



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS

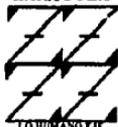
"MODELACION DE LA QUIMICA DE
EMISIONES CONTAMINANTES A LA
ATMOSFERA"

FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
PATRICIA BELEM ACOSTA AYALA

ASESOR: DR. MANUEL MURIEL GARCIA

UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO ES
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D.F.

1995



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *SARAGOZA***

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OF/JU/23/95

**SRITA. PATRICIA BELEM ACOSTA AYALA
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

- PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ**
- VOCAL: ING. EDUARDO VAZQUEZ ZAMORA**
- SECRETARIO: DR. MANUEL MURIEL GARCIA**
- SUPLENTE: ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS**
- SUPLENTE: ING. ANDRES AQUINO CANCHOLA**

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 24 de febrero de 1995



**ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA**

PREFACIO

Quiero expresar mi reconocimiento al Instituto de Investigaciones Eléctricas por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo, a través de su programa de becas para la realización de tesis de licenciatura.

Al Dr. Manuel Muriel G., mi reconocimiento y mi agradecimiento por su valiosa asesoría y comprensión, durante la elaboración de este trabajo.

Dedico este trabajo a mis padres y a mis hermanos por alentarme a seguir siempre adelante, y a mi esposo, por todo el amor que me ha dado.

Patricia B. Acosta Ayala.

CONTENIDO

PREFACIO	III
RESUMEN	vii
CAPITULO I.- INTRODUCCION	1
1.1.- Definición de contaminación	1
1.2.- Clasificación de los compuestos contaminantes	3
1.2.1.- Compuestos que contienen azufre	3
1.2.2.- Compuestos que contienen nitrógeno	3
1.2.3.- Compuestos que contienen carbono	4
1.2.4.- Compuestos halogenados	4
1.2.5.- Otras sustancias tóxicas	6
1.2.6.- Materia atmosférica particulada	6
1.3.- Génesis de los compuestos contaminantes y procesos en la atmósfera	8
1.4.- Efectos de la contaminación del aire	14
1.4.1.- Efectos atmosféricos	14
1.4.2.- Efectos sobre los materiales	15
1.4.3.- Efectos sobre la vegetación	15
1.4.4.- Efectos sobre la salud humana	15
1.4.4.1.- Monóxido de carbono (CO)	16
1.4.4.2.- Dióxido de azufre (SO_2)	16
1.4.4.3.- Oxidos de nitrógeno (NO_x)	17
1.4.4.4.- Oxidantes fotoquímicos	17
1.4.4.5.- Otras sustancias tóxicas	17
1.5.- Emisiones de las plantas de energía	17
CAPITULO II.- QUIMICA DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES EN FASE HOMOGENEA	22
2.1.- Reacciones de los compuestos de nitrógeno	22
2.1.1.- Interconversión del NO_x	22
2.1.2.- Intermediarios en la oxidación del NO_2	23

2.1.3.- Producción de ácido nítrico	24
2.2.- Reacciones de los compuestos de azufre	25
2.2.1.- Fotooxidación directa del SO_2	25
2.2.2.- Fotooxidación indirecta del SO_2	27
2.3.- Reacciones de los radicales inorgánicos libres	31
2.4.- Reacciones del monóxido de carbono (CO)	34
2.5.- Neutralización con amoníaco	34
2.6.- Reacciones de los hidrocarburos	34
2.6.1.- Mecanismo del enlace carbono (CBM)	37
2.6.2.- Formación de ozono	39

CAPITULO III.- QUIMICA DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES EN FASE HETEROGENEA

42

3.1.- Procesos de condensación	43
3.2.- Reacciones gas-líquido	45
3.2.1.- Compuestos de nitrógeno	47
3.2.2.- Compuestos de azufre	49
3.3.- Reacciones gas-sólido	53
3.3.1.- Compuestos de nitrógeno	53
3.3.2.- Compuestos de azufre	54

CAPITULO IV.- MECANISMO DE REACCION DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES A LA ATMOSFERA

57

4.1.- Escalas meteorológicas	57
4.2.- Comportamiento de la pluma	57
4.3.- Consideraciones dinámicas	59
4.4.- Mecanismo químico	62

CAPITULO V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

73

REFERENCIAS

APENDICE A

APENDICE B

TABLAS

Tabla

1.1	Concentraciones de las especies en trazas en la troposfera limpia	2
1.2	Compuestos halogenados de importancia atmosférica	5
1.3	Terminología relacionada con partículas atmosféricas	7
4.1	Mecanismo de reacción de las emisiones contaminantes a la atmósfera	65
A.2	Reacciones básicas en el mecanismo de reacción de las emisiones contaminantes a la atmósfera	

ILUSTRACIONES

Figura

1.1	Trayectoria de los contaminantes atmosféricos	10
1.2	Ciclo de los contaminantes atmosféricos	9
1.3	Sistema de polución del aire	11
3.1	Formación de un aerosol por medio de diferentes mecanismos químicos	43
3.2	Pasos involucrados en la transferencia del SO_2 de la fase gaseosa a la fase acuosa de una gota de agua atmosférica y su oxidación	51
4.1	Representación esquemática de la pluma de una planta de energía	59
4.2	Transformaciones de los óxidos de nitrógeno y del dióxido de azufre en la pluma	60
4.3	Principales reacciones de las emisiones contaminantes a la atmósfera	72
A.1	Proyección del orbital y del momento angular de giro sobre el eje internuclear	

RESUMEN

En el capítulo I se revisan algunos aspectos generales sobre contaminación y sobre las emisiones de las plantas de energía, las cuales están constituidas principalmente por dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno (óxido nítrico + dióxido de nitrógeno), el monóxido de carbono, algunos hidrocarburos (alcanos, aldehídos y aromáticos policíclicos), partículas de inquemados, cenizas volátiles y vapor de agua; existiendo además, emisiones menores de metales en trazas y de compuestos orgánicos particulados.

Para estimar el efecto de las emisiones antropogénicas sobre la atmósfera, es esencial el entendimiento del ciclo de los contaminantes atmosféricos, el cual está formado por tres componentes básicos: una fuente de contaminación, la atmósfera y los receptores. La investigación de la química de las emisiones contaminantes se complica por el gran número de reacciones que tienen lugar, el desconocimiento de las velocidades de reacción de muchas de ellas y las bajas concentraciones de la mayoría de los reactivos; por lo tanto, el entendimiento de los procesos químicos en la atmósfera requiere de la identificación de las reacciones más importantes, la especificación apropiada de los mecanismos de reacción y la determinación cuidadosa de la constante de velocidad de reacción. Este último enunciado es el que define en sí el objetivo del presente trabajo que intenta deslindar el mecanismo químico de las emisiones contaminantes.

Del estudio realizado se concluye que la química de plumas no es un tema bien entendido en la actualidad. Existe un conocimiento mayor de las reacciones en fase homogénea de los compuestos de nitrógeno, pero las reacciones del dióxido de azufre requieren de un mayor estudio para establecer un mecanismo e identificar las constantes de velocidad de reacción. En cuanto a las reacciones en fase acuosa, no se cuenta con un mecanismo específico para los compuestos de nitrógeno y de azufre. Por otro lado, aunque se conocen las principales especies que interaccionan con éstos compuestos, se desconocen los mecanismos moleculares detallados, involucrados en las interacciones gas-sólido.

El mecanismo propuesto está formado por 83 reacciones con 55 especies participantes y considera la fase homogénea y la heterogénea (acuosa). Con base en las consideraciones mencionadas en el presente estudio y de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, se concluye que el mecanismo de reacción propuesto es una descripción adecuada de las posibles reacciones durante las horas de luz solar, en la pluma de una planta de energía que consume combustóleo, localizada en una atmósfera rural.

1 INTRODUCCION

1.1.- DEFINICION DE CONTAMINACION

La polución o contaminación del aire se puede definir como cualquier condición atmosférica en la cual están presentes sustancias a concentraciones suficientemente altas sobre sus niveles ambientales normales para producir un efecto "medible" sobre el hombre, los animales, los vegetales o los materiales.

Un contaminante atmosférico es cualquier elemento o compuesto natural o químico capaz de ser aerotransportado y pueden existir en la atmósfera como gases, líquidos o partículas sólidas.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (Porrúa, 1993), define a la contaminación como la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico. Un contaminante está definido como toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, el agua, el suelo, la flora, la fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su condición natural.

El término condición natural o niveles ambientales normales, no está definido en la literatura en general ni en la misma Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (op. cit.). Aunque es ilusorio hablar de aire no contaminado, debido a que es virtualmente imposible eliminar totalmente todas las emisiones hechas por el hombre de sustancias extrañas a la atmósfera, se puede considerar la existencia de una troposfera "limpia" o "natural" en regiones muy alejadas de los centros urbanos e industriales; en la cual, las sustancias se encuentran en sus niveles ambientales normales. La tabla 1.1 presenta las concentraciones de las especies en trazas en una troposfera limpia.

Para fines prácticos de comparación, la contaminación se refiere a valores establecidos, conocidos como "Criterios de la Calidad del Aire" o "Niveles Máximos Permisibles" (Secretaría de Salud, 1993); estos criterios o niveles, tienen su origen, en principio, en la toxicidad de cada uno de los compuestos considerados como contaminantes. Un agente tóxico se define entonces, como cualquier sustancia capaz de producir un efecto nocivo en un organismo vivo, desde el daño de sus funciones hasta la muerte. De acuerdo con la definición de

desde el daño de sus funciones hasta la muerte. De acuerdo con la definición de toxicidad, se requiere de la interrelación de tres elementos:

- 1.- Un agente químico capaz de producir un efecto.
- 2.- Un sistema biológico con el cual, el agente pueda interactuar para producir el efecto.
- 3.- Un medio por el cual el agente y el sistema biológico puedan entrar en contacto e interactuar. De esta interrelación resulta el efecto nocivo (De Fernícola, N. A. G. G. y Jauge, P.; 1985).

Tabla 1.1.- Concentraciones de las especies en trazas en una troposfera limpia (Seinfeld, 1986).

ESPECIES	CONCENTRACION (ppb)
DIOXIDO DE AZUFRE	1-10
MONOXIDO DE CARBONO	120
OXIDO NITRICO	0.01-0.05
DIOXIDO DE NITROGENO	0.1-0.5
OZONO	20-80
ACIDO NITRICO	0.02-0.3
AMONIACO	1
FORMALDEHIDO	0.4
ACIDO NITROSO	0.001

Por lo tanto, los criterios o niveles de referencia no están definidos con base en las condiciones normales o naturales, sino de acuerdo a la resistencia observada en ciertas especies animales en estudios de laboratorio. En estos estudios se fija el criterio en términos de una fracción de la dosis máxima permisible que soporta

una determinada especie, lo cual no tiene relación con las condiciones normales o naturales. De cualquier manera, está fuera de los alcances del presente estudio, el definir la validez de los criterios o niveles.

En un sentido amplio, las dos variables que cualifican o diferencian a un contaminante son primero cantidad, y segundo toxicidad. Esto se puede ver más claramente si se considera que los óxidos de nitrógeno, el ozono, el monóxido de carbono y las partículas, son compuestos o sustancias que siempre han existido en el ambiente, pero que al exceder una cantidad o límite establecido, que no es necesariamente el "natural", producen efectos nocivos. Por lo tanto, la determinación de la calidad del aire, suelo o agua (contaminada), depende del conocimiento de la cantidad de "contaminación" presente.

1.2.- CLASIFICACION

De acuerdo a su estado de agregación, como se mencionó al inicio, los contaminantes en la atmósfera pueden ser: gases, partículas sólidas y partículas líquidas (aerosoles). Estos a su vez se pueden clasificar, de acuerdo a su composición química, en los siguientes grupos:

- I) Compuestos que contienen azufre.
- II) Compuestos que contienen nitrógeno.
- III) Compuestos que contienen carbono.
- IV) Compuestos que contienen halógenos.
- V) Otras sustancias tóxicas.
- VI) Materia atmosférica particulada.

1.2.1.- Compuestos que contienen azufre

Los principales compuestos que contienen azufre y que se encuentran en la atmósfera son el sulfuro de carbonilo (COS), el disulfuro de carbono (CS_2), el sulfuro de dimetilo ($(CH_3)_2S$), el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el dióxido de azufre (SO_2), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y las sales de sulfatos (SO_4^{2-}).

1.2.2.- Compuestos que contienen nitrógeno

Los compuestos más importantes que contienen nitrógeno en la atmósfera, son el óxido nitroso (N_2O), el dióxido de nitrógeno (NO_2), el óxido nítrico (NO), el amoníaco (NH_3), las sales de nitratos (NO_3^-) y de nitritos (NO_2^-), el ácido nítrico (HNO_3), el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) y el ion amonio (NH_4^+).

1.2.3.- Compuestos que contienen carbono

Las moléculas de hidrocarburos más simples son aquellas en las cuales todos los enlaces de carbono se comparten con átomos de hidrógeno, excepto por un número mínimo requerido para los enlaces carbono-carbono. Las moléculas de este tipo se refieren como *alcanos* o equivalentemente como *parafinas* y tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , dentro de ellos se puede mencionar al metano (CH_4). Los alcanos reaccionan generalmente perdiendo un átomo de hidrógeno; una vez que el átomo de hidrógeno se remueve del alcano, el átomo de carbono involucrado tiene un electrón desapareado y la molécula se convierte en un radical libre, en este caso un radical alquilo. Los radicales alquilo a menudo se designan simplemente por $R\cdot$, donde R denota la fórmula química de cualquier miembro del grupo alquilo. El electrón desapareado en un radical libre hace a las especies extremadamente reactivas; los radicales libres juegan un papel importante en la química atmosférica. Ejemplos de radicales orgánicos importantes son: acilo ($RCO\cdot$), alcoxilo ($RO\cdot$), peroxialquilo ($RO_2\cdot$) y peroxiacetilo ($RCO_2\cdot$).

La siguiente clase de hidrocarburos de interés en la contaminación del aire son los alquenos, en los cuales dos átomos vecinos comparten un par de electrones, llamado doble enlace; los alquenos se conocen también como olefinas. El eteno es el más simple de la serie (C_2H_4). Las moléculas con un enlace triple se conocen como alquinos, el acetileno es el primero de ellos (C_2H_2). Los hidrocarburos con doble enlace se pueden arreglar también en estructura de anillo. Esta clase de molécula (de las cuales la unidad básica es el benceno (C_6H_6)), se conocen como aromáticos.

Los hidrocarburos pueden adquirir uno o más átomos de oxígeno. De los hidrocarburos oxigenados, los aldehídos y las cetonas son de considerable importancia en la contaminación del aire. En cada tipo de molécula, un átomo de carbono y un átomo de oxígeno están unidos por un doble enlace. Los aldehídos tienen la forma general ($RCHO$) de ellos se puede mencionar al formaldehído ($HCHO$). Las cetonas por su parte, tienen la fórmula ($RCOR$). Otros compuestos de interés son el nitrato de peroxiacetilo (NPA), cuya fórmula es ($CH_3C(O)O_2NO_2$) y la acroleína (CH_2CHCHO); además de los hidrocarburos policíclicos aromáticos.

1.2.4.- Compuestos halogenados

De manera reciente se ha mostrado un interés creciente en los compuestos atmosféricos halogenados debido a varios fenómenos que incluyen los efectos de

los clorofluorocarbonados sobre la zona estratosférica, las contribuciones del *HCl* a la precipitación ácida, los niveles atmosféricos de pesticidas tóxicos y las interrogantes sobre los intermediarios químicos en la descomposición troposférica de los solventes clorados. La tabla 1.2. presenta algunas de las especies halogenadas más importantes.

TABLA 1.2.- Compuestos halogenados de importancia atmosférica (Seinfeld, 1986).

NOMBRE	FORMULA
DICLORODIFLUOROMETANO	CCl_2F_2
TRICLOROFLUOROMETANO	CCl_3F
1,1,2-TRICLORO-1,2,2-TRIFLUOROETANO	$CCl_2F CClF_2$
1,2-DICLORO-1,1,2,2-TETRAFLUROETANO	$CClF_2 CClF_2$
DICLOROFLURO METANO	$CHCl_2F$
HEXAFLUORURO DE AZUFRE	SF_6
TETRACLORURO DE CARBONO	CCl_4
TRICLOROETANO	CH_3CCl_3
CLORURO DE METILO	CH_3Cl
CLOROFORMO	$CHCl_3$
YODURO DE METILO	CH_3I
CLORURO DE METILENO	CH_2Cl_2
CLORURO DE VINILO	C_2HCl_3

Tabla 1.2.- Continuación.

PERCLOROETILENO	C_2Cl_4
BROMURO DE METILO	CH_3Br
DIBROMURO DE ETILENO	CH_2BrCH_2Br

1.2.5.- Otras sustancias tóxicas

Dentro de esta clase se encuentran el mercurio (*Hg*), el arsénico (*As*), los asbestos, el cadmio (*Cd*), el cromo (*Cr*), el plomo (*Pb*) y el níquel (*Ni*), entre otros.

1.2.6.- Materia atmosférica particulada

El término materia particulada se refiere a cualquier sustancia, excepto agua pura, que existe como un líquido o sólido en la atmósfera bajo condiciones normales y es de tamaño microscópico o submicroscópico pero mayor que las dimensiones moleculares (alrededor de 2 Å). La materia particulada aerotransportada resulta no solamente de las emisiones directas de partículas, sino también de las emisiones de ciertos gases que condensan como partículas directamente o se transforman químicamente en especies que condensan como partícula.

Existe un gran número de maneras de expresar el tamaño de partícula. Usualmente se expresa en términos de diámetros actuales o equivalentes; las partículas no esféricas se caracterizan, frecuentemente, en términos de esferas equivalentes, esto es, sobre bases de volúmenes, masas y velocidades de asentamiento iguales. Algunos términos que se emplean en conjunción con la materia particulada aerotransportada se definen en la tabla 1.3.

Tabla 1.3.- Terminología relacionada con partículas atmosféricas (Seinfeld, 1986).

Aerosoles, aerocoloides, sistemas dispersos	Partículas diminutas dispersas en gases.
Polvo	Suspensiones de partículas sólidas producidas por la desintegración mecánica de materiales, tal como la molienda y el pulido. Dp > 1.0 µm.
Niebla	Un término perdido aplicable a aerosoles visibles en los cuales la fase dispersa es líquida. Usualmente una dispersión de agua o hielo.
Vapor	Partículas sólidas generadas por la condensación del estado vapor, generalmente después de la volatilización de sustancias fundidas, y acompañadas a menudo de una reacción química tal como la oxidación. Generalmente el material involucrado es nocivo. Dp < 1 µm.
Hollín	Aglomeraciones de partículas de carbón impregnadas con alquitrán, formadas en la combustión incompleta de material carbonífero.
Bruma	Un aerosol que impide la visión y puede consistir de una combinación de gotas de agua, contaminantes y polvo. Dp < 1 µm.
Neblina	Líquido, usualmente agua, en la forma de partículas suspendidas en la atmósfera, en o cerca de la superficie de la tierra; pequeñas gotas de agua flotando o cayendo, aproximándose a la forma de lluvia, y algunas veces se distingue de la niebla por ser más transparente o por tener movimientos perceptibles hacia abajo. Dp > 1 µm.

Tabla 1.3.- Continuación.

Partícula	Una partícula de aerosol puede consistir de una unidad continua simple de sólido o líquido conteniendo muchas moléculas que se mantienen juntas por medio de las fuerzas intermoleculares y preliminarmente más grandes que las dimensiones moleculares ($> 0.001 \mu\text{m}$). Se puede considerar también que una partícula consiste de dos o más unidades estructurales que se mantienen juntas debido a las fuerzas adhesivas inter-partícula, tal que se comporta como una unidad simple en suspensión o en depósito.
Smog	Término derivado de "smoke" y "fog", aplicado a la contaminación excesiva por aerosoles. Actualmente usado para cualquier contaminación del aire.
Humo	Pequeñas partículas que resultan de la combustión incompleta, consiste en su mayoría de carbón y otros materiales combustibles que están presentes en cantidades suficientes para ser observados independientemente de la presencia de otros sólidos. $D_p \geq 0.001 \mu\text{m}$.

1.3.- GENESIS DE LOS COMPUESTOS CONTAMINANTES Y PROCESOS EN LA ATMOSFERA

De acuerdo a su formación, los contaminantes también se pueden clasificar con base en la manera en la cual se incorporan a la atmósfera:

i) Contaminantes primarios: aquellos emitidos directamente por las fuentes.

ii) Contaminantes secundarios: aquellos formados en la atmósfera por medio de interacciones químicas o físicas entre los contaminantes primarios y los constituyentes atmosféricos normales. En este aspecto no se detalla más ya que es materia para el presente estudio y se trata ampliamente en el capítulo II.

Por otro lado, todas las especies consideradas contaminantes del aire provienen tanto de las fuentes naturales como de las artificiales o antropogénicas. Por lo tanto, a fin de estimar el efecto que tienen las emisiones antropogénicas (hechas por el hombre) sobre la atmósfera en su conjunto, es esencial entender los ciclos atmosféricos de los gases contaminantes, incluyendo las fuentes naturales y antropogénicas, así como los mecanismos de remoción de los contaminantes.

La figura 1.1 representa la trayectoria de los contaminantes atmosféricos. El ciclo anterior también se puede representar simplemente como un sistema consistente de tres componentes básicos (figura 1.2):



FIGURA 1.2.- Diagrama que representa el ciclo de los contaminantes atmosféricos (Seinfeld, 1986).

La figura 1.3 resume en forma de diagrama de bloques, los componentes del sistema de polución del aire. Cada bloque representa un proceso dado en la cadena de eventos a partir de la formación de contaminantes en la fuente hasta la detección de contaminantes aerotransportados por los receptores. La línea punteada ilustra los medios por los cuales las respuestas llegan a ser las bases para la regulación de las fuentes de emisión y su control.

