

Chapter Title: EL ESMOG FOTOQUÍMICO

Book Title: Introducción a la contaminación atmosférica

Book Author(s): Héctor Torquera González

Published by: Ediciones UC

Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/j.ctt1bhkqvz.9>

JSTOR is a not-for-profit service that helps scholars, researchers, and students discover, use, and build upon a wide range of content in a trusted digital archive. We use information technology and tools to increase productivity and facilitate new forms of scholarship. For more information about JSTOR, please contact support@jstor.org.

Your use of the JSTOR archive indicates your acceptance of the Terms & Conditions of Use, available at <https://about.jstor.org/terms>



JSTOR

Ediciones UC is collaborating with JSTOR to digitize, preserve and extend access to *Introducción a la contaminación atmosférica*

Capítulo 6

El esmog fotoquímico

EL ESMOG FOTOQUÍMICO

6.1 Introducción

La tropósfera se comporta como una parte especial de la atmósfera. El intercambio de especies químicas entre la tropósfera y la estratósfera es mucho más lento que el mezclado de contaminantes dentro de la tropósfera. Esto se debe a que la tropósfera posee un perfil promedio de temperatura que garantiza condiciones inestables con turbulencia persistente, mientras que en la estratósfera la situación es la opuesta, con estratificación y estabilidad atmosférica causada por el aumento de la temperatura con la altura debido a la absorción de radiación en la capa de ozono (ver Capítulo 4).

En la tropósfera se emiten miles de compuestos químicos (esencialmente en la superficie) y aquellos compuestos con vidas medias menores a un año (los más reactivos) son transformados químicamente allí; los que poseen una mayor vida media terminan distribuyéndose en toda la atmósfera, como los pesticidas, las sustancias que dañan la capa de ozono y los gases de efecto invernadero.

Aunque la radiación solar más energética (UV) es filtrada y removida en la estratósfera por el ozono, todavía llega radiación con suficiente energía como para promover reacciones significativas en la tropósfera. Un factor muy importante, como se verá más adelante, es la presencia de vapor de agua, que favorece la condición oxidante de la tropósfera. La química de la tropósfera incluye a todas las reacciones que forman y destruyen el ozono, que es el principal contaminante fotoquímico presente.

La química de la tropósfera involucra la oxidación de compuestos orgánicos por acción de la radiación solar y en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x). Al igual que en una llama, la oxidación se propaga en la mezcla aire/

combustible a través de reacciones con radicales libres (compuestos químicos altamente reactivos). Sin embargo, este “combustible” atmosférico está presente en muy baja concentración, del orden de partes por millón (ppm). Dadas estas bajas concentraciones, se requiere una fuente externa de energía para promover las reacciones, la cual proviene de la radiación solar.

El hidrocarburo más predominante en la atmósfera es el metano (CH_4), de manera que el nivel basal del ozono está asociado precisamente a la fotoquímica del metano, y en menor medida a la del CO. Por otra parte, las emisiones antropogénicas liberan a la atmósfera una gran cantidad de compuestos orgánicos, y la vegetación contribuye con emisiones considerables de este tipo de compuestos (emisiones biogénicas). Debido al uso creciente de combustibles fósiles, en las zonas urbanas e industrializadas se alcanzan niveles de NO_x considerablemente mayores a los valores naturales o de background, y estos compuestos también son ingredientes claves de la fotoquímica.

La tropósfera es un medio oxidante, y la tendencia de todas las especies químicas es de moverse hacia mayores estados de oxidación. Así por ejemplo, los hidrocarburos se oxidan a aldehídos, luego a ácidos y finalmente a CO_2 y agua; los compuestos sulfurados pasan del H_2S al SO_2 y después al H_2SO_4 ; de la misma forma, el NO (óxido nítrico) pasa a NO_2 y eventualmente a HNO_3 . El problema con esto es que se terminan generando aerosoles secundarios (sulfatos y nitratos) debido a la presencia de amoníaco en el ambiente (Capítulo 3). Es decir, se hace necesario entender el fenómeno en su conjunto para poder abordar su control o mitigación de impactos en forma integral.

Comenzaremos primero por analizar la dinámica global de los contaminantes en la atmósfera y luego vamos a pasar al caso particular del ozono troposférico.

6.2 Ciclo de vida de los contaminantes en la atmósfera

La dinámica de los contaminantes en la atmósfera se puede iniciar de dos modos, ya sea por emisión directa (vía primaria) o bien debido a reacciones químicas (vía secundaria).

La destrucción de los contaminantes se lleva a cabo mediante dos rutas. La primera ruta recibe el nombre de *depositación*, y consiste en la “caída” del compuesto al suelo, ya sea gracias a la solubilización del contaminante en gotas de lluvia (o nieve), lo que se conoce como mecanismo de depositación húmeda, o a la precipitación hacia el suelo por interacción con él, que corresponde al mecanismo de depositación seca. La segunda ruta es por *destrucción o generación química*.

Un dato relevante es cuánto permanece el contaminante en la atmósfera, o en otras palabras, establecer su tiempo de residencia en ella. Así, si se conocen los tiempos y/o velocidades de transporte en la atmósfera (ver tabla siguiente), es posible estimar, por ejemplo, el radio de impacto de una cierta emisión. Además, las diferencias en el tiempo de residencia son claves a la hora de simplificar los mecanismos fotoquímicos que se verán más adelante.

TABLA 6.1
Tiempos característicos de transporte atmosférico

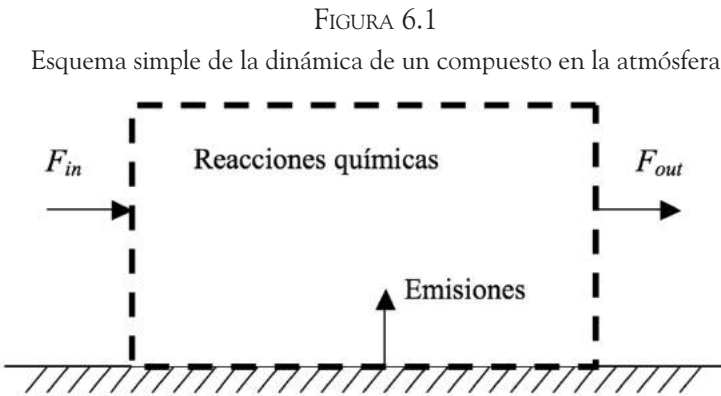
Origen-destino	Intervalo	Promedio
Entre hemisferios norte y sur	0,7-1,8 años	1 año
Tropósfera a estratósfera	0,8-2 años	1,4 años
A través de un hemisferio (horizontalmente)	1-2 meses	
Movimiento vertical troposférico	Horas a días	

6.2.1 Tiempo de residencia de un contaminante en la atmósfera

Para una masa de aire cualquiera que colinda con la superficie, es posible escribir la siguiente ecuación de balance (ver figura 6.1):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de} \\ \text{acumulación} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de entrada} \\ \text{de contaminantes} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de salida} \\ \text{de contaminantes} \end{array} \right\} +$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de emisión} \\ \text{+ producción química} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de remoción} \\ \text{+ destrucción química} \end{array} \right\}$$

Ecuación 6.1



Si denominamos Q a la cantidad de contaminantes en el volumen de control, F al flujo de entrada/salida, P a la tasa de producción total y R a la de destrucción total, el balance anterior se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ}{dt} = F_{in} - F_{out} + P - R \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Se define el *Tiempo medio de residencia* de un contaminante, como sigue:

$$\tau = \frac{Q}{R + F_{out}} \quad \text{Ecuación 6.3}$$

O sea, es el tiempo que demoraría en desaparecer una masa Q de contaminantes, ya sea por salida del sistema (por turbulencia o boyancia), por depositación o destrucción química.

Introduciendo esta expresión en el balance, para estado estacionario, es posible obtener la siguiente igualdad:

$$\tau = \frac{Q}{R + F_{out}} = \frac{Q}{P + F_{in}} \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Además, si el sistema es la atmósfera completa, una superficie cerrada u otra tal que $F_{in} = F_{out} = 0$, en estado estacionario se tiene:

$$\tau = \frac{Q}{P} = \frac{Q}{R} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

La expresión anterior es útil, pero es compleja de usar. Es difícil determinar directamente la tasa de remoción de un contaminante. Sin embargo, una buena parte de los procesos de destrucción química pueden ser expresados mediante una cinética de primer orden ($-r_A = k C_A$). De esta manera, se puede escribir lo siguiente:

$$R_Q = k_Q \cdot Q \quad \text{Ecuación 6.6}$$

Donde el subíndice Q indica remoción por destrucción química. Introduciendo esta expresión en la ecuación (6.5) se llega a:

$$\tau_Q = \frac{Q}{R_Q} = \frac{Q}{k_Q \cdot Q} = \frac{1}{k_Q} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

Para el caso de depositación (seca y húmeda), se puede suponer análogamente un comportamiento de primer orden:

$$R_S = k_S \cdot Q; \quad R_H = k_H \cdot Q \quad \text{Ecuación 6.8}$$

Sumando las expresiones (6.6), (6.7) y (6.8), se obtiene un valor para la remoción total R:

$$R = R_H + R_S + R_Q = (k_Q + k_S + k_H) \cdot Q \quad \text{Ecuación 6.9}$$

Incorporando este resultado en la ecuación (6.4), se llega a que:

$$\tau = \frac{Q}{R} = \frac{Q}{(k_Q + k_S + k_H) \cdot Q} = \frac{1}{k_Q + k_S + k_H} \quad \text{Ecuación 6.10}$$

De la ecuación anterior, se aprecia que el proceso más rápido —o sea, el de mayor coeficiente k — es el que determina el tiempo de residencia del contaminante en la atmósfera. Para compuestos muy reactivos, se puede suponer que $k_Q \gg k_H$ y $k_Q \gg k_S$, por lo que $\tau \approx 1/k_Q$. Nótese que el tiempo de vida en los procesos de primer orden no depende de la concentración de los contaminantes.

La definición de τ también se puede ampliar a cinéticas de mayor orden. Supongamos, por ejemplo, que el contaminante A es oxidado por un radical hidroxilo:



La tasa de remoción de A sigue una cinética de segundo orden ($-r_A = k \cdot [A][\cdot OH]$). Si X_A es la cantidad total de A en la atmósfera, y si asumimos una concentración uniforme de radicales OH en la atmósfera, entonces $R_A = k \cdot X_A \cdot [\cdot OH]$. De esta manera, el tiempo de residencia queda como:

$$\tau_A = \frac{X_A}{R_A} = \frac{X_A}{k[\cdot\text{OH}]X_A} = \frac{1}{k[\cdot\text{OH}]} \quad \text{Ecuación 6.12}$$

Un procedimiento similar se puede utilizar para contaminantes que desaparecen siguiendo cinéticas de mayor orden. Además, es posible que un mismo compuesto A desaparezca mediante dos mecanismos distintos que incluso pueden ser de diverso orden. En estos casos, el proceso para calcular τ es análogo al recién descrito, salvo que ahora aparecen las concentraciones del resto de los compuestos que intervienen en la degradación de A, con lo cual ahora el problema es colectivo, es decir, depende de las concentraciones de muchas especies, no solo de la concentración de A.

Por regla general, resulta mucho más fácil obtener el tiempo de vida de un contaminante a partir de las constantes de reacción o de remoción (ecuaciones 6.7 o 6.10) que a partir de datos de emisiones y/o remoción total (ecuación 6.4), pues esta última información es más difícil de conseguir. Sin embargo, esto no quiere decir que el cálculo a partir de las constantes sea exacto, dada la naturaleza de la química atmosférica (concentraciones bajas, gran cantidad de compuestos presentes, mezclado heterogéneo, reacciones fotoquímicas, etcétera). A pesar de lo anterior, estos cálculos sencillos permiten *estimar* si los compuestos son transportables a cortas, medianas o largas distancias, como también son un eficiente modo de *comparación* de las velocidades de aparición/desaparición de sustancias.

A modo de ejemplo, el etano (C_2H_6) se descompone mediante la reacción con el radical hidroxilo –tal como en la reacción (6.11)–, con una constante de reacción $k_{\text{et}} = 2,57 \cdot 10^{-13} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$. En cambio, el isopreno, compuesto orgánico volátil emitido naturalmente a la atmósfera por los árboles, posee una constante para la reacción con el radical hidroxilo mucho mayor $k_{\text{iso}} = 101 \cdot 10^{-12} \text{ (cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$. Para una misma concentración base del radical $\cdot\text{OH}$ ($1 \times 10^6 \text{ moléculas/cm}^3$), el tiempo de residencia del etano es de aproximadamente un mes (algo más de 28 días), mientras que el del isopreno no supera las dos horas! Por conclusión, una emisión fugitiva de etano puede ser arrastrada por cientos (incluso miles) de kilómetros (**ver Tabla 6.1**), cosa que no ocurriría con las emisiones de isopreno causadas por un bosque.

La siguiente tabla entrega estimadores de los tiempos de residencia de diversos compuestos químicos en la atmósfera⁵⁷.

⁵⁷ Referencia: Molina, L.T. & M.J. Molina, Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment, Kluwer, 2002.

TABLA 6.2
Tiempos de residencia en la atmósfera

Compuesto	Tiempo de residencia
1,3 butadieno	2 horas
Formaldehído	4 horas
Benceno	10 días
Alquenos, hidrocarburos aromáticos	Horas hasta 2 días
Óxidos de nitrógeno (NOx)	1 día
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)	Horas a días
Dióxido de azufre (SO ₂)	Días
Amoniaco (NH ₃)	1-7 días
Partículas respirables (PM ₁₀)	5 a 10 días
Partículas respirables finas (PM _{2.5})	5 a 10 días
Plomo	5 a 10 días
Monóxido de carbono (CO)	2 meses
Dióxido de carbono (CO ₂)	3 a 4 años
Metano (CH ₄)	8-10 años
Hidrocarburos clorados y fluorados (CFCs)	Años

Ejemplo 6.1

Se tiene una planta termoeléctrica localizada en un valle de 10 km de largo y 3 km de ancho, con elevaciones de terreno de 1.000 m a cada lado. La planta emite continuamente 1.000 moles de SO₂/h (peso molecular = 64). En ciertas condiciones en que la altura de mezclado es de 500 m sobre el suelo del valle, se encuentra que la concentración promedio de SO₂ en el valle es de 10 (µg/m³). Posteriormente se mantiene la altura de mezclado en 500 m, pero ahora empieza a llover lentamente, de manera que el SO₂ es absorbido por las gotas, y este proceso de remoción húmedo tiene asociado un tiempo de residencia para el SO₂ de 2 horas. Calcule la concentración promedio de SO₂ en el valle en estas condiciones.

a) En la situación inicial se tiene que: $\tau_1 = Q_1/P$, en donde

$$Q_1 = [\text{SO}_2] \cdot V = 10 \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)} (10.000 \cdot 3.000 \cdot 500) \text{ m}^3 \cdot 10^{-6} \text{ (g/}\mu\text{g)} = 150.000 \text{ g}$$

$$P_1 = 1000 \cdot 64 = 64.000 \text{ g/h, luego } \tau_1 = 150.000/64.000 = 2,34 \text{ h}$$

- b) En la situación con lluvia se tiene ahora que, como se trata de procesos simultáneos:

$$1/\tau_{\text{Final}} = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 = 1/2,34 + 1/2 = 0,93 \text{ h}^{-1} \Rightarrow \tau_{\text{Final}} = 1,08 \text{ h} = Q_2/P$$

$$\text{Luego se tiene que } Q_2 = 1,08 \text{ h } 64.000 \text{ g/h} = 69.120 \text{ g}$$

Y la concentración de SO_2 ahora está dada por:

$$[\text{SO}_2] = Q_2/V = (69.120 \text{ g } 10^6 \text{ (}\mu\text{g/g)}) / (1,5 \cdot 10^{10} \text{ m}^3) = 4,6 \text{ (}\mu\text{g/m}^3)$$

Luego la acción de la lluvia redujo el tiempo de residencia del SO_2 en el aire y su concentración se disminuyó aproximadamente a la mitad.

Ejemplo 6.2

El vapor de agua ingresa a la atmósfera por evaporación y se pierde por precipitación. Si la masa total de vapor de agua en la atmósfera es de $1,3 \times 10^{16} \text{ kg}$ y la precipitación promedio sobre la superficie terrestre es de $0,2 \text{ cm/día}$, calcule el tiempo de residencia del vapor de agua en la atmósfera en días.

Usando un radio de la tierra $R = 6.400 \text{ km}$, su superficie es $4\pi R^2 = 5,1 \times 10^{14} \text{ m}^2$, por lo que el volumen de agua que precipita es de $1,0 \times 10^{12} \text{ m}^3/\text{día}$, y como la densidad del agua es 1.000 kg/m^3 , esto produce una masa precipitada $P = 1,0 \times 10^{15} \text{ kg/día}$, por lo que el tiempo de residencia es, usando la ecuación (6.5):

$$\tau = \frac{Q}{P} = \frac{1,3 \times 10^{16} \text{ kg}}{1,0 \times 10^{15} \text{ kg/día}} = 13 \text{ días}$$

Lo que sugiere que las partículas emitidas en la tropósfera no alcanzan en promedio a dar una vuelta completa a la tierra (**Tabla 6.1, Figura 4.1**). Es decir, las partículas constituyen un problema a escala regional, pero no a escala global.

