la difusión en la gota
- desarrollarse las reacciones en fase líquida

SO₂ (g): integración importante debido a su rápido equilibrio con las gotas de las nubes.

La integración de NO₂ (g) se realiza principalmente en forma de HNO₃ (g)

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición húmeda: Washout

Procesos limitados por el pequeño espacio de tiempo en que deben realizarse, que es precisamente el **tiempo invertido por la gota en su caída.**

Proceso de lavado de partículas: Difusión Browniana, impacto inercial e **intercepción mecánica** con las gotas de lluvia.

Domina la captación de partículas pequeñas, mientras que los procesos de impacto inercial e intercepción, son importantes para la captación de partículas de gran tamaño

Proceso de lavado de gases: contacto con la superficie líquida, paso a través de la interfase gas-líquido, desplazamiento al interior del líquido y reacción química o permanencia en estado gas disuelto.

QUÍMICA ATMOSFÉRICA HETEROGENEA

5.4.- Deposición atmosférica

Deposición ácida

Se refiere a la deposición en la superficie de ácidos acuosos, sales ácidas y gases ácidos.

- La deposición seca de los precursores de los ácidos, SO_2 y NO_2 , es importante y excede en muchos lugares áridos y de clima seco a su deposición húmeda como ácidos.
- El HNO_3 es extraordinariamente soluble en agua, por lo que es eliminado de la atmósfera muy rápidamente tanto en procesos de deposición seca como húmeda. La presencia de nitrato en la precipitación es el resultado de la captación de aerosoles o del gas ácido nítrico.
- El H_2SO_4 es muy poco volátil y su deposición transcurre principalmente a través de aerosoles.