El origen de la contaminación de aire es una fuente de emisión. Las principales fuentes son:

- i) Transporte
- ii) GENERACION DE ENERGIA ELECTRICA
- iii) Incineración de desechos
- iv) Quemado de combustibles industriales y domésticos
- v) Procesos industriales
- vi) Fuentes naturales

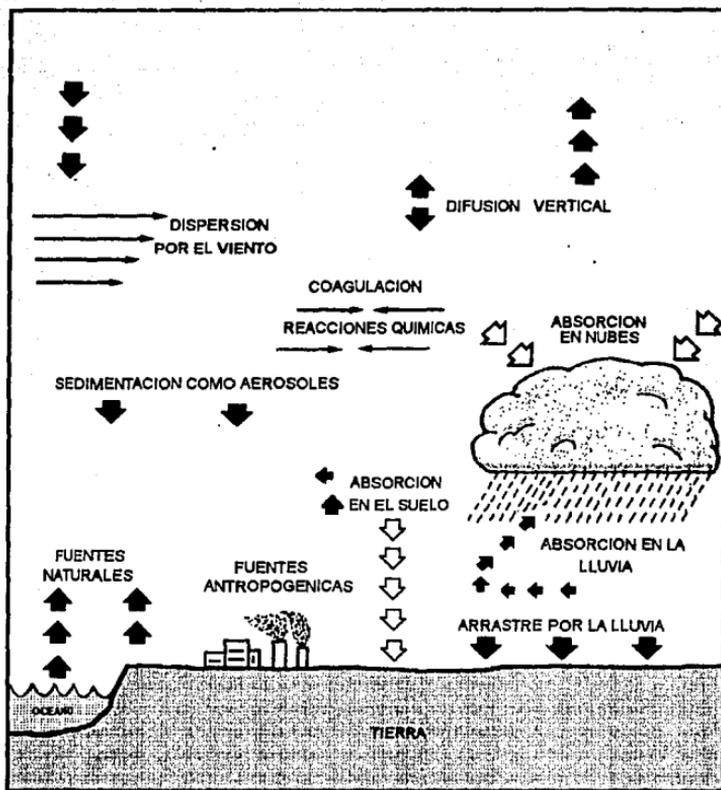


Figura 1.1.- Trayectoria de los contaminantes atmosféricos

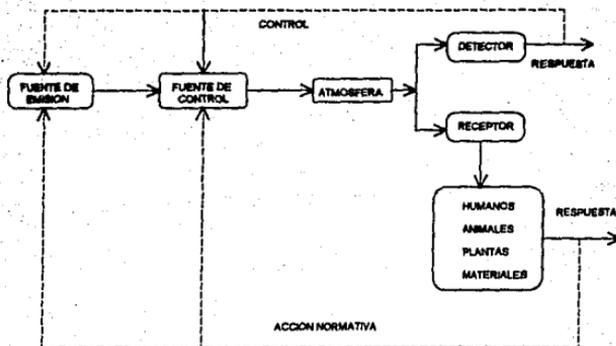


FIGURA 1.3.- Sistema de contaminación del aire.

Las fuentes de los compuestos de azufre son el decaimiento biológico, la combustión de combustibles fósiles y la materia orgánica. Las emisiones antropogénicas de azufre estimadas, representan una fracción apreciable del flujo de éste a la atmósfera. Las principales especies biogénicas de azufre, que tienen un papel claramente definido en la química troposférica, son el sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, sulfuro de dimetilo y sulfuro de hidrógeno.

El óxido nítrico se emite tanto por fuentes naturales como antropogénicas. El quemado de combustibles a altas temperaturas es la fuente antropogénica primaria de NO . El dióxido de nitrógeno, se emite en pequeñas cantidades junto con el NO y también se forma en la atmósfera por oxidación de NO . La suma de NO y NO_2 se designa como NO_x .

El metano es el constituyente principal, en trazas, de la atmósfera natural o "limpia" (aproximadamente 1.4-1.6 ppm; Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986), y se produce, principalmente, por medio de los procesos de fermentación anaerobia bacteriana en agua que contenga materia orgánica, como en los pantanos, ciénegas, campos de arroz y lagos. Además, el metano se produce por la fermentación intestinal de los mamíferos, así como por la de otras especies. Se emiten pequeñas cantidades en el aire vía la emanación del gas natural proveniente de la tierra. Los incendios forestales, algunos de los cuales se deben a causas naturales, también producen algo de metano.

Además del metano, las plantas y los árboles emiten otros compuestos orgánicos incluyendo al isopreno y a los monoterpenos; sin embargo, existe una controversia considerable respecto a sus concentraciones ambientales en varias localidades. Algunas investigaciones tratan más a fondo este tema, por ejemplo Graedel (1979) cita 367 diferentes compuestos conocidos, los cuales se emiten por la vegetación; algunos de ellos tienen un papel significativo, pero aún no bien entendido, dentro de la química troposférica. Singh y Hanst (1981) sugieren que el etano y el propano pueden actuar como reservas mayores para el NO_x en la troposfera no contaminada vía la formación del *NPA*. Duce *et al.* (1983) realiza una revisión completa de los compuestos orgánicos observados en la troposfera, tanto en la fase gaseosa como en la fase particulada e incluye las estructuras químicas, las concentraciones, las fuentes, los depósitos y las transformaciones atmosféricas de los hidrocarburos no metano (*HCNM*) observadas en áreas marinas y continentales. Existen otros estudios relacionados con el tema, las referencias se encuentran en Finlayson-Pitts y Pitts Jr., (1986).

La principal fuente del monóxido de carbono (*CO*) en las áreas urbanas es el escape de los automóviles. Niveles típicos en áreas urbanas varían entre 5 y 50 ppm (Seinfeld, 1986). El amoníaco se emite, en principio, por fuentes naturales. Las sales de nitrato y amonio no se emiten en cantidades significativas, pero resultan de la conversión del NO_x , el NO_2 y el NH_3 . El ion amonio es un componente importante del aerosol troposférico continental.

Smog fotoquímico (smog proviene de las palabras inglesas "smoke" y "fog") es la designación dada a la mezcla particular de reactivos y productos que existen cuando los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno se encuentran juntos en la atmósfera, en presencia de luz solar, con altas temperaturas y baja humedad. Los principales contaminantes en el smog fotoquímico se convierten rápidamente a contaminantes secundarios, como el ozono, los nitratos orgánicos y los hidrocarburos oxidados (también llamados aerosol fotoquímico). El término oxidantes fotoquímicos se refiere al ozono y a otros oxidantes secundarios formados en el smog fotoquímico.

En lo que respecta a los compuestos halogenados, con excepción del CH_2Cl , el CH_2Br y el CH_2I , todas las especies listadas en la tabla 1.2 son de origen antropogénico. La fuente natural mayor de estos tres compuestos de metilo parecen ser los océanos. El principal depósito de los compuestos halogenados que contienen átomos de hidrógeno o dobles enlaces $C=C$ es la oxidación por medio de los radicales hidroxilo ($HO\cdot$) atmosféricos. Para las especies halogenadas que no reaccionan fácilmente con el $HO\cdot$ o con otras especies troposféricas, la ruta

principal en la atmósfera es el transporte a la estratosfera, seguido por la fotodisociación a las longitudes de onda más cortas que prevalecen en esta zona.

Las fuentes de materia atmosférica particulada se pueden clasificar en:

i) Fuentes naturales: suelos y desechos rocosos (polvo terrestre), acción volcánica, aerosol marino y reacciones entre emisiones gaseosas naturales.

ii) Emisiones de materia particulada atribuible a actividades humanas:

- + Combustión y procesos industriales.
- + Emisiones particuladas fugitivas en procesos industriales (resultan de operaciones relacionadas con la industria, tales como manejo de materiales, carga y operaciones de transferencia).
- + Fuentes fugitivas no industriales (polvo de caminos pavimentados y no pavimentados, erosión del viento de sitios talados, etc.).
- + Fuentes de transporte (automóviles).
 - a) Tubos de escape de vehículos.
 - b) Partículas relacionadas al vehículo procedentes de neumáticos, embrague y uso del freno.

Las emisiones particuladas relacionadas con los motores están compuestas principalmente de haluros de plomo, sulfatos y materia carbonífera y tienen, en su mayoría, diámetros menores a $1 \mu\text{m}$. Cerca del 40% de las partículas provenientes de los tubos de escape son menores a $10 \mu\text{m}$ (cerca del 20% son menores a $1 \mu\text{m}$) y son principalmente carbón. Las partículas provenientes de la guarnición de los frenos son menores a $1 \mu\text{m}$ y están compuestas principalmente por asbesto y carbón (Seinfeld, 1986).

Las fuentes de control son equipos o procedimientos de operación que impiden que algunos de los contaminantes que se producen por las fuentes de emisión, alcancen la atmósfera. Estos incluyen el uso de aparatos lavadores de gases, sustitución de un combustible que resulte en emisiones menores para uno que tenía considerables emisiones y modificaciones al proceso mismo.

A pesar de su naturaleza aparentemente no cambiante, la atmósfera es en realidad un sistema dinámico cuyos constituyentes gaseosos se intercambian continuamente con la vegetación, los océanos y los organismos biológicos. Los llamados ciclos de los gases atmosféricos, involucran un gran número de procesos físicos y químicos. Los gases se producen por procesos químicos dentro de la atmósfera misma, debido a la actividad biológica, exhalación volcánica,

decaimiento radiactivo y actividades industriales del hombre. Por otro lado, los gases se remueven de la atmósfera por medio de reacciones químicas dentro de ella, actividad biológica, procesos físicos en la atmósfera (tal como la formación de partículas), y por deposición y reincorporación a los océanos y a la tierra. El tiempo de residencia promedio de una molécula de gas que se incorpora a la atmósfera, puede variar de unas horas hasta millones de años, dependiendo de la especie.

Finalmente, los contaminantes se pueden detectar subsecuentemente por instrumentos o por los seres humanos, plantas, animales o materiales. La detección de estos sensores se manifiesta por alguna respuesta tal como la irritación. Como resultado de estas respuestas, las fuentes de emisión y sus controles se pueden modificar a través de sensores a control remoto automático de concentraciones aerotransportadas o a través de presión pública y la subsecuente legislación.

1.4.- EFECTOS DE LA CONTAMINACION DEL AIRE

1.4.1.- Efectos atmosféricos

Los contaminantes del aire afectan las propiedades atmosféricas de la siguiente manera:

- i) Reducción de la visibilidad.
- ii) Formación de niebla y de precipitación pluvial.
- iii) Reducción de la radiación solar.
- iv) Alteración de la distribución de la temperatura.

La reducción de la visibilidad es el efecto más notable de la contaminación del aire sobre las propiedades de la atmósfera. La visibilidad se reduce por el efecto que las moléculas de gas y las partículas tienen sobre la radiación visible: la absorción y la dispersión de la luz. Los climas urbanos también se afectan debido al aumento en la formación de niebla y la reducción de la radiación solar. La explicación de esta observación recae en el mecanismo de formación de niebla: a altas concentraciones de SO_2 , se producen gotitas de ácido sulfúrico, formado por la oxidación del SO_2 , las cuales sirven como núcleo de condensación para la formación de pequeñas gotas de niebla. En general la disminución en la radiación solar directa, debida a una capa contaminada, varía de 10 a 20% (Seinfeld, 1986).

1.4.2.- Efectos sobre los materiales

Los contaminantes del aire pueden afectar los materiales por ensuciamiento o deterioro químico. El humo denso y las partículas están asociados con el ensuciamiento de ropa y estructuras; además, las partículas ácidas y alcalinas, especialmente aquellas que contienen azufre, corroen materiales tales como pintura y edificaciones. El ozono es particularmente efectivo en deteriorar hules.

1.4.3.- Efectos sobre la vegetación

Los contaminantes que son conocidos como fito-tóxicos (sustancias perjudiciales a la vegetación) son el SO_2 , nitrato de peroxiacetilo (un producto de oxidación en el smog fotoquímico) y el eteno. De un poco de menor severidad son el cloro, el cloruro de hidrógeno, el amoníaco y el mercurio. En general, los contaminantes gaseosos entran en la planta con el aire a través del estoma, en el curso de la respiración normal de la planta. Una vez en las hojas de la planta, los contaminantes destruyen la clorofila interrumpiendo la fotosíntesis. Los daños pueden ir desde una reducción en la velocidad de crecimiento hasta la muerte completa de la planta (necrosis). Los síntomas del daño son manifestados usualmente en la hoja, y los síntomas particulares a menudo proporcionan la evidencia para identificar al posible contaminante responsable.