6.2.2 Tiempo de residencia y estado pseudoestacionario

Si se desea plantear la ecuación de conservación de masa (6.1) para distintas especies, que incluya la generación y destrucción de sustancias químicas de la atmósfera, se llega a una gran complejidad, en cuanto a la cantidad de variables (especies) y reacciones que acoplan unas ecuaciones con otras. Por ejemplo, en el balance del $\text{MP}_{2,5}$ aparecería la formación de sulfato a partir de la oxidación del SO_2 , la que a su vez se presenta como pérdida en el balance del

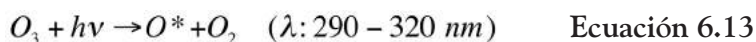
SO₂ gaseoso. Por esto, se necesita establecer algunos criterios para simplificar dichos balances y poder resolverlos.

Además, en un sistema de múltiples reacciones químicas algunos productos tienen tiempos de residencia de varios órdenes de magnitud menores a otros, lo que por lo general ocurre con algunos radicales libres, los cuales son especies muy energéticas. Cuando se presentan diferencias tan significativas, una aproximación usual es considerar las especies de menor τ (por ejemplo, menores a un segundo) como si estuvieran en estado pseudoestacionario, lo que en la práctica significa asumir que la velocidad de generación es igual a la de destrucción de la misma especie. En otras palabras, τ se aproxima al valor cero. Esta aproximación disminuye considerablemente la complejidad de ciertos sistemas de contaminantes secundarios, como es el caso de la formación de ozono a partir de NO_x y compuestos volátiles orgánicos.

6.3 Mecanismo de la fotoquímica

6.3.1 La presencia del radical hidroxilo (OH)

Ya se había mencionado que la tropósfera es un medio oxidante. La especie que es responsable de esta característica es el radical hidroxilo (OH), una especie altamente reactiva en la tropósfera, a tal punto de que se le denomina el detergente troposférico. La formación de este radical se debe principalmente a la presencia de la columna de ozono, que está en 10% en la tropósfera. El ozono se fotoliza al ser impactado por la radiación UV en un intervalo estrecho de longitud de onda:



Esta da origen al oxígeno monoatómico en estado excitado (O^{*}). Este átomo excitado puede reaccionar con alguna molécula más grande como oxígeno o nitrógeno, con lo cual se remueve el exceso de energía y el átomo vuelve a su estado basal:



Sin embargo, debido a la elevada presencia de vapor de agua en la tropósfera (del orden de 10⁴ ppm), aproximadamente 10% del oxígeno excitado

generado por la reacción 6.13 reacciona con el vapor de agua para formar el radical hidroxilo, de acuerdo a la reacción



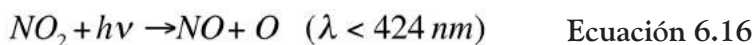
Este radical es clave en las reacciones fotoquímicas que involucran a los hidrocarburos, como veremos más adelante. Con este mecanismo se produce una concentración más o menos uniforme de este radical a escala global con $[\cdot OH] \sim 10^6$ radicales/cm³.

6.3.2 La presencia de óxidos de nitrógeno y el estado fotoestacionario del ozono

Si solo actuaran las ecuaciones que se describen en la sección anterior, el ozono en la tropósfera alcanzaría un estado de equilibrio en el cual la destrucción dada por la fotólisis se compensaría por transporte de ozono desde la estratósfera (donde la concentración de ozono es mayor).

Sin embargo, los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) emitidos por la actividad antropogénica contribuyen a regenerar el ozono en la tropósfera. El óxido nítrico (NO) proviene tanto de fuentes móviles como fijas, originado en reacciones de combustión; normalmente 95% de las emisiones frescas de NO_x consisten en NO, siendo el 5% restante NO₂.

Este mecanismo es iniciado al amanecer cuando la radiación solar empieza a incidir sobre la tropósfera. El principal compuesto con capacidad de absorber energía radiante en esas condiciones es el NO₂, el cual se fotoliza y genera ozono mediante las reacciones:



Donde M representa N₂ u O₂ u otra tercera molécula presente que absorbe el exceso de energía del oxígeno monoatómico. Una vez formado, el ozono reacciona con el NO para regenerar el dióxido de nitrógeno según la reacción (6.18). Las tres reacciones anteriores son muy rápidas, lo cual lleva a analizar las especies NO y NO₂ como el conjunto NO_x = NO + NO₂.

Consideremos primero la dinámica dada por las tres reacciones anteriores. Dado que el O_2 se mantiene constante, hay cuatro especies en el sistema: NO_2 , NO , O y O_3 . Supongamos que colocamos una cierta cantidad inicial de NO_x en un sistema cerrado y lo empezamos a irradiar, de manera que podemos escribir que la tasa de cambio del NO_2 viene dada por la expresión:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] \quad \text{Ecuación 6.19}$$

Y que la tasa de cambio del oxígeno atómico está dada por

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[NO_2] - k_2[O_2][O][M] \quad \text{Ecuación 6.20}$$

Sin embargo, el oxígeno monoatómico es una especie tan reactiva que se puede suponer que la cinética dada por la ecuación (6.20) alcanza rápidamente la condición de estado estacionario (EE) y hacer cero el lado derecho de (6.20), con lo cual se obtiene

$$[O]_{EE} = \frac{k_1[NO_2]}{k_2[O_2][M]} \quad \text{Ecuación 6.21}$$

Nótese que en la expresión anterior $[O]_{EE}$ no es constante, sino que varía con la concentración de NO_2 , de tal forma que siempre se satisface que el lado derecho de (6.20) vale cero. Lo que esto significa es que la concentración de oxígeno atómico se ajusta a los cambios en la concentración de NO_2 , el que a su vez varía mucho más lentamente en el tiempo.

De la misma manera, se puede ver que el ozono se va a ir formando y destruyendo hasta que se alcance una condición de equilibrio. De las ecuaciones anteriores se puede deducir que la concentración de estado estacionario del ozono viene dada por

$$[O_3]_{EE} = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]} \quad \text{Ecuación 6.22}$$

Si las concentraciones iniciales de ozono y NO son bajas, la ecuación anterior se reduce a

$$[O_3]_{EE} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{k_1}{k_3} \right)^2 + \frac{4k_1}{k_3} [NO_2]_0 \right]^{1/2} - \frac{k_1}{k_3} \right\} \quad \text{Ecuación 6.23}$$

En general, el cociente k_1/k_3 tiene un valor típico de 10 ppb, así que de la ecuación anterior se obtiene que el máximo valor de ozono varía entre 18 y 60 ppb cuando el valor inicial del NO_2 se incrementa desde 50 ppb (valor usual en ciudades) hasta 600 ppb (un valor extremadamente alto de NO_2). Luego, en ningún caso este mecanismo explica concentraciones máximas de ozono superiores a 60 ppb.

Por otra parte, los valores de ozono máximos reportados en distintas ciudades del mundo exceden claramente los 100 ppb, lo cual indica que debe haber otro mecanismo que explique los niveles de ozono observados, los que superan ampliamente las predicciones de la ecuación (6.23). Aquí es donde participan los hidrocarburos.

Ejemplo 6.3

Demuestre cómo pasar de la ecuación (6.22) a la ecuación (6.23).

De acuerdo a la ecuación (6.22), la concentración de ozono se incrementa conforme el NO se oxida a NO_2 . Para poder calcular estas concentraciones de NO y de NO_2 aplicamos primero un balance de masa para el nitrógeno atómico

$$[NO] + [NO_2] = [NO]_0 + [NO_2]_0$$

Y considerando la reacción entre ozono y NO dada en (6.18), la cual es muy rápida, se tiene que

$$[O_3] - [O_3]_0 = [NO] - [NO]_0$$

Al reemplazar estas dos expresiones en (6.19), resulta una ecuación de segundo grado para la concentración estacionaria de ozono, que al resolverse entrega la solución

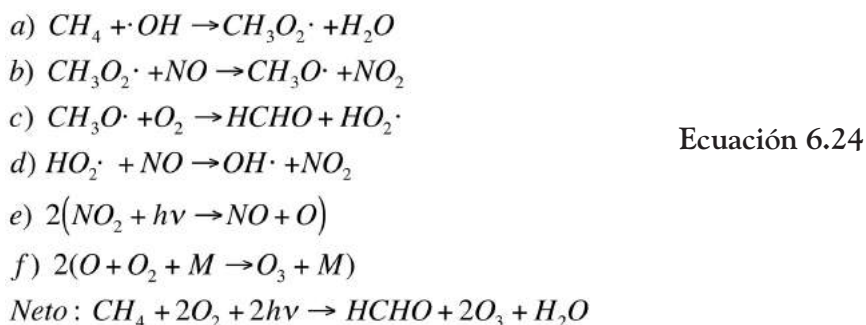
$$[O_3]_{EE} = -\frac{1}{2} \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{k_1}{k_3} \right) + \frac{1}{2} \left\{ \left([NO]_0 - [O_3]_0 + \frac{k_1}{k_3} \right)^2 + \frac{4k_1}{k_3} ([NO_2]_0 + [O_3]_0) \right\}^{1/2}$$

Y si las concentraciones iniciales de NO y ozono en la mañana son pequeñas, entonces se obtiene la ecuación (6.23).