1.4.4.- Efectos sobre la salud humana

El más controversial y probablemente el más importante efecto de la contaminación del aire es sobre la salud humana.

A lo largo del tiempo, las concentraciones de contaminantes del aire en una área en particular han alcanzado, en ocasiones, niveles excesivamente altos por períodos de varias horas o varios días. El resultado de esto, es lo que se denomina como episodios de la polución del aire (entre los más famosos están el de Poza Rica, México en 1950; Londres en 1952 y Nueva York en 1966).

Aunque los efectos de un episodio de polución del aire pueden ser impresionantes, de igual o mayor preocupación son los efectos crónicos sobre la población que vive en un aire contaminado. Una de las tareas más difíciles ha sido obtener un eslabón cuantitativo entre una exposición durante largo tiempo al aire contaminado y los efectos en la salud. Para hacer esto, es necesario obtener las concentraciones promedio en un cierto período de tiempo, un efecto y una relación demostrada entre ellos.

El objetivo es, entonces, determinar los posibles niveles de enfermedad y mortalidad para enfermedades específicas que son atribuibles a la contaminación del aire. El problema al hacer esto es separar los efectos de la contaminación del aire sobre la salud de aquellos provenientes de hábitos personales (tales como fumar y hacer ejercicio), dieta, condiciones de vida, exposiciones ocupacionales y factores hereditarios.

Un medio clásico de describir la respuesta de un organismo a contaminantes en el aire es en términos de relaciones dosis-respuesta. Los desórdenes del sistema respiratorio se correlacionan generalmente con la contaminación del aire. Existen dos tipos de reacción del sistema respiratorio a los contaminantes del aire: reacciones agudas, tal como bronquitis irritativa y reacciones crónicas, tales como la bronquitis crónica y el enfisema pulmonar.

A continuación se mencionan los principales efectos que tienen algunos contaminantes sobre la salud humana.

1.4.4.1.- Monóxido de carbono

Los efectos de la exposición al CO se reflejan en la disminución de la capacidad de la sangre para transportar oxígeno. En el funcionamiento normal, las moléculas de hemoglobina en las células de la sangre roja transportan oxígeno, el cual se intercambia por dióxido de carbono en los capilares que conectan arterias y venas. El monóxido de carbono es relativamente insoluble y fácilmente llega al alveolo junto con el oxígeno. Cuando una molécula de hemoglobina adquiere una molécula de CO se llama *carboxihemoglobina* y su presencia disminuye la capacidad total de la sangre de transportar oxígeno a las células.

También se han reportados efectos neuronales y conductuales del CO en adultos jóvenes sanos, con niveles de carboxihemoglobina por abajo del 5%. Las deficiencias observadas fueron en:

- i) Coordinación manos-ojos (rastreo compensatorio).
- ii) Estado de alerta (detección de eventos infrecuentes).
- iii) Sensibilidad del sistema visual.

1.4.4.2.- Oxidos de azufre

El dióxido de azufre es altamente soluble (la solubilidad del SO_2 a $20^\circ C$ es 11.3 comparado con 0.004, 0.006, 0.003 y 0.169 g/100 ml para el O_2 , el NO_2 , el CO y el CO_2 , respectivamente); en consecuencia, éste se absorbe en los

conductos (húmedos) del sistema respiratorio superior (formado por la cavidad nasal y la tráquea). La exposición a niveles de SO_2 del orden de 1 ppm conduce a la constricción de las vías del tracto respiratorio. El SO_2 causa una broncoconstricción significativa en asmáticos a concentraciones relativamente bajas (0.25 y 0.50 ppm). (Seinfeld, 1986)

1.4.4.3.- Oxidos de nitrógeno

El dióxido de nitrógeno es un conocido irritante de los alveolos, y conduce a síntomas semejantes a los del enfisema después de un largo tiempo de exposición a concentraciones del orden de 1 ppm. En lo que respecta al óxido nítrico, no existe una evidencia disponible de que este compuesto es un peligro directo para la salud en los niveles encontrados en el aire urbano; aunque se sabe que es precursor del NO_2 .

1.4.4.4.- Oxidantes fotoquímicos

El ozono a niveles de aproximadamente 1 ppm, produce un estrechamiento de la profundidad de las vías del pulmón, resultando en un aumento en la resistencia de las mismas al paso del aire. Los efectos de la exposición por largo tiempo al ozono, a niveles típicos del aire urbano (aproximadamente 0.1 a 0.2 ppm), no han sido establecidos claramente.

Un efecto notable del smog fotoquímico es la irritación de los ojos. Los compuestos identificados como irritantes dentro de este tipo de smog son el formaldehído, la acroleína y miembros de la familia de los nitratos de peroxiacilo.

1.4.4.5.- Otras sustancias tóxicas

Existe una amplia variedad de sustancias además de los contaminantes gaseosos comunes ya mencionados, cuyos efectos han sido demostrados como, o se sospecha que son tóxicos para los humanos: arsénico, asbestos, benceno, cadmio, níquel, cloruro de vinilo, nitroaminas, cloroformo y tetracloruro de carbono, entre otras.

1.5.- EMISIONES DE LAS PLANTAS DE ENERGIA

Desde la Revolución Industrial, las plumas emitidas por las chimeneas de las plantas de energía han sido objeto de estudio para los científicos. Las plumas tienen una importancia práctica considerable y recientemente ha aumentado el

interés en ellas, debido a la preocupación creciente acerca de la contaminación del aire y el impacto de las emisiones sobre la calidad del mismo.

La escasez de combustibles "limpios" y el consecuente uso de carbón (el cual es relativamente "sucio"), hace el problema aún más urgente. Como parte de su propuesta para resolver este problema, los científicos están buscando entender las interacciones complejas de carácter físico y químico que toman lugar en las plumas. Un estímulo fuerte para el estudio de las plumas ha sido la promulgación de leyes y normas relacionadas con el mantenimiento de los niveles de calidad del aire.

Además, en los últimos años se ha reconocido otro problema potencial de contaminación del aire, el cual está relacionado con la formación de ozono en las plumas de las plantas de energía, bajo ciertas situaciones (Tesche *et al.*, 1976).

Las principales emisiones primarias de interés ambiental provenientes de plantas de energía que consumen combustibles fósiles son el SO_2 , los óxidos de nitrógeno (compuestos de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno: NO_x ($NO + NO_2$)), el CO , los hidrocarburos, especies oxigenadas que se clasifican a menudo como formaldehído y partículas de cenizas. Además, ocurren emisiones menores de mercurio y se ha sugerido que el bromo (Br_2), el ácido clorhídrico, el dióxido de selenio (SeO_2), el trióxido de arsénico (As_2O_3) y los organometálicos tales como el carbonilo de níquel ($Ni[CO]_4$), se pueden emitir como vapores (Shroeder, 1971; Davison *et al.*, 1974). Estas emisiones experimentan transformaciones químicas en la atmósfera para formar productos secundarios de naturaleza gaseosa y particulada.

Generalmente, cerca del 1-2% de los óxidos de azufre que se emiten se encuentran en la forma de SO_3 , el cual reacciona rápidamente con vapor de agua para producir H_2SO_4 . Una pequeña cantidad del SO_3 también se absorbe químicamente en las partículas de cenizas para formar sulfatos metálicos (principalmente sulfato de calcio y trisulfatos de hierro alcalinos) (Linton *et al.*, 1977).

Las emisiones orgánicas principales consisten en compuestos orgánicos gaseosos (n-alcanos C_1-C_4 , con un punto de ebullición de -160 a $90^\circ C$), compuestos orgánicos volátiles (n-alcanos C_5-C_{16} con un punto de ebullición de 90 a $300^\circ C$), compuestos orgánicos no volátiles (n-alcanos $> C_{16}$ con un punto de ebullición $> 300^\circ C$), compuestos alifáticos, alcoholes, glicoles, ésteres carboxílicos, ácidos carboxílicos, ésteres de alquilo o de arilo, compuestos aromáticos sustituidos, cetonas de alquilo o de arilo, otros compuestos de alquilo, benzoato, aldehídos y

éteres de alquilo o de arilo (Shih *et al.*, 1980).

La utilización de combustibles fósiles también resulta en la emisión a la atmósfera de varias especies radiactivas, las cuales incluyen al gas radón (^{222}Rn); sin embargo, las estimaciones actuales sugieren que los combustibles fósiles no contribuyen significativamente a la concentración natural de fondo de este gas aún en la cercanía de las plantas de energía (Natusch, 1978).

En cuanto a las emisiones particuladas, los elementos principales que constituyen a las cenizas provenientes de la utilización del combustóleo son: el carbono, el calcio, el fierro, el azufre, el silicio, el titanio y el vanadio (Gordon, 1977), cuyas proporciones relativas varían considerablemente en las partículas individuales. No se ha establecido claramente qué otros compuestos adicionales están presentes en las cenizas volátiles, aunque se sabe que tales partículas tienen una naturaleza altamente carbonífera.

Como resultado de sus orígenes geológicos, el carbón y el combustóleo contienen esencialmente, en cantidades menores o en trazas, todos los elementos estables conocidos. Las concentraciones específicas de elementos individuales que se encuentran en las cenizas volátiles, dependen principalmente del contenido del elemento en el combustible original. Entre ellos se pueden mencionar: aluminio (*Al*), arsénico, bario (*Ba*), berilio (*Be*), bromo (*Br*), cadmio, cerio (*Ce*), cloro (*Cl*), cobalto (*Co*), cromo (*Cr*), cesio (*Cs*), cobre (*Cu*), flúor (*F*), mercurio, potasio (*K*), lantano (*La*), litio (*Li*), magnesio (*Mg*), manganeso (*Mn*), molibdeno (*Mo*), sodio (*Na*), níquel, fósforo (*P*), plomo, antimonio (*Sb*), escandio (*Sc*), selenio (*Se*), silicio (*Si*), samario (*Sm*), estaño (*Sn*), estroncio (*Sr*), torio (*Th*), uranio (*U*) y zinc (*Zn*) (Natusch, 1978; Shih *et al.*, 1980; Saeger *et al.*, 1991).

En relación a los compuestos orgánicos particulados, se sabe que el material orgánico asociado con las partículas que se emiten de las plantas de energía que consumen combustibles fósiles, contiene compuestos alifáticos y aromáticos. Existe ahora evidencia sustancial de que la mayoría, si no es que todo el material orgánico, permanece en la fase vapor bajo la condición de que los gases permanezcan dentro del sistema de chimeneas de la planta de energía (Natusch, 1976a; Natusch, 1976b). Sin embargo, con la disminución de temperatura que sigue a la emisión de los gases a la atmósfera, tiene lugar una rápida adsorción de los compuestos orgánicos en las partículas de cenizas. Esto significa que las cenizas que se retienen por medio de algún equipo de control o se colectan dentro de una chimenea, contienen sólo una pequeña fracción del total del material orgánico que se emite. Contrariamente, las cenizas emitidas contienen

concentraciones específicas de compuestos orgánicos mucho más altas que las mismas cenizas antes de la emisión (Natusch, 1978).