6.3.3 La oxidación del metano y el background global de ozono

Puesto que el metano (CH_4) es el hidrocarburo más abundante en la tropósfera, su interacción con los agentes oxidantes es relevante para entender los niveles basales de ozono a escala global.

El metano es oxidado por el radical hidroxilo, para formar agua y el radical metilo ($\text{CH}_3\cdot$); este reacciona muy rápidamente con el oxígeno del aire para formar el radical metilperóxido ($\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$); este asimismo puede reaccionar con los óxidos de nitrógeno, generando radicales hidroperoxilos ($\text{HO}_2\cdot$), los que a su vez reciclan el radical hidroxilo. La secuencia lleva a la producción de formaldehído (HCHO); cuando la cantidad de óxidos de nitrógeno es suficientemente elevada, predominan las reacciones del NO con los radicales hidroperoxilo y metil peróxido, dando origen al siguiente ciclo de oxidación (incluyendo las reacciones (6.16) y (6.17)):

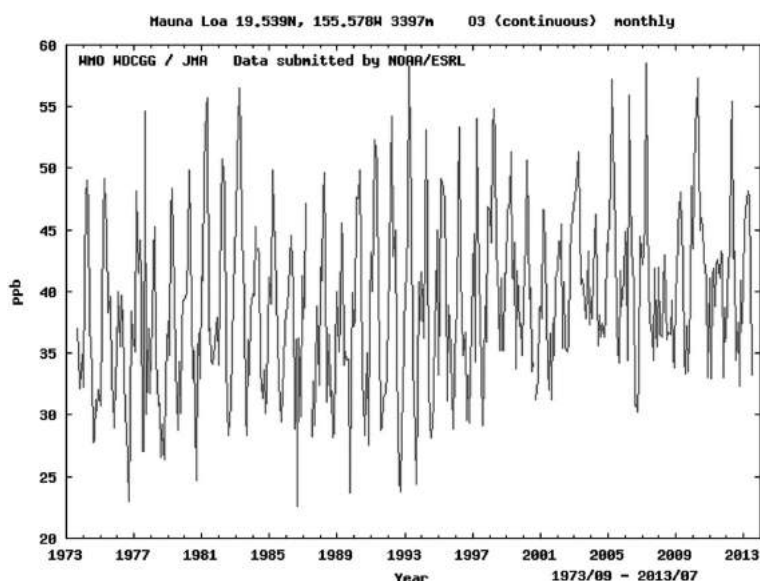


Con lo cual se forman dos moléculas de ozono por cada molécula de metano oxidada a formaldehído (HCHO). De la misma forma, si se analiza la fotooxidación del formaldehído, esta a su vez lleva a una producción adicional de ozono. El resultado neto es que por cada hidrocarburo presente, se va a generar una cantidad adicional de ozono, cuando hay presentes también suficientes NOx para mantener una recirculación importante de radicales libres.

Las emisiones globales de NOx han ido en aumento desde la revolución industrial, lo que ha llevado a un incremento de las concentraciones globales de ozono, como se puede ver en la siguiente figura.

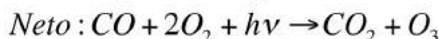
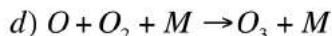
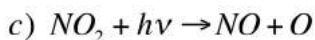
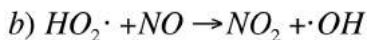
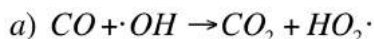
FIGURA 6.2

Niveles de ozono medidos en Mauna Loa, Hawai. Fuente: Global Atmospheric Watch program (http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html)



6.3.4 Oxidación del CO

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es altamente reactivo, de manera que va a tratar de oxidar a cualquier molécula que se le ponga en su camino. Consideremos que le pasa al monóxido de carbono (CO) cuando interactúa con el radical hidroxilo. En primer lugar, el CO va a ser oxidado a CO_2 por el radical hidroxilo, generando un átomo de hidrógeno, el cual va a combinarse muy rápidamente con el oxígeno del aire para formar el radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$). La adición de un átomo de hidrógeno debilita el enlace O-O, con lo cual el radical hidroperoxilo es muy inestable y reacciona mucho más rápidamente que el oxígeno presente; de este modo, si hay presente NO, este va a ser oxidado a NO_2 y se va a formar nuevamente un radical hidroxilo, de modo que el ciclo completo, incluyendo las reacciones (6.16) y (6.17), se puede poner de la siguiente forma:



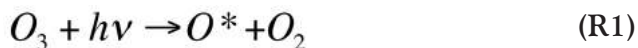
Ecuación 6.25

En resumen, ninguno de los radicales es consumido en este ciclo, el cual se puede considerar una reacción de oxidación catalítica del CO a CO₂. Existe formación neta de ozono debido a que es el radical hidroperoxilo el que oxida el NO a NO₂. Esta cadena de reacciones persiste mientras haya radicales hidroxilo e hidroperoxilo presentes, los cuales solo son removidos por reacciones de terminación.

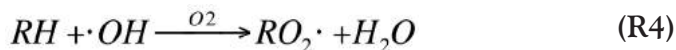
Hasta comienzos de los años setenta se suponía que la atmósfera (incluyendo CO y metano) era inerte. Sin embargo, la estimación de la concentración global del radical hidroxilo generado a partir de la fotólisis del ozono –pero que no había sido medido todavía– llevó a la conclusión de que la vida media del CO en la atmósfera debía ser de solo unas 5 semanas. Esto se demostró categóricamente al analizarse mediciones del isótopo ¹⁴CO de origen cosmológico, las que también mostraron un tiempo de residencia $\tau \sim 5$ semanas para el CO. El radical hidroxilo solo pudo ser medido en forma efectiva a partir de la década de los noventa.

6.4 Mecanismo generalizado de formación del ozono

Resumiendo los resultados de las secciones anteriores, se puede considerar que la fotoquímica de producción del ozono consiste en una cadena de reacciones, cuyo inicio es la fotólisis del ozono y la subsecuente producción de radicales hidroxilo debido a la presencia de vapor de agua:



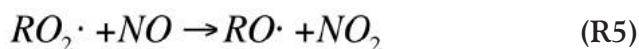
Estas reacciones se propagan mediante la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles por acción del radical hidroxilo. Usando RH como notación de un hidrocarburo genérico, la oxidación del hidrocarburo produce un radical peróxido orgánico



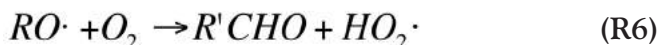
La importancia relativa de los distintos hidrocarburos en la velocidad de la reacción (R4) depende de su abundancia y de su reactividad con el radical hidroxilo. La reactividad generalmente aumenta con el número de átomos de carbono que posea el hidrocarburo, ya que eso implica mayor número de enlaces C-H disponibles para reaccionar con el $\cdot OH$. Los hidrocarburos no saturados (alquenos, alquinos) son altamente reactivos porque el $\cdot OH$ se adiciona rápidamente al enlace C-C doble o triple.

En zonas urbanas muy contaminadas por COV, la gran cantidad de hidrocarburos presentes constituyen sumideros de $\cdot OH$ más importantes que el CO y el CH_4 , presentados en las secciones anteriores.

La etapa siguiente de propagación de la cadena de reacciones es la reacción del radical peróxido orgánico con el NO para formar NO_2 y un radical libre (RO):



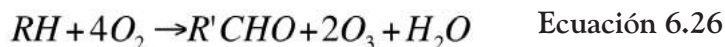
Luego, el dióxido de nitrógeno se fotoliza y da origen a otra molécula de ozono. El radical $RO\cdot$ puede tener diversos destinos: puede reaccionar con el oxígeno molecular, descomponerse térmicamente o isomerizarse. La química entonces se complica, pero en general se puede establecer que se forman compuestos carbonilos y radicales hidropéroxilo:



Seguido de una rápida regeneración de radicales $\cdot OH$:

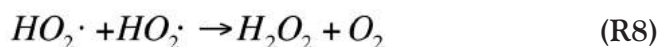


El compuesto carbonilo $R'CHO$ se puede fotolizar para formar radicales o reaccionar con el OH para seguir propagando las reacciones. Tomando en cuenta la fotólisis del NO_2 , la cadena neta de reacciones (R4) a (R7) es:



La cadena de reacciones se termina mediante la pérdida de radicales hidroxilo e hidroperoxilo. Esta pérdida (o destrucción) de radicales ocurre de dos maneras:

- a) Cuando hay concentraciones de NO_x bajas (ejemplo: zonas rurales o remotas) los radicales peróxidos pueden reaccionar entre sí para producir peróxidos y otros compuestos oxigenados. El ejemplo más importante está dado por la reacción:



- b) Cuando hay altas concentraciones de NO_x (zonas urbanas e industriales) el sumidero de radicales es la reacción con NO₂ para producir ácido nítrico gaseoso:



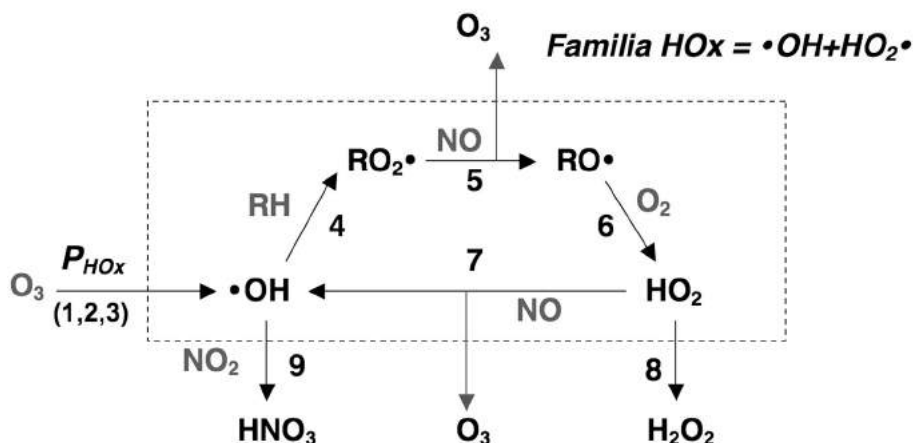
La siguiente figura resume las reacciones generales del sistema COV/NO_x.