Adicional a esto, Zelensky *et al.*, (1980) reporta los siguientes compuestos particulados en las cenizas de una planta de energía que consume combustóleo: antraceno, fenantreno, benzopireno, benzofenantreno, criseno, benzoantraceno, dibenzoantraceno, dibenzocarbazol, 7,12-dimetilbenzoantraceno, fluoranteno, indeno, metilantraceno, metilbenzopireno, metilcriseno, metilpireno y pireno. Shih *et al.*, (1980) menciona además a los siguientes compuestos: 2-etil-1,1'-bifenilo, 1,2,3-trimetil-4-propenilnaftaleno, naftaleno, fenantridina, dibenzotiofeno, tetrametilfenantreno, difenilo y trimetil propenilnaftaleno.

A menudo, los contaminantes del aire más dañinos, no son aquellos que se emiten directamente por las fuentes, sino aquellos que se forman en la atmósfera por medio de reacciones químicas, tal como el ácido sulfúrico y el ozono. Por lo tanto, es esencial que en un análisis de la contaminación del aire, se entiendan los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera; tal entendimiento requiere la identificación de las reacciones importantes que contribuyen a la dinámica química, así como la especificación apropiada de los mecanismos de reacción y la determinación cuidadosa de la constante de velocidad de reacción.

La atmósfera es un medio oxidativo y por lo tanto la tendencia de las especies es moverse continuamente a un estado más oxidado; por ejemplo, los hidrocarburos reaccionan a aldehídos, después a ácidos y finalmente a CO_2 . Los compuestos que contienen azufre van a través de la cadena comenzando con compuestos de azufre reducidos, tales como H_2S y CH_3SCH_3 , los cuales son oxidados a SO_2 y finalmente pasan a H_2SO_4 . En el ciclo de degradación de las especies que contienen nitrógeno, el amoníaco se oxida a NO , después el NO a NO_2 y finalmente el NO_2 a HNO_3 , (Seinfeld, 1986).

A causa del gran número de reacciones importantes que tienen lugar en la atmósfera, las velocidades de muchas de ellas, y las bajas concentraciones de la mayoría de los reactivos (por ejemplo, de los radicales libres), la investigación experimental de la química de la contaminación del aire es una tarea enormemente amplia y difícil.

Existen tres problemas principales que complican la inclusión de las velocidades de los fenómenos químicos atmosféricos en los modelos de plumas: la escasez de información con respecto a los mecanismos químicos y a las velocidades de reacción, la complejidad de los procesos cinéticos en la atmósfera y las dificultades computacionales en la formulación de la representación de la

conversión química macroscópica en términos de expresiones de velocidad microscópica.

En el primer caso existen dos áreas en donde particularmente es inadecuado, aparentemente, el entendimiento del fenómeno mecanístico: la química de las reacciones heterogéneas y la fotoquímica. Para superar el problema de la complejidad de los procesos cinéticos en la atmósfera, se emplean mecanismos globalizados ("lumped mechanisms"), en los cuales, varias de las reacciones gobernantes se combinan en un grupo más pequeño de reacciones sustitutas ("surrogate reactions"), de manera que muchas de las especies no se toman en cuenta individualmente en el sistema.

Otro problema es la manera en la cual se suaviza o amortigua en el tiempo las fluctuaciones de las plumas, cuando se incorporan los procesos químicos en los modelos. Usualmente se enfrentan dos alternativas, ignorar los términos de fluctuación o explicarlos a través de un detalle matemático mayor. La desventaja de la primera aproximación es que las constantes de velocidad consideradas pierden mucho de su significado teórico, existiendo el peligro de que se utilicen parámetros de este tipo, en situaciones donde no pueden ser aplicables. La segunda aproximación es intentar incrementar la resolución temporal y/o espacial de los procedimientos numéricos utilizados para resolver el sistema, o emplear una técnica de cerradura de orden mayor, lo cual aunque se encuentra en una etapa de desarrollo, da muestra de su valor práctico. (Drake *et al.*, 1979)

2 QUIMICA DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES EN FASE HOMOGENEA

2.1.- REACCIONES DE LOS COMPUESTOS DE NITROGENO

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) se conocen como contaminantes primarios importantes y como precursores esenciales de la formación fotoquímica de contaminantes secundarios tales como el ozono y el nitrato de peroxiacetilo. A continuación se describen las reacciones atmosféricas más importantes de los óxidos de nitrógeno en fase gaseosa.

2.1.1.- Interconversion del NO_x

La química de las especies del nitrógeno se complica por los ciclos químicos involucrados en la interconversión de NO y NO_2 . En una atmósfera irradiada, la fotólisis del NO_2 se describe por medio de la reacción 2.1.



En la ecuación 2.1, el término $h\nu$ representa la energía necesaria (luz ultravioleta entre los 300 y 400 nm) para romper el enlace químico del NO_2 (Tesche *et al.*, 1976; Ogren *et al.*, 1976b). El coeficiente de velocidad para esta reacción es función de la intensidad de la luz y se encuentra recopilado como función del ángulo del zenit solar (Sverdrup *et al.*; 1982).

El átomo de oxígeno en estado estable, $O(^1P)$ denotado por O (para una explicación de la simbología ver apéndice A), producido en la fotólisis del NO_2 se combina casi inmediatamente con una molécula de oxígeno para producir ozono:



donde M es un tercer cuerpo necesario para la liberación de la energía térmica en exceso.

El ciclo se completa por la reacción 2.3, en la cual el NO^{\bullet} y el O , que se producen en las primeras dos reacciones, se combinan para producir NO_2^{\bullet} .



Las reacciones (2.4) y (2.5) compiten con la reacción (2.2) por los átomos de oxígeno, pero las velocidades a las cuales proceden estas reacciones, son varios órdenes de magnitud menores que para la reacción (2.2).



La segunda ruta mayor para la conversión de NO^{\bullet} a NO_2^{\bullet} es la reacción térmica:



La velocidad de producción del NO_2^{\bullet} por medio de la reacción (2.6) es proporcional a $[NO^{\bullet}]^2$ y puede ser importante solamente a altas concentraciones de NO^{\bullet} (del orden de 50 ppm o más); a concentraciones bajas, esta reacción se puede ignorar en la pluma (Sverdrup *et al.*, 1982; Janssen *et al.*, 1990).

Un tercer mecanismo para la producción del NO_2^{\bullet} es la reacción del NO^{\bullet} con radicales peroxilo, tales como el radical hidroperoxilo (HO_2^{\bullet}):



2.1.2.- Intermediarios en la oxidación del NO_2^{\bullet} :

Después de que se ha formado una concentración considerable de NO_2^{\bullet} por medio de las reacciones (2.1-2.7), otras reacciones que involucran al NO_2^{\bullet} comienzan a ser competitivas, transformando el NO_2^{\bullet} a productos de oxidación adicionales.

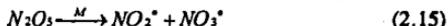
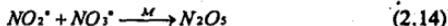
Un grupo de especies intermediarias juegan un papel en esta oxidación. El ácido nítrico (HNO_2) es una especie clave, ya que es fuente de radicales hidroxilo (HO^{\bullet}). El HNO_2 se produce y se consume por las reacciones (2.8-2.10). El radical HO^{\bullet} se produce por la fotólisis del HNO_2 en la reacción (2.10).



Una especie intermedia adicional, el radical nitrato (NO_3^{\bullet}), se produce por medio de las reacciones (2.11) y (2.12) y se consume en la reacción (2.13).



El NO_3^{\bullet} reacciona también con el NO_2^{\bullet} , para formar un tercer compuesto intermedio, el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5).



Cuando se hace reaccionar el NO^{\bullet} con NO_2^{\bullet} en exceso, la reacción (2.14) predomina sobre la reacción (2.13). La fotólisis del NO_3^{\bullet} se puede despreciar a las concentraciones que el NO^{\bullet} y el NO_2^{\bullet} existen en el sistema bajo estudio.

2.1.3.- Producción de ácido nítrico

Las especies intermedias y sus reacciones asociadas, conducen a productos gaseosos inorgánicos más estables, de los cuales el ácido nítrico es el más importante. La hidrólisis del N_2O_5 es un mecanismo conocido para la producción de HNO_3 , durante la noche (Richards, 1983):



Esta reacción puede ocurrir de forma homogénea en la fase gaseosa y de manera heterogénea sobre la superficie de aerosoles o gotas (Seigneur y Saxena, 1984).

El ácido nítrico también se produce por la reacción del NO_2^{\bullet} con el radical libre HO^{\bullet} (ver reacción 2.58) durante las horas de luz solar (Seigneur y Saxena,

1984).

El HNO_2 experimenta las siguientes reacciones (Hecht *et al.*, 1974):



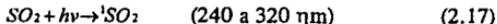
2.2.- REACCIONES DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE

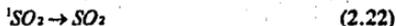
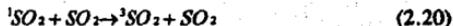
2.2.1.- Fotooxidación directa del SO_2

La velocidad de oxidación máxima del SO_2 en aire puro y con luz solar, según cálculos teóricos es 2% por hora (Sidebottom *et al.*, 1972). Sin embargo, las observaciones reales de laboratorio indican usualmente una velocidad mucho más lenta, normalmente 0.1 % por hora (Gerhard y Johnstone, 1958; Urono *et al.*, 1968; Cox y Penkett, 1970). En contraste, se han reportado observaciones atmosféricas del 2% por hora (Katz, 1950) a 12% por minuto (Shirai *et al.*, 1962). De acuerdo con otros autores, el tiempo de vida estimado del SO_2 en la atmósfera, varía en un intervalo que va de 20 minutos a 7 días (Nordo, 1973). Presumiblemente, las velocidades de conversión más lentas del SO_2 , representan la reacción en aire puro y con luz solar (Cox y Penkett, 1970).

Rao *et al.* (1969) y Okuda *et al.* (1969) sugieren que la especie más activa, involucrada en la fotoquímica del SO_2 , es el estado del triplete excitado $^3\text{SO}_2$ (para una explicación de la simbología ver apéndice A). El espectro de absorción del SO_2 muestra dos bandas en la región de los 250 a los 400 nm, una (240-320 nm) se atribuye a la transición del estado estable al estado del singulete excitado $^1\text{SO}_2$ (reacción 2.17) y la otra, aproximadamente a los 380 nm, es una transición prohibida del espín al estado de triplete excitado (reacción 2.18). Las moléculas de $^3\text{SO}_2$ también se producen por el cruzamiento intersistemas del estado $^1\text{SO}_2$, por medio de la transición sin radiación (reacción 2.23) y por la desactivación ("quenching"), del $^1\text{SO}_2$, inducida por colisión (reacciones 2.20 y 2.23a).

Las principales reacciones en la fotoquímica del SO_2 , son las siguientes: (Rao *et al.*, 1969)



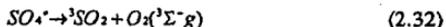


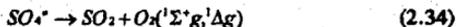
(2SO_2) representa un intermediario de estructura desconocida; puede ser SO , SO_2 en estado estable, SO_3^* , SO_4^* , o un dímero metaestable del SO_2 ($\text{O}_2\text{S-O-S-O}$). Además, el ${}^3\text{SO}_2$ también experimenta una desactivación por colisión con otras moléculas (Sidebottom *et al.*, 1972):



Así, aunque el SO_2 absorbe luz solar en la troposfera a una velocidad significativa, el destino predominante de los estados formados singulete y triplete es la desactivación física (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986).

Otros investigadores propusieron las siguientes reacciones como parte de la fotooxidación directa del SO_2 (Tesche *et al.*, 1976):





La reacción (2.29) tiene una energía de activación relativamente baja, y además como es de espín prohibido, tiene también un factor pre-exponencial bajo (Sidebottom *et al.*, 1972). La reacción (2.30) es de espín permitido, pero es endotérmica. Los átomos de oxígeno producidos en las reacciones (2.29), (2.30) y (2.35) podrían combinarse con el O_2 para formar ozono. Sin embargo, no se encontró evidencia directa de la existencia de O_3 o de SO_4^* (una especie singulete rica en energía), en mezclas irradiadas de SO_2 y aire. (Tesche *et al.*, 1976).