FIGURA 6.3

Resumen del mecanismo de formación del ozono troposférico, incluyendo la producción de radicales, las etapas de generación de ozono y de terminación de las reacciones.

El símbolo RH representa cualquier compuesto orgánico volátil (COV).

Fuente: D. Jacob (1999).



En cada paso de la cadena, las etapas de propagación y terminación de radicales entran en competencia. Los radicales hidroxilos son muy eficientes en oxidar el NO a NO₂ siempre que exista suficiente NO; la clave de la fotoquímica es que cada radical libre participa en varias etapas de propagación (conversión de NO a NO₂) antes de extinguirse.

6.5 Producción neta de ozono y estrategias de control

En zonas muy contaminadas por ozono troposférico, tales como Houston y Los Ángeles (EE.UU.), Ciudad de México, San Paulo, Santiago, etcétera, es evidente que se han alcanzado niveles de producción de ozono que son cuantiosos. Esto se debe a que las emisiones de las sustancias precursoras del ozono son elevadas en dichas zonas. Ahora bien, las emisiones de óxidos de nitrógeno provienen casi completamente de la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural, etcétera), mientras que las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) proviene de diversas actividades tales como combustión, evaporación, uso de solventes (industriales y domésticos), pintado de superficies, manufactura química, etcétera. También la naturaleza representa una fuente relevante de emisiones de COV, particularmente terpenos, compuestos altamente reactivos en la atmósfera, tales como el isopreno, α -careno, α -limoneno, entre otros.

Luego, al analizar la contaminación de ozono en una cierta zona urbana, interesa conocer cuáles estrategias son más apropiadas para reducir el ozono, ya sea reduciendo emisiones de NO_x, de COV o de ambos precursores. Para estimar la producción de ozono, asumiremos que la propagación de la cadena es eficiente y de esta forma las velocidades de las reacciones (R4) a (R7) son todas iguales entre sí. La tasa de producción de ozono se puede estimar entonces como

$$P_{Ozono} = k_5 [RO_2 \cdot] [NO] + k_7 [HO_2 \cdot] [NO] = 2k_7 [HO_2 \cdot] [NO]$$

Ecuación 6.27

Dado que hay eficiencia en la cadena de radicales, se puede asumir estado estacionario para el OH, con lo cual de las reacciones (R4) y (R7) se deduce que

$$[OH]_{EE} = \frac{k_7 [HO_2 \cdot] [NO]}{k_4 [RH]}$$

Ecuación 6.28

Ahora, llamando $HO_x = \cdot OH + HO_2\cdot$, y haciendo el balance de estado estacionario, la producción total de estos radicales es igual a su destrucción total, por lo cual se obtiene:

$$P_{HO_x} = k_8 [HO_2\cdot]^2 + k_9 [NO_2] [\cdot OH] [M] \quad \text{Ecuación 6.29}$$

En el caso límite de bajas concentraciones de NO_x (ambientes rurales, por ejemplo), la primera de las velocidades domina en el lado derecho de la ecuación (6.29), ya que el segundo término se puede despreciar. Reemplazando la ecuación (6.29) en la (6.27) se obtiene el resultado:

$$P_{O_3} = 2k_7 \sqrt{\frac{P_{HO_x}}{k_8}} [NO] \quad \text{Ecuación 6.30}$$

Por lo tanto, la producción de ozono depende linealmente de la concentración de NO , y es independiente de la concentración de hidrocarburos (excepto por el efecto en la producción de radicales libres). En este caso se dice que la producción de ozono está en el régimen de limitación por NO_x , pues depende de la entrada de NO_x al sistema (ver siguiente figura, zona inferior).

Considere ahora el otro caso extremo, que la concentración de NO_x sea tan alta (en ciudades muy contaminadas, por ejemplo) que el segundo término del lado derecho de la ecuación (6.29) domine; en tal caso la ecuación (6.29) se puede poner como:

$$[\cdot OH] = \frac{P_{HO_x}}{k_9 [NO_2] [M]} \quad \text{Ecuación 6.31}$$

Reemplazando ahora esta ecuación en la ecuación (6.28) se obtiene el resultado:

$$[HO_2\cdot] = \frac{P_{HO_x} k_4 [RH]}{k_7 k_9 [NO] [NO_2] [M]} \quad \text{Ecuación 6.32}$$

Con lo cual la ecuación (6.27) se puede poner ahora como:

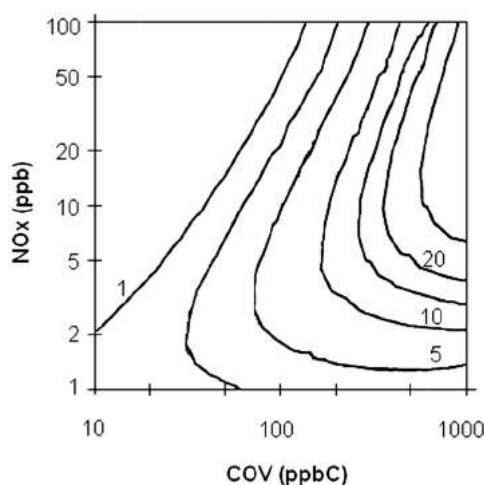
$$P_{Ozono} = \frac{2k_4 P_{HOx} [RH]}{k_9 [NO_2] [M]} \quad \text{Ecuación 6.33}$$

La siguiente figura muestra una representación gráfica de simulaciones hechas con características de ciudades de EE.UU. (Sillman, 1999).

Nótese que en la parte superior de la figura se manifiesta el límite dado por la ecuación (6.33), donde la producción de ozono se incrementa linealmente con las concentraciones de hidrocarburos, pero *varía inversamente* con las concentraciones de NOx. Este caso se llama el *régimen de limitación por hidrocarburos (o de saturación de NOx)*, porque la producción de ozono está limitada por la disponibilidad de COV.

FIGURA 6.4

Curvas de nivel de producción de ozono (ppb/h) para condiciones de verano y cielos despejados en EE.UU. (Sillman, 1999)



Por lo tanto, la dependencia funcional del ozono con respecto a los hidrocarburos y a los NOx es muy diferente en ambos regímenes. La figura siguiente muestra los distintos regímenes de control que se pueden dar.

- a) Una zona controlada por los COV, donde es más eficiente reducir los COV para poder bajar los impactos por la zona. Este régimen se caracteriza por razones molares $COV/NOx \leq 8$.
- b) Una zona controlada por los NOx, donde es más eficiente reducir los NOx viento arriba para poder abatir los impactos por fotoquímica.

Este régimen se caracteriza por razones molares COV/NO_x mayores a 8, y es típico de zonas rurales donde hay mucha emisión natural de COV.

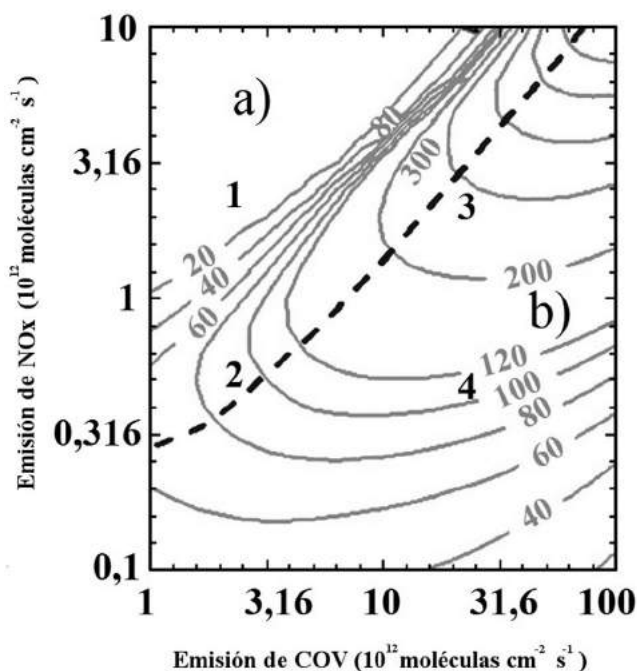
Se puede apreciar además que las reducciones de precursores no causan reducciones proporcionales de ozono, sino que existe no linealidad en la respuesta del ozono frente a distintas estrategias de control. Por ejemplo, en la **Figura 6.5**, si nos movemos desde 1 hasta 2, con una gran reducción de NO_x, el ozono aumenta. Esto se debe a que los puntos 1 y 2 están en la zona controlada por COV; de hecho, una reducción similar, pero realizada en la zona controlada por los NO_x, como el segmento 3 a 4, sí causa reducciones importantes de ozono.

FIGURA 6.5

Sensibilidad del ozono frente a emisiones de los precursores NO_x y COV.
La línea segmentada representa la transición de condiciones limitadas por COV (zona a) a condiciones limitadas por NO_x (zona b).

Fuente: <http://www-personal.umich.edu/~sillman/ozone.htm>

Curvas de nivel para el máximo diario de O₃ (ppb)

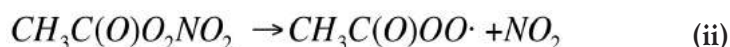


Ejemplo 6.4

Considere las reacciones de formación y destrucción de peroxyacetilnitrato, PAN ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$), un compuesto que se genera cuando hay mucha actividad fotoquímica en verano y suficiente cantidad de óxidos de nitrógeno, como es el caso de Santiago en la temporada estival. El PAN se genera por reacción del radical peroxyacetil ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$) con el dióxido de nitrógeno en el ambiente:



A su vez, el PAN se degrada en el ambiente (regenerando radicales peroxyacetil) mediante la descomposición dada por la ecuación:



Por su parte, el radical peroxyacetil puede reaccionar también con el óxido nítrico (NO) de acuerdo a la reacción:



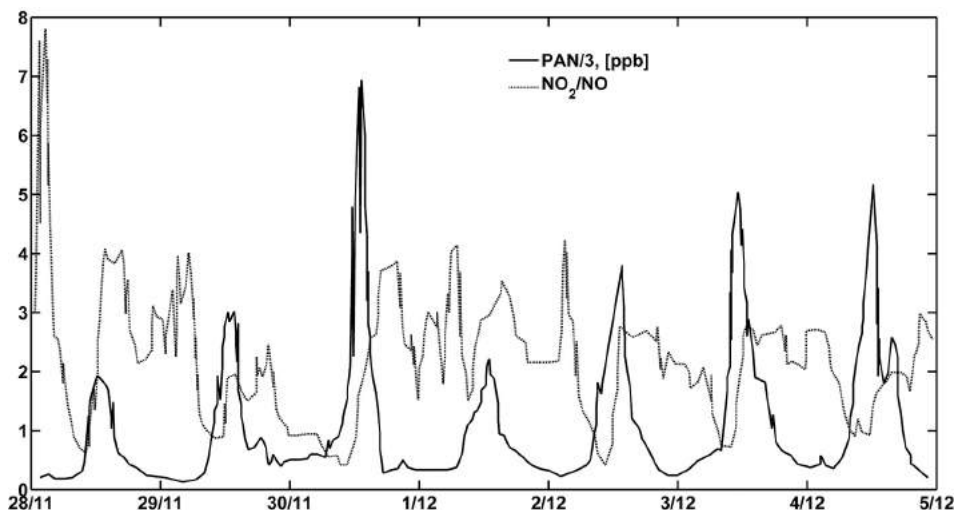
En donde se cumple que, para temperaturas típicas de mediodía en Santiago,

$$k_1 = 1,1 \times 10^{-11} \quad k_2 = 3,60 \times 10^{-4} \quad k_3 = 2,4 \times 10^{-11}$$

Donde las constantes están expresadas para unidades de concentraciones de molec/cm^3 y el tiempo en segundos.

Se observa que en verano en Las Condes el máximo de PAN ocurre cerca del mediodía, decayendo posteriormente la concentración en un lapso de una a tres horas, en condiciones que $[\text{NO}_2]/[\text{NO}] \approx 2$, como se muestra en la figura siguiente.

FIGURA 6.6
Monitoreo de PAN y de la razón $[NO_2]/[NO]$ en Las Condes, en 1996.
Adaptado de Rappengluck y otros (2000)



Verifique si es que estas observaciones son consistentes con las ecuaciones (1) a (3), hallando una expresión para $d[PAN]/dt$ y calculando explícitamente el tiempo de residencia (τ) del PAN en Las Condes.

Asumiendo el estado estacionario para el radical peroxyacetil, se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[CH_3C(O)OO\cdot] &= k_2[PAN] - (k_1[NO_2] + k_3[NO])[M][CH_3C(O)OO\cdot] = 0 \\ \Rightarrow [CH_3C(O)OO\cdot]_{EE} &= \frac{k_2[PAN]}{(k_1[NO_2] + k_3[NO])[M]} \end{aligned}$$

Y reemplazando esta expresión en la cinética del PAN, obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[PAN] &= k_1[NO_2][M][CH_3C(O)OO\cdot]_{EE} - k_2[PAN] = 0 \\ \Rightarrow \frac{d}{dt}[PAN] &= \frac{k_1[NO_2][M]k_2[PAN]}{(k_1[NO_2] + k_3[NO])[M]} - k_2[PAN] = -k_2[PAN] \left(\frac{k_3[NO]}{k_1[NO_2] + k_3[NO]} \right) \\ \Rightarrow \frac{d}{dt}[PAN] &= -\frac{[PAN]}{\tau_{PAN}} \quad \text{con:} \quad \tau_{PAN} = \frac{1}{k_2} \left(1 + \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]} \right) \end{aligned}$$

Evaluando se obtiene que:

$$\tau_{PAN} = \frac{1}{3,6 \times 10^{-4}} \cdot \left(1 + \frac{1,1}{2,4} \cdot 2 \right) = 5.324 \text{ s} = 1,48 \text{ h}$$

Es decir, un tiempo de residencia de aproximadamente 1,5 horas, lo cual indica consistencia del mecanismo propuesto por las ecuaciones (1) a (3) con las observaciones en Las Condes.

6.6 Resumen

Las conclusiones que se pueden establecer son:

- a) La formación del smog fotoquímico es un mecanismo complejo, que involucra múltiples etapas de reacción y donde participan centenares de compuestos químicos de distinto origen (natural y antropogénico).
- b) Debido a esto, la cantidad de ozono formado en un día dado depende de múltiples factores: temperaturas ambientales, emisiones matinales de precursores, niveles de concentración del día anterior, etcétera, lo que conduce a que generalmente los altos impactos de ozono no dependan linealmente de la cantidad de precursores emitidos, sino más bien en forma no lineal (**ver Figura 6.4**).
- c) Dado que la reacción toma algunas horas en completarse (debido a que es iniciada y retroalimentada por radiación solar), los máximos impactos por ozono son variables en el espacio a medida que las masas de aire se desplazan con los vientos; esto tiene implicancias tanto para las medidas de abatimiento como para la estimación de efectos a la salud. Típicamente, en Santiago centro los máximos impactos de ozono se presentan al mediodía, mientras que en Las Condes a las dos de la tarde.
- d) Lo anterior se traduce en que hay zonas donde los impactos por ozono son limitados por la cantidad de COV disponibles, mientras que otras pueden estar siendo controladas por la cantidad de NO_x disponibles y otras zonas pueden tener limitación por ambos precursores; esto requiere disponer de buenas estimaciones cuantitativas de esta variabilidad espacial para poder planear estrategias de abatimiento eficientes.
- e) Todo lo anterior dicho respecto a la complejidad de este problema se puede constatar al comprobar la enorme cantidad de recursos invertidos en esfuerzos de abatimiento de ozono en países desarrollados, donde los

progresos han sido lentos o simplemente ineficaces. Por ejemplo, en EE.UU. los inventarios iniciales de las fuentes móviles subestimaron los COV, al igual que las emisiones biogénicas, lo que llevó a adoptar a comienzos de los años setenta la política de reducir COV, siendo que el ozono está limitado por NO_x.

6.7 Referencias

- 1) Molina, L.T. y M.J. Molina. *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*. Londres: Kluwer, 2002.
- 2) Mulholland, J.A, A.J. Butler, J.G. Wilkinson, A.G., Russel. y P.E. Tolbert, P.E. "Spatial Distributions of Ozone in Atlanta: Regulatory and Epidemiologic Implications". *Journal of the Air & Waste Management Association* 48 (1998), 418-426.
- 3) Rappengluck, B., P. Oyola, I. Olaeta y P. Fabian. "The Evolution of Photochemical Smog in the Metropolitan Area of Santiago de Chile". *J Appl Meteorol* 39 (2000), 275-290.
- 4) Seinfeld, J.H. y S.N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2nd ed. Nueva York: Wiley, 2006.
- 5) Sillman, S. "The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments". *Atmospheric Environment*, 33 (1999), 1821-1845.
- 6) Wark, K. y C.F. Warner. *Air Pollution. Its Origin and Control*, 2nd ed. Nueva York: Harper and Row, 1981.