Sidebottom *et al.* (1972), sugiere que las reacciones (2.22a) y (2.23a) son los únicos modos de decaimiento importantes del 1SO_2 en la parte más baja de la atmósfera. También establece que las reacciones (2.31) y (2.35) son los mecanismos más probables para la fotooxidación del SO_2 . Sin embargo, las velocidades de reacción involucradas en la fotooxidación directa del SO_2 , son muy lentas para ser significativas en las reacciones que tienen lugar en las plumas de las plantas de energía (Ogren *et al.*, 1976b).

2.2.2.- Fotooxidación indirecta del SO_2

De acuerdo con algunos autores, existía cierta incertidumbre en cuanto a las rutas predominantes para la oxidación homogénea del SO_2 en la atmósfera, por lo cual se sugirió que las rutas heterogéneas podrían explicar la formación fotoquímica de la mayoría del aerosol de sulfato en la atmósfera, (Goetz y Pueschel, 1967; Urone *et al.*, 1968). Sin embargo, si, como en general se conoce, si el SO_2 es el responsable principal de la formación de sulfato, entonces la oxidación homogénea de SO_2 a SO_3 podría ser también un paso clave

en el proceso de formación de sulfato. Además, los experimentos en cámaras de smog mostraban que se pueden obtener velocidades significativas de la oxidación del SO_2 , en ausencia de cualquier ruta heterogénea aparente (Tesche *et al.*, 1976).

Uno de los primeros estudios de laboratorio disponibles, involucrando mezclas irradiadas de sistemas SO_2 - NO_x -hidrocarburos, fueron los realizados por Wilson y Levy (1970); Wilson *et al.* (1971); Calvert (1973); Smith y Urone (1974). La carencia de estudios de la oxidación del SO_2 en cámaras de smog se atribuía a dos factores: primero, los investigadores pensaban generalmente que era necesario entender la química de las mezclas de NO_x -hidrocarburos antes de proceder con sistemas NO_x -hidrocarburos más complejos. Segundo, cuando se adicionaba SO_2 a tales sistemas, la irradiación resultaba a menudo en una formación pronunciada de aerosol, lo cual es indeseable en los estudios de laboratorio.

Observaciones simultáneas mostraban que la adición de propileno a una mezcla irradiada de SO_2 - NO_x incrementaba el consumo de SO_2 y la producción de aerosol. Esto hizo pensar que el aerosol era principalmente ácido sulfúrico y agua, aunque pudo contener pequeñas concentraciones de material orgánico y de tipo nitrato (Filby y Penzhorn, 1974; Bufalini, 1971). Dado que la oxidación del SO_2 ocurría, principalmente, después de que la concentración del NO_2 llega a un valor pico, y a que la adición de hidrocarburos incrementaba la producción de aerosol, se concluyó que los radicales que oxidaban al SO_2 eran probablemente los mismos que oxidaban al NO .

Se han realizado estudios de campo sobre la velocidad de oxidación del SO_2 en plumas provenientes de fuentes puntuales y en el aire ambiente de áreas rurales y urbanas. En algunos estudios de las plumas de las plantas de energía, se han reportado velocidades de oxidación $\leq 10\% \text{ h}^{-1}$ (Gillani *et al.*, 1981; Newman, 1981), aunque se han observado velocidades mucho más altas cuando la pluma pasa a través de un banco de nubes o de niebla (Eatough *et al.*, 1984). Las velocidades de conversión parecen ser generalmente más altas en verano que en invierno, y más altas al mediodía comparadas con las de la noche; por ejemplo, Richards *et al.* (1981) reporta velocidades máximas de conversión del SO_2 de $0.8\% \text{ h}^{-1}$ durante el verano y $0.2\% \text{ h}^{-1}$ durante el invierno para una pluma proveniente de una planta de energía que consume carbón. Similarmente, Lulis *et al.* (1978) reporta velocidades de oxidación del SO_2 generalmente menores que $0.5\% \text{ h}^{-1}$ en febrero y en las mañanas de junio y de $1-3\% \text{ h}^{-1}$ en el mediodía de junio en una planta que consume carbón en Alberta, Canadá. Por otro lado, se han encontrado velocidades de conversión en la pluma de una

planta de energía, de 1-4 % h⁻¹ al mediodía, en contraste con velocidades < 0.5 % h⁻¹ durante la noche (Gillani, 1978; Husar *et al.*, 1978; Forrest *et al.*, 1981).

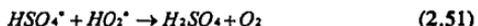
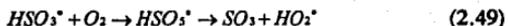
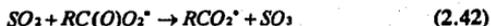
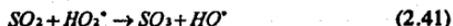
Estos efectos de la estación del año y de la hora del día, sugieren la importancia de la fotoquímica, y quizás de la temperatura, sobre la oxidación. Esto implica que las reacciones de oxidación involucran oxidantes tales como el H₂O₂ y el O₃, los cuales se forman a través de procesos fotoquímicos directos. Esta conclusión se basa en el incremento en las velocidades de oxidación del SO₂ que se observa en la pluma, cuando ésta se mezcla con el aire ambiental, el cual contiene oxidantes fotoquímicos así como hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, junto con los contaminantes secundarios que se producen. De esta manera, Gillani *et al.* (1981) muestra que la velocidad de conversión del SO₂ en una pluma de una planta de energía, bajo condiciones húmedas durante el verano (humedad relativa < 75 %), puede ajustarse a una ecuación de la forma:

$$k = (0.03 \pm 0.01) R \Delta Z_s [O_3] \quad (2.38)$$

donde R es la intensidad de la radiación solar, ΔZ_s es la amplitud vertical de la pluma (relacionada presumiblemente con la dilución de la pluma), y $[O_3]$ es la concentración de fondo de ozono.

Los estudios de Gillani (1978); Husar *et al.* (1978) y Forrest *et al.* (1981) sugieren que puede ocurrir una conversión significativa de SO₂ a sulfato durante la noche, lo cual puede provenir también de la presencia simultánea de otros contaminantes. En relación con esto, Breeding *et al.* (1976) observó una tendencia descendente en la vida media del SO₂ asociada con el incremento en la concentración de HCNM en el aire ambiente; esto sucede, presumiblemente, cuando los niveles de los HCNM en el ambiente, así como los de los óxidos de nitrógeno y los de los oxidantes asociados, tales como el H₂O₂ y el O₃, son los más altos.

Estudios espectroscópicos recientes, comprueban las observaciones en campo y se concluye que en el aire troposférico la oxidación en fase gaseosa de SO₂ a H₂SO₄ se inicia por medio del ataque de los radicales HO• y HO₂•, los cuales se forman como resultado de procesos fotoquímicos primarios (Davis *et al.*, 1974; Calvert y McQuigg, 1975; Castleman *et al.*, 1974; Finlayson Pitts y Pitts Jr., 1986). Las reacciones del SO₂ con radicales libres conduce a la producción de SO₃, el cual se combina rápidamente con agua para formar H₂SO₄ (Castleman *et al.*, 1974). El H₂SO₄ forma núcleos y se hidrata para formar gotitas de aerosol H₂SO₄ + nH₂O. Las reacciones involucradas en la oxidación del SO₂ son: (Tesche *et al.*, 1976)

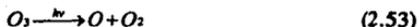


Se ha especulado sobre la formación de compuestos que contienen azufre, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno cuando está presente el NO_x . Presumiblemente, la formación de estas especies que contienen nitrógeno, resulta de las reacciones radical-radical con los productos de oxidación del aducto HO^*-SO_2 (Davis *et al.*, 1974; Calvert y McQuigg, 1975). Posteriormente, Calvert *et al.* (1978) concluye, de acuerdo con su trabajo en el que revisa los mecanismos de oxidación del SO_2 en la atmósfera en fase homogénea, que la interacción directa entre las especies de nitrógeno y las especies de azufre, es insignificante en términos de la velocidad de oxidación del SO_2 . Por ejemplo, las velocidades de oxidación típicas del SO_2 en la reacción con NO_2^* , NO_3^* y N_2O_3 , son de aproximadamente 2×10^{-11} , 6×10^{-8} y 4×10^{-8} por ciento/hora, respectivamente.

2.3.- REACCIONES DE LOS RADICALES INORGANICOS LIBRES H_2O ,

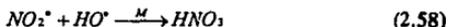
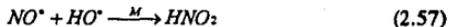
Su importancia descansa en los ciclos químicos en los cuales participan, incrementando la conversión de $NO^•$ a $NO_2^•$, realizando la formación de HNO_2 y HNO_3 , y proporcionando la ruta principal para la oxidación homogénea del SO_2 .

En las reacciones (2.53-2.56), se muestran los ciclos que involucran al átomo de oxígeno en su estado fundamental y en el estado excitado $O(^1D)$.

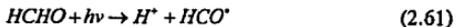


Estas reacciones son importantes principalmente como una fuente de radicales $HO^•$, el cual también se produce por medio de la reacción (2.10). La importancia relativa de las reacciones (2.10) y (2.56), para la producción de $HO^•$, para una cantidad dada de NO_x emitida, es dependiente de los hidrocarburos reactivos y en especial de los aldehídos acumulados en la atmósfera (ver reacción 2.95).

El radical $HO^•$ experimenta las siguientes reacciones con el $NO^•$, el $NO_2^•$, el O_3 y el HNO_2 :



La fotólisis del formaldehído es la fuente principal del $HO_2^•$ durante las horas de luz solar vía las reacciones del H^+ y del radical formilo ($HCO^•$) con el O_3 :





Por lo tanto, cualquier proceso en la troposfera que produzca HCO^* o H^+ es fuente de HO_2^* . Esto incluye a los aldehídos superiores tales como el CH_3CHO , aunque su absorción ($\sim 345 \text{ nm}$) combinada con su concentración atmosférica más baja comparada con la del $HCHO$, los hace fuentes menos importantes del HO_2^* :

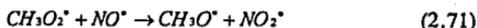
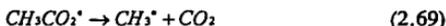
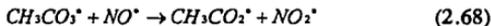
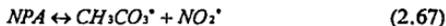


Los radicales alcoxilo sirven también como fuente del HO_2^* a través de su reacción con el O_2 :



Estos radicales alcoxilo se forman durante la oxidación en cadena de los hidrocarburos en la atmósfera, la cual se inicia por medio del HO^* ; así, la reacción (2.66) sirve como eslabón en la interconversión del HO^* y del HO_2^* .

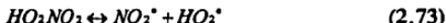
Muchas de las reacciones de los NO_x durante la noche generan radicales libres, los cuales conducen también a la formación de HO_2^* ; estas reacciones involucran la descomposición térmica del NPA y las reacciones del radical nitrato producido en la reacción (2.11). El radical peroxiacetilo que se produce a partir de la descomposición del NPA experimenta una serie de reacciones en presencia del NO^* , las cuales conducen a la formación de HO_2^* :





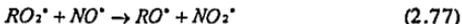
La importancia relativa de esta ruta para la generación de radicales libres depende de la temperatura, debido a que la velocidad de descomposición de la reacción (2.67) se incrementa rápidamente con la temperatura. Esta reacción es de importancia particular para la formación y la descomposición del nitrato de peroxiacetilo, el cual es, relativamente, no reactivo con otros gases; sin embargo, se ha demostrado que la descomposición térmica del NPA es un proceso de remoción potencialmente importante.