6.7.1 Referencias complementarias, vínculos a páginas web

- Página web con una introducción a la química de los contaminantes atmosféricos. Desarrollada por la York University de EE.UU. (en inglés): www.cac.yorku.ca/intro.html y links a otras páginas relacionadas con la química de las reacciones.
- Página web acerca del ozono (en español), desarrollada por la EPA de EE.UU.: www.epa.gov/airnow/elozono/ozono.html
- Página web con antecedentes del ozono en Europa, en español. Permite ingresar a un libro electrónico en temas de medio ambiente <http://www.esi.unav.es/asignaturas/ecologia/Hipertexto/10CAtm1/262OzTEu.htm>.
- Página web con un análisis de los problemas del ozono en Avilés (España): http://usuarios.lycos.es/CEA_Mavea/Ozono.htm

- Página web donde se comenta la relación entre el ciclo del nitrógeno y su interacción con el ozono troposférico. Incluye efectos en los cultivos: http://www.meteor.iastate.edu/gccourse/chem/nitro/nitro_lecture_es.html
- Página web acerca del ozono troposférico, desarrollada por el Instituto de Ecología de México: http://www.ine.gob.mx/dgicurg/calair/ozono_troposferico.html
- Página web sobre el ozono troposférico, desarrollada en España: http://www1.ceit.es/asignaturas/ecologia/trabajos/o3_tropo/Main.htm
- Página web desarrollada por el Servicio de Salud Metropolitano Oriente, Santiago, con información sobre efectos a la salud causados por el ozono: <http://www.saludorient.cl/semana/ozono.htm>

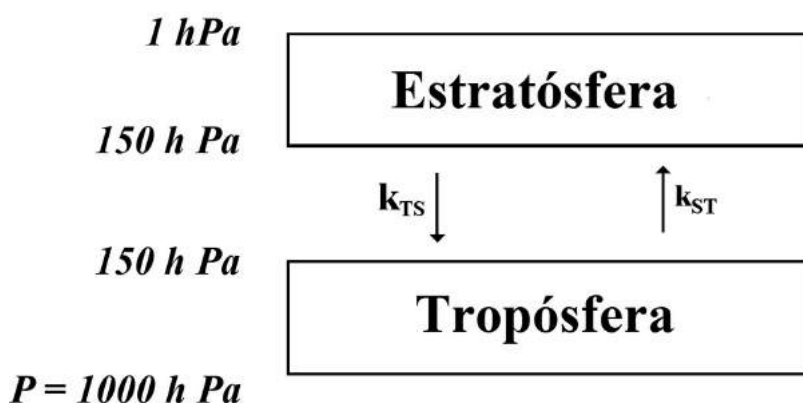
6.8 Problemas propuestos

- 1) Las tasas de intercambio de masas de aire entre la tropósfera y la estratósfera son críticas para determinar el potencial que distintos contaminantes emitidos en la superficie tienen de alcanzar la estratósfera y eventualmente afectar la capa de ozono. La siguiente figura representa un modelo conceptual del intercambio tropósfera-estratósfera:

FIGURA 6.7

Esquema de un modelo de dos compartimientos perfectamente mezclados para representar el intercambio de masas de aire entre la troposfera y la estratosfera.

Notar que k_{ST} y k_{TS} son distintos. Fuente: Jacob (1999)



La primera vez que se estimó la dinámica de este intercambio fue cuando se hicieron mediciones de estroncio-90 (Sr^{90}) en la estratosfera en los años '60. Este es un isótopo radioactivo que se produce cuando hay explosiones nucleares, y no tiene fuentes naturales. Su constante de decaimiento radioactivo (primer orden) es de $0,025 \text{ (año)}^{-1}$. En la troposfera el Sr^{90} se remueve por depositación húmeda con un tiempo de residencia de 13 días. En la estratosfera esto no ocurre, ya que allí no hay lluvia.

En los años '50 se inyectó gran cantidad de Sr^{90} en la atmósfera debido a ensayos nucleares en superficie, los cuales se eliminaron a partir del tratado de 1962. A partir de ese momento la concentración de Sr^{90} en la estratosfera empezó a declinar por transferencia hacia la troposfera.

- 2) En los años '60 se monitoreó en detalle la concentración de Sr^{90} en la atmósfera. Vamos a interpretar esas observaciones empleando el modelo de dos 'cajas' perfectamente mezcladas y con dos velocidades de transferencia k_{TS} y k_{ST} (año^{-1}) entre ambos compartimientos (ver **Figura 6.7**).

Se usan los símbolos Q_s y Q_T para representar las masas de Sr^{90} en la estratosfera y en la troposfera, respectivamente. Las observaciones en la estratosfera para el periodo 1963-1967 se pueden representar por el modelo exponencial $Q_s(t) = Q_s(0)\exp(-kt)$, donde $k = 0,77 \text{ año}^{-1}$.

- a) Escriba los balances de masa para Q_s y Q_T en el periodo 1963-1967.
 - b) Suponiendo que la transferencia de Sr^{90} de la troposfera hacia la estratosfera es despreciable, calcule el tiempo de residencia del aire en la estratosfera, en años.
 - c) Sean Q'_s y Q'_T las masas totales de aire en la estratosfera y en la troposfera, respectivamente. Encuentre una expresión para el tiempo de residencia del aire en la troposfera, en años, usando las masas respectivas.
 - d) Comente respecto a la validez del supuesto hecho en b).
- 3) Las dos principales fuentes de Monóxido de Carbono (CO) en la atmósfera son la oxidación de metano (CH_4) por medio del radical hidroxilo (OH) y las emisiones por combustión. La constante de reacción para el CH_4 es de $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. El CO también reacciona con el OH , con un valor para k_2 de $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Las observaciones indican que la concentración promedio de CO en el hemisferio norte es de 80 ppb, mientras que en el hemisferio sur es de 50 ppb. El CH_4 tiene una concentración media global de 1.700 ppb.

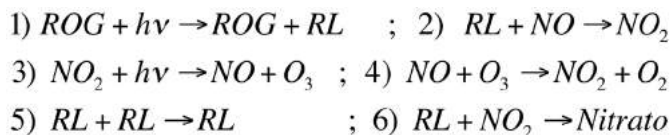
- i) Estime la producción de CO global causada por oxidación de CH_4 , en Tg/año. Asuma una concentración promedio de OH de 10^6 moléculas/ cm^3 . (Suponga que la masa de la atmósfera es de $5.2 \cdot 10^{21}$ g)
 - ii) Calcule cuánto CO se produce por combustión en cada hemisferio. Asuma que el transporte entre hemisferios toma un año.
- 4) El dicloro-difluoro-metano (CF_2Cl_2), conocido también como CFC-12 es un gas que daña la capa de ozono y solamente se remueve de la atmósfera por fotólisis, con un tiempo de residencia de 100 años. En los años '80, antes que comenzara el protocolo de Montreal, la concentración de CFC-12 era de 400 ppt (partes por trillón) y se estaba incrementando al 4% anual. ¿Cuánto era la emisión de CFC-12 a la atmósfera antes del protocolo de Montreal.
- 5) Considere un contaminante completamente antropogénico que es emitido a la atmósfera por primera vez desde un tiempo $t = 0$. Suponga que dicho contaminante se emite a una tasa $P(t) = P_0 \cdot e^{\alpha t}$. Si por cada unidad del contaminante presente se remueve una fracción p , determine lo siguiente:
- i) La cantidad de contaminantes en la atmósfera, $M(t)$.
 - ii) La fracción no removida de contaminantes (masa /total emitido).
 - iii) Ahora asuma que la troposfera se puede dividir en los dos hemisferios, los cuales poseen un factor de mezcla m (años^{-1}). En ambos, el coeficiente de remoción es p . Suponiendo que todas las emisiones ocurren en el hemisferio norte, encuentre la cantidad de contaminantes en el hemisferio sur, $M_s(t)$.
- 6) Descargue datos mensuales de ozono medidos en diversas zonas remotas del mundo por el Global Atmospheric Watch Programme de la World Meteorological Organization, desde la dirección: <http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/cgi-bin/wdcgg/catalogue.cgi>. Estime la tasa de cambio anual del ozono en %, ¿hay diferencias entre sitios del hemisferio norte con respecto al hemisferio sur?
- 7) El uso intensivo de fertilizantes produce emisiones de óxido nitroso (N_2O), el cual se disocia al absorber radiación a longitudes de onda menores a 250 nm, produciendo NO. ¿Puede esto afectar a la capa de ozono en la estratósfera?
- 8) En 1991 se produjo la erupción del volcán Pinatubo en las Filipinas, la cual inyectó grandes cantidades de dióxido de azufre en la estratósfera;

posteriormente se observó un 5-8% de reducción temporal de la capa de ozono. Explique por qué ocurrió esto.