Similarmente, la descomposición del ácido peroxinitrico (HO_2NO_2), la cual también depende fuertemente de la temperatura, produce HO_2^* :



El ácido peroxinitrico se forma solamente por medio de la reacción (2.73), la cual compete con las otras reacciones que involucran al NO_2^* . El HO_2NO_2 se descompone rápidamente de regreso a HO_2^* y NO_2^* .

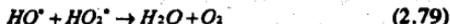
Finalmente, las reacciones en las cuales el radical nitrato sustrae hidrógeno durante la noche, conducen también a la producción del HO_2^* vía la formación de radicales formilo y alcóxido:



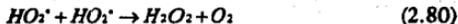
Los radicales formilo y alcóxido producidos en las reacciones (2.74) y (2.77), respectivamente, reaccionan entonces con el O_2 , produciendo HO_2^* vía las reacciones (2.63) y (2.66) (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986).

Además de la oxidación del NO^* en la reacción (2.7), el HO_2^* participa en las reacciones (2.78-2.79).





La formación y el decaimiento del peróxido de hidrógeno compiten en las siguientes reacciones:



2.4.- REACCIONES DEL MONOXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono juega un papel en la oxidación del NO^{\bullet} al producir un radical HO_2^{\bullet} por la reacción (2.84). Las reacciones (2.84) y (2.7) son parte del ciclo por medio del cual, el NO^{\bullet} se puede convertir a NO_2^{\bullet} , sin el consumo de ozono.



2.5.- NEUTRALIZACION CON AMONIACO

La presencia ubicua de concentraciones en trazas de NH_3 ($\sim 0.1-1$ ppb; Sverdrup *et al.*, 1982; Seinfeld, 1986) juega un papel potencialmente importante en la neutralización de ácidos; por ejemplo:



La constante de velocidad para esta reacción no es bien conocida (Sverdrup *et al.*, 1982).

2.6.- REACCIONES DE LOS HIDROCARBUROS

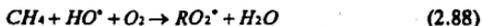
Los hidrocarburos (incluyendo alcanos, alquenos y olefinas) participan en las reacciones atmosféricas en mecanismos complejos, los cuales se comprenden sólo parcialmente. Las reacciones de oxidación y de disociación fotoquímica de los hidrocarburos produce los siguientes radicales: alquilo, acilo, y alcoxilo. Los radicales alquilo y acilo reaccionan rápidamente con el oxígeno para producir radicales peroxialquilo y peroxiacilo.

El metano es el hidrocarburo más simple y más común en la troposfera; aunque

es relativamente inerte, participa en una reacción con el HO^\bullet como se muestra en las reacciones (2.86) y (2.87), donde RO_2^\bullet denota la molécula de $CH_3O_2^\bullet$ formada rápidamente por medio de la reacción del CH_3^\bullet con el O_2 , después de que el radical HO^\bullet sustrae un átomo de hidrógeno de la molécula de metano.



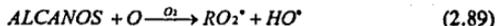
La reacción global resultante es:



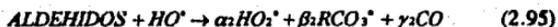
La reactividad de los otros hidrocarburos en la atmósfera es mucho mayor que la del metano, y comúnmente se refieren como hidrocarburos no metano (*HCNM*).

Sin embargo, dentro de los hidrocarburos no metano existen grandes diferencias en su reactividad y esas diferencias han conducido al establecimiento de escalas de reactividad basadas en la velocidad de ataque del HO^\bullet y en el potencial de formación del ozono, así como en la velocidad de fotooxidación del NO^\bullet , en la velocidad de agotamiento de los hidrocarburos, en la producción de aldehídos y de *NPA*, en la irritación de ojos y en la formación de aerosoles.

Aunque se conocen los mecanismos químicos detallados de los sistemas de hidrocarburos más simples, la química de los hidrocarburos se modela usualmente considerando mecanismos conjuntos, en los cuales varios de ellos se agrupan en sus clases respectivas (ver sección 2.6.1). Por ejemplo, los alcanos y las olefinas son atacados por el O_3 , el O_2 y el HO^\bullet (la reacción de los alcanos con el ozono no se considera de importancia):

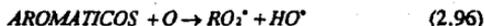


Los aldehídos se descomponen por fotólisis y por el ataque del HO^\bullet :

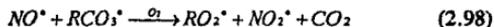
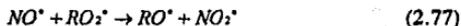


En las reacciones (2.94) y (2.95), α , β y γ representan coeficientes numéricos que toman valores de 0 a 1.

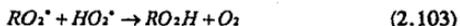
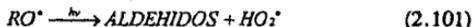
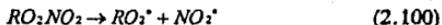
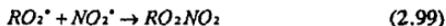
Las reacciones de los hidrocarburos aromáticos son (Hetch *et al.*, 1974):



Los radicales que se producen en estas reacciones, participan en reacciones adicionales como la ruptura de moléculas orgánicas complejas. Por ejemplo, el RO_2^* y el RCO_3^* reaccionan con el NO^* para producir NO_2^* , proporcionando otra ruta alternativa para la conversión de NO^* a NO_2^* sin el consumo de ozono.



Otras reacciones son (Hecht *et al.*, 1974; Sverdrup *et al.*, 1982):





De acuerdo a lo anterior y como resultado de otros estudios, es importante considerar la reactividad de los hidrocarburos cuando se estudia las transformaciones del NO_x . La baja reactividad del SO_2 , explica la pobreza de su efecto en la oxidación de los hidrocarburos.

2.6.1- El Mecanismo del Enlace Carbono (Carbon-Bond Mechanism CBM)

El mecanismo del enlace carbono es un mecanismo cinético-químico condensado, desarrollado para utilizarse en modelos de simulación de la calidad del aire en atmósferas urbanas y regionales y está basado en el concepto de átomos de carbono agrupados de acuerdo a su tipo de enlace químico. Las ventajas del método del enlace carbono, sobre el método clásico de agrupar hidrocarburos según su tipo químico, se puede resumir como sigue:

a) La reacción de los hidrocarburos en el smog fotoquímico es, principalmente, un proceso de oxidación en etapas, en el cual los hidrocarburos se convierten finalmente a CO_2 y H_2O ; por lo tanto, la química general depende del número inicial de átomos de carbono en el hidrocarburo. Así, es aparente que la selección de un hidrocarburo para representar una categoría química (por ejemplo, olefinas), conduce a algunas aproximaciones que deben aparecer como parametrizaciones en el sistema cinético. Un mecanismo basado en la química de los enlaces de carbono evita este problema, ya que la oxidación en etapas de una molécula de hidrocarburo, se describe de manera rigurosa de acuerdo al número de enlaces de carbono. Además, en este mecanismo se conserva el número de átomos de carbono, lo que no sucede en el caso de los mecanismos basados en categorías químicas.

b) Una suposición mayor que se hace en el desarrollo de un mecanismo cinético condensado, se relaciona con la aproximación de las diferentes reactividades químicas de las especies agrupadas en una categoría (por ejemplo, olefinas), con la reactividad de las especies representativas (por ejemplo, propileno). Esta aproximación puede conducir a grandes incertidumbres en la cinética del sistema, si las especies representativas no se eligen apropiadamente; además, esto limita el número de mezclas de hidrocarburos que se pueden modelar. El concepto del sistema de reacción del enlace carbono, ofrece una mejor representación de las reactividades del sistema de hidrocarburos. En el campo de la cinética química, es bien conocido que las propiedades termocinéticas de

una molécula se describen ventajosamente por medio de las propiedades individuales de los grupos de átomos —por ejemplo, los enlaces—; así, un mecanismo basado en las reactividades de los enlaces de carbono, reduce las incertidumbres en la reactividad química que se asocian necesariamente con los procedimientos de agrupación antes mencionados.

El mecanismo del enlace carbono se ha mejorado y modificado desde la primera versión realizada por Whitten y Hogo (1977). La versión más reciente es el mecanismo del enlace carbono IV (CBM-IV) (Gery, Whitten y Killus, 1988), el cual utiliza una combinación de la química inorgánica y de los esquemas explícitos de reacciones sustitutas. En los enfoques sustitutos se utilizan entidades individuales para representar una variedad de compuestos de reactividad similar, y proporcionan grupos de categorías naturales para la clasificación de los hidrocarburos. Sin embargo, cada aproximación sustituta involucra inevitablemente desviaciones de la química real de los compuestos individuales y si el error de clasificación es muy grande, se debe agregar otra categoría dentro del mecanismo.

El CBM-IV está formado por 88 reacciones con 33 especies participantes, divididas en los siguientes grupos: química inorgánica y de los compuestos de carbonilo comunes, química del metano, química de las parafinas, química de las olefinas y del eteno, química de los aromáticos y química del isopreno. El primer grupo de reacciones, trata la química inorgánica y las reacciones de algunas especies comunes a varios mecanismos de hidrocarburos (formaldehído, acetaldehído y nitrato de peroxiacetilo). Aunque los hidrocarburos reactivos se tratan usualmente, dentro de una aproximación sustituta, algunos compuestos específicos que no se pueden incluir fácilmente dentro de estos esquemas y que son constituyentes comunes de atmósferas contaminadas, justifican un tratamiento individual (eteno, isopreno, y en menor grado, tolueno y xileno).

Cabe resaltar que el CBM-IV no incluye esquemas de reacción para el SO_2 ; por lo tanto, no se puede utilizar como única referencia para la modelación de la química de las plumas de las plantas de energía. En el presente estudio sólo se utilizan algunas de las reacciones del CBM-IV para complementar el esquema de reacción de los hidrocarburos, tales ecuaciones se señalan en el mecanismo propuesto (ver capítulo IV).

2.6.2.- Formación de ozono

El ozono se forma cuando los átomos de oxígeno reaccionan con las moléculas de oxígeno en presencia de un tercer cuerpo, usualmente una molécula de

nitrógeno u otra molécula de oxígeno:



esta reacción es rápida y por lo tanto, la velocidad de producción de ozono es aproximadamente igual a la velocidad de formación de los átomos de oxígeno; en consecuencia, una reacción importante para la producción de O_3 es aquella en la que se forman átomos de oxígeno. La mayor fuente de átomos de oxígeno es la fotólisis del NO_2^* :



El mecanismo mayor para el consumo del O_3 es la reacción con el NO^* :



Esta reacción causa el agotamiento de ozono observado cerca de las chimeneas en las plumas de las plantas de energía (Ogren *et al.*, 1976b).

El NO_2^* también remueve el ozono por medio de una reacción relativamente lenta:



La cantidad real de ozono, medida en cualquier momento durante el día, se determina por el llamado valor en *estado estacionario*. El estado estacionario significa que la velocidad de producción es esencialmente igual a la velocidad de destrucción, esto es:

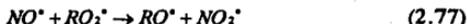
$$k_1[NO_2^*] = k_3[NO^*][O_3] \quad (2.108)$$

o

$$[O_3] = \frac{k_1[NO_2^*]}{k_3[NO^*]} \quad (2.109)$$

Esta relación es una aproximación muy buena ($\pm 10\%$) a la concentración de ozono durante las horas de luz del día, en un sistema bien mezclado. La cantidad de ozono que persiste durante la noche depende de las concentraciones de NO^* y de NO_2^* .

De acuerdo con la ecuación anterior, los cambios en la concentración de ozono están relacionados directamente con los cambios en la razón NO_2^*/NO^* . Las reacciones principales que incrementan esta razón son las reacciones con los radicales peroxilo, los cuales compiten con el O_3 para transformar el NO^* a NO_2^* :



La reacción del NO^* con el RO_2^* resulta en una producción neta de O_3 , debido a que la molécula de NO_2^* que se forma, se fotoliza para producir una molécula de O_3 (reacciones 2.1-2.2).

Estas reacciones son parte de un complejo grupo de reacciones en cadena, en las que se involucra también a los radicales hidroxilo, alcoxilo y peroxiacilo. Este esquema se inicia por medio de la reacción de los radicales hidroxilo con los hidrocarburos y con el oxígeno molecular para producir radicales peroxilo e hidrocarburos oxigenados, tales como los aldehídos, los cuales se fotolizan o reaccionan con los radicales hidroxilo para formar radicales peroxilo o peroxiacilo (Tesche *et al.*, 1976; Ogren *et al.*, 1976b; Seigneur y Saxena, 1985)

Debido a que las plantas de energía emiten usualmente sólo pequeñas cantidades de hidrocarburos, el grado de oxidación de NO^* a NO_2^* dependerá en gran parte de las concentraciones de los hidrocarburos de fondo que se incorporen a la pluma (Ogren *et al.* 1976a y 1976b; Davis *et al.*, 1973; Buffington y Bartzak, 1975; Davis *et al.*, 1974; Keifer, 1977)

Por otro lado, Miller *et al.* (1978) establece además que la formación de un exceso de O_3 en las plumas de las plantas de energía está sujeta a ciertas condiciones. Primero, las condiciones ambientales deben ser óptimas para una actividad fotoquímica intensa — temperaturas cálidas, radiación ultravioleta intensa y periodos de reacción adecuados. Segundo, la pluma debe permanecer intacta durante tales episodios, lo cual es infrecuente ya que el calentamiento vespertino, particularmente sobre las áreas terrestres grandes, causa usualmente una turbulencia suficiente para disipar la pluma antes de que se forme el exceso de ozono.

En otro aspecto, Davis *et al.* (1974) propone también, que las reacciones del dióxido de azufre y de los óxidos de nitrógeno podrían dar origen a la formación de ozono. Aunque el trabajo realizado por Stephens *et al.* (1956) sugiere que las reacciones del SO_2 no podrían generar ozono, estudios posteriores hechos por Altwicker (1976) indican que tal posibilidad existe realmente. Wallace *et al.*,

(1980) después de realizar experimentos con mezclas irradiadas de dióxido de nitrógeno y aire para investigar la posibilidad de que el dióxido de azufre y el cloro pudieran participar en las reacciones fotoquímicas para la formación de ozono, concluye que la presencia de dióxido de azufre produce cambios no medibles en las concentraciones de ozono y de óxido nítrico; sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de cloro incrementa la concentración de ozono, de la misma manera que lo hace la adición de un hidrocarburo.

3 QUIMICA DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES EN FASE HETEROGENEA

Una parte importante de la química atmosférica es la que se relaciona con las reacciones que ocurren en, o sobre, partículas atmosféricas y gotas. Aunque las partículas atmosféricas no son en todos los casos acuosas, la química más importante de la fase particulada involucra la presencia de agua líquida.

Este tipo de reacciones, algunas veces se les denomina como heterogéneas. Normalmente, una reacción heterogénea implica el encuentro entre dos fases (por ejemplo, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido). Las reacciones que ocurren dentro de una gota son realmente homogéneas localmente pero, cuando se ven desde el punto de vista del volumen de aire en el cual residen las gotas, se pueden denominar heterogéneas. Las reacciones heterogéneas pueden ser también de importancia en la química atmosférica de la fase acuosa, cuando ciertos metales de transición que existen en forma sólida dentro de la gota, actúan como catalizador para la conversión de especies disueltas. Las reacciones heterogéneas atmosféricas que son importantes, especialmente, son las que se refieren a la conversión de un gas a partícula. Tales reacciones involucran la transferencia de una molécula en fase de vapor a una partícula de aerosol o gota líquida. (Seinfeld, 1986).

Las reacciones atmosféricas en fase heterogénea se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- 1) Reacción de una molécula gaseosa con un material particulado (en la superficie de la partícula o dentro del líquido).
- 2) Reacción entre dos o más moléculas gaseosas sobre una superficie (en tal caso el material actúa como catalizador).
- 3) La descomposición de materia particulada para formar una o más especies gaseosas. (Sverdrup *et al.*, 1982).

3.1.- PROCESOS DE CONDENSACION

La formación de materia particulada secundaria, por medio de reacciones químicas en la atmósfera, puede ocurrir por varios mecanismos diferentes que se representan esquemáticamente en la figura 3.1. Estos incluyen:

- 1) Reacción de gases para formar productos de baja presión de vapor (por ejemplo, la reacción de cicloalquenos con ozono para dar productos oxigenados multifuncionales, como el ácido 6-oxohexanoico, $COOH-(CH_2)_4CHO$, y el glutaraldehído, $CHO-(CH_2)_4CHO$), los cuales se combinan con otras moléculas condensables o grupos moleculares para formar partículas nuevas, o condensan sobre las partículas preexistentes.
- 2) Reacción de gases sobre las superficies de partículas existentes, para formar productos en fase condensada; por ejemplo, la reacción del NO_2 o el HNO_3 con partículas de sal marina para formar $NaNO_3$.
- 3) Reacciones químicas dentro del aerosol mismo (por ejemplo, la oxidación del SO_2 a sulfato).

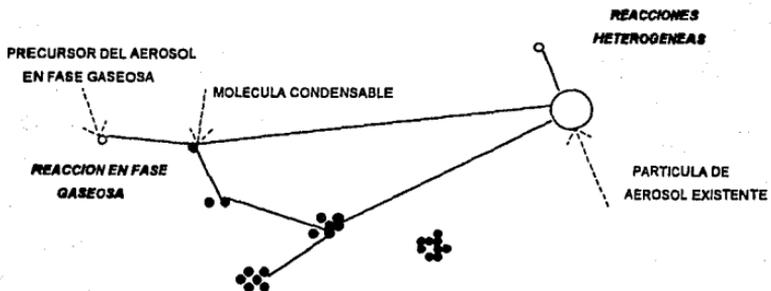


Figura 3.1.- Diagrama esquemático que muestra la formación de aerosol por diferentes mecanismos químicos (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986).

En la figura anterior, las moléculas condensables ($D \approx 0.5 \text{ nm}$) formadas por medio de reacciones químicas en las que se involucran precursores en fase gaseosa, se pueden combinar con otras moléculas condensables o grupos moleculares para formar nuevas partículas, o condensar sobre un aerosol preexistente ($D \geq 0.01 \text{ }\mu\text{m}$) causando el crecimiento de éste último. Alternativamente, los gases precursores del aerosol pueden reaccionar para formar un aerosol secundario sobre la superficie de, o dentro de, las partículas de aerosol existentes.

La condensación de especies de baja presión de vapor para formar una partícula, se conoce como formación homogénea de núcleos o auto formación de núcleos. Se debe recordar que la presión de vapor de una sustancia sobre la superficie curva de una gota, es más grande que sobre una superficie plana de la misma especie. Por ejemplo, en agua pura a 25°C , la presión de vapor sobre una gota de $1 \text{ }\mu\text{m}$ de radio es solamente 0.1% mayor, comparada con el valor en una superficie plana, pero es 11% mayor, si el radio de la gota es $0.01 \text{ }\mu\text{m}$. Esto plantea la pregunta de cómo ocurre la formación homogénea de núcleos, ya que las primeras gotas son muy pequeñas y tenderían a evaporarse muy rápidamente. La explicación recae en la formación de grupos moleculares, lo cual puede ocurrir a medida que las moléculas chocan en la fase gaseosa. Cuando el sistema empieza a estar sobresaturado, se incrementa la concentración de especies condensables. Los grupos crecen por el enlace secuencial de moléculas hasta que alcanzan un diámetro crítico (D^*) sobre el cual las gotas son estables y crecen, y por abajo del cual, se evaporan (Friedlander, 1977). El diámetro crítico está dado por:

$$D^* = 4\gamma \bar{v} / kT \ln s \quad (3.1)$$

donde γ es la tensión superficial de la partícula química que se forma, \bar{v} es el volumen molecular, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura (K) y s es la razón de saturación, definida como la razón de la presión de vapor efectiva con respecto a la presión de vapor de equilibrio, a la temperatura dada.

La condensación heterogénea es la formación de un aerosol secundario por medio de la remoción de productos de presión de vapor baja, con la ayuda de partículas preexistentes. Si la concentración de partículas es lo suficientemente alta, la condensación heterogénea puede dominar sobre la formación homogénea de núcleos nuevos. Friedlander (1978, 1980) trata la aparición simultánea de la formación homogénea y heterogénea de núcleos, en sistemas atmosféricos.

De acuerdo con lo anterior, los diferentes mecanismos de crecimiento de aerosoles dan origen a diferentes *leyes de crecimiento*, las cuales son expresiones que relacionan el cambio en el volumen de la partícula o el diámetro de la misma con respecto al tiempo (dV/dt o dD/dt) con el diámetro de la partícula (Friedlander, 1977; Heisler y Friedlander, 1977). Datos experimentales demuestran que, dependiendo del mecanismo de formación del aerosol secundario, la velocidad de crecimiento del diámetro, puede variar desde D^{-1} hasta D , y la velocidad de crecimiento del volumen puede hacerlo desde D hasta D^3 . En el primer caso del crecimiento de la partícula por medio de la condensación de los productos de las reacciones de la fase gaseosa, las velocidades están determinadas por las velocidades de condensación. Para las reacciones sobre las superficies de las partículas, el área superficial de la partícula determina la velocidad de crecimiento de la misma, ya que la velocidad de reacción es lenta comparada con la velocidad de transporte de los gases hacia la superficie; ésto se debe a que el número de choques requerido de un gas con una superficie, para una reacción o adsorción del gas es, por lo general, muy grande.

En el caso de las reacciones en fase acuosa dentro de la partícula misma, la velocidad de crecimiento del volumen es proporcional al volumen de la partícula, si la velocidad de reacción es uniforme a lo largo de la gota. Si la reacción es rápida, comparada con el transporte del gas dentro de la gota, entonces la reacción ocurre sobre una "capa", en la parte más externa de la gota y las leyes de crecimiento son similares a aquellas para la reacción sobre la superficie; lo anterior también es cierto, si la reacción ocurre en una película de líquido que rodea a un núcleo sólido (Finlayson-Pitts, Pitts Jr., 1986).

En estudios realizados en una planta de energía que consume combustóleo (Forrest *et al.*, 1979) en los que se variaron los niveles de O_2 de manera experimental, se observó que las concentraciones de sulfato particulado y de ácido sulfúrico en los gases de las chimeneas y en las plumas, se incrementa directamente con el exceso de O_2 . Se observó también una tendencia generalizada hacia el incremento en el contenido de amoníaco en las partículas que se encuentran en las plumas.

3.2.- REACCIONES GAS-LIQUIDO

Las consideraciones de las interacciones gas-líquido, abarcan además de las gas-sólido, la presencia de iones en solución y las fuerzas electrostáticas resultantes cuando éstos se acercan a la superficie (Finlayson Pitts y Pitts, Jr., 1986). Por ejemplo, si la superficie de un sólido suspendido en solución está cargada

negativamente, los iones cargados positivamente tienden a ser atraídos hacia los primeros formando una "capa doble" eléctrica, esto es, una capa de cargas negativas sobre el sólido, con una capa de cargas positivas provenientes de la solución, acomodadas en fila a lo largo