- 9) Considere las siguientes reacciones en paralelo:



- Demuestre que la tasa de decaimiento de A es igual a $k \cdot [A]$, es decir, se trata de un decaimiento de primer orden.
 - Derive expresiones para $[Y](t)$ y $[Z](t)$, en función de $\exp(-kt)$.
 - Suponiendo que en $t = 0$, $[Y] = [Z] = 0$, encuentre expresiones para $[Y]$ and $[Z]$ en $t = \infty$.
 - Muestre que la vida media de producción de Y es la misma que para la producción de Z, a pesar de que k_1 no es igual a k_2 .
 - Derive el resultado: $[Y]/[Z] = k_1/k_2$.
- 10) Dado que las reacciones de cada hidrocarburo con los radicales libres varían de compuesto a compuesto, se ha propuesto el siguiente método para estimar la reactividad (o potencial de formación de ozono) en un experimento de laboratorio: se inyecta una mezcla inicial de hidrocarburos reactivos (ROG) y se le añade NO_x y se irradia con luz visible. Para describir el mecanismo de fotoquímica se emplea entonces el siguiente mecanismo genérico:



En donde la constante k_1 en la primera reacción depende de la composición de los ROG, cuya cantidad total (medida en moles de carbono) se conserva. Suponiendo que se alcanza estado estacionario para los radicales libres (RL), y que su concentración es muy baja, demuestre que se cumple que

$$\frac{d}{dt} \{ [O_3] - 2[NO] - [NO_2] \} = k_1[\text{ROG}]$$

Con lo cual la medición simultánea de las concentraciones de ozono, NO, NO₂ e hidrocarburos totales permite estimar la constante k_1 experimentalmente.

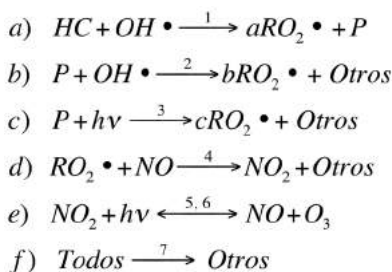
11) La siguiente Tabla presenta un mecanismo fotoquímico simplificado, que corresponde a las reacciones principales que llevan a la formación de máximos de ozono alrededor del mediodía en la ciudad de Santiago:

TABLA 6.3
Mecanismo de formación de ozono en condiciones urbanas

Reacción	Descripción	Valores de las constantes
(1)	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	10^{-2} s^{-1}
(2)	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(3)	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(4a)	$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + 2(\text{HO}_2^*)$	$3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
(4b)	$\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$4,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
(5)	$\text{HCHO} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{HO}_2 \cdot$	$9,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(6)	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 \cdot + \text{CO} + \text{HO}_2 \cdot$	$1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
(7)	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(8)	$\text{NO} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} \cdot$	$9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(9)	$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \cdot \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{HO}_2 \cdot$	$2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(10)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 \cdot + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(11)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{PAN} + \text{M}$	$9,7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(12)	$\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot + \text{NO}_2$	$5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
(13)	$\text{OH} \cdot + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2,6 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$

- a) Encuentre expresiones algebraicas para las concentraciones de estado estacionario de las especies $\text{OH} \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$, $\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot$ y $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot$, expresándolas en ppb. Suponga que se conocen las siguientes concentraciones: $[\text{M}] = 2,4 \times 10^{19} \text{ molec/cm}^3$; $[\text{NO}] = 6 \text{ ppb}$; $[\text{NO}_2] = 32 \text{ ppb}$; $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppb}$; $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 10 \text{ ppb}$; $[\text{PAN}] = 10 \text{ ppb}$; $[\text{O}_3] = 130 \text{ ppb}$. ¿Le parecen razonables sus resultados? Comente.
- b) Para las condiciones de este ejemplo, indique cuál hubiera sido la concentración esperada de ozono si no hubiese habido presencia de ningún hidrocarburo, solo aire y óxidos de nitrógeno. ¿Hay diferencias significativas? ¿A qué se deben ellas? Explique.
- 12) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para modelar la fotoquímica del smog de manera simplificada. Consiste en un pistón que, a medida que avanza el tiempo, se mueve hacia arriba, aumentando el volumen del

sistema, con lo cual se simula lo que ocurre en condiciones reales (por aumento de la altura de mezclado). Se hacen mediciones de las concentraciones de hidrocarburos (HC), ozono (O_3) y óxido nítrico (NO). Las ecuaciones del mecanismo son las siguientes:



Donde las etapas consideradas en el mecanismo son:

- Degradación de hidrocarburos y formación de productos
- Pérdida de productos
- Fotólisis de productos
- Fotoxidación del NO
- Equilibrio NO_x con ozono
- Dilución por aumento de volumen del sistema

Se supone que la concentración de $\text{OH} \cdot$ es conocida. También se supone que el término $\text{RO}_2 \cdot$ contiene todos los radicales libres adicionales (incluyendo el $\text{HO}_2 \cdot$). Encuentre expresiones analíticas para las siguientes concentraciones en función del tiempo:

- $[\text{HC}]$, dado que se conoce el valor inicial $[\text{HC}]_0$
- $[\text{P}]$, dado que inicialmente no hay productos en el sistema
- $[\text{NO}-\text{O}_3]$, suponiendo conocido su valor inicial $[\text{NO}-\text{O}_3]_0$

Recordar que: $\frac{dX}{dt} + \alpha X = e^{-\alpha t} \frac{d}{dt} (X e^{\alpha t})$

- El siguiente mecanismo simplificado de reacción describe los principales procesos que se llevan a cabo cuando se hace reaccionar etileno (C_2H_4) con óxidos de nitrógeno (NO_x) a temperatura constante (298K) y presión de 1 atm. Las unidades de todas las constantes están dadas para concentraciones en ppm y tiempo en minutos. No considere otras posibles reacciones, las cuales han sido descartadas por simplicidad. La mezcla inicial contiene C_2H_4 , NO, NO_2 , $2 \cdot 10^4$ ppm de agua y aire.

- a) Prepare una lista de especies, distinguiendo cuáles pueden ser tratadas como constantes y cuáles pueden ser consideradas bajo estado pseudoestacionario. Para ello *estime* los tiempos de residencia de todas las especies.
- b) Plantee los balances para las especies que varían más lentamente. Luego, reduzca el número de ecuaciones, reemplazando las expresiones obtenidas para las especies en estado estacionario en función del resto de los compuestos.
- c) A partir de (b), escriba las ecuaciones diferenciales para que determinan la concentración de las especies variables.
- d) Resuelva numéricamente el sistema para 10 horas (tiempo con luz). Grafique los resultados. Para ello, utilice las siguientes condiciones iniciales:

$[NO_x]_0 = 0,5 \text{ ppm} \quad [NO_2]_0 = 0,125 \text{ ppm} \quad [C_2H_4]_0 = 3 \text{ ppm}$

TABLA 6.4
Fotoquímica simplificada para el etileno

$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	k_1	(1)
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$k_2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$	(2)
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$k_3 = 26,6$	(3)
$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	$k_4 = 1,2 \cdot 10^4$	(4)
$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$	$k_5 = 1,6 \cdot 10^4$	(5)
$C_2H_4 + OH \rightarrow HOCH_2CH_2O_2$	$k_6 = 1,3 \cdot 10^4$	(6)
$HOCH_2CH_2O_2 + NO \rightarrow NO_2 + 0,72 \text{ HCHO} + 0,72 \text{ CH}_2\text{OH} + 0,28 \text{ HOCH}_2\text{CHO} + 0,28 \text{ HO}_2$	$k_7 = 1,1 \cdot 10^4$	(7)
$CH_2OH + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$	$k_8 = 2,1 \cdot 10^3$	(8)
$C_2H_4 + O_3 \rightarrow HCHO + 0,4 \text{ H}_2\text{COO} + 0,18 \text{ CO}_2 + 0,42 \text{ CO} + 0,12 \text{ H}_2 + 0,42 \text{ H}_2\text{O} + 0,12 \text{ HO}_2$	$k_2 = 2,6 \cdot 10^{-2}$	(9)
$H_2COO + H_2O \rightarrow HCOOH + H_2O$	$k_3 = 0,034$	(10)

La constante k_1 depende de la intensidad luminosa, y viene dada por la siguiente ecuación:

$$k_1 \text{ (minutos}^{-1}\text{)} = 0,2053 \cdot t - 0,02053 \cdot t^2, 0 \leq t \leq 10 \text{ horas}$$

$$k_1 = 0, t > 10 \text{ horas}$$

Los valores de t están en horas.

NOTAS:

- i. Para estimar los tiempos de residencia, asuma las condiciones iniciales dadas en la parte (4) del problema
- ii. La concentración media de ozono en la atmósfera es de 0,1 ppm
- iii. Suponga una concentración inicial de radical OH de 10^6 moléculas/ cm^3 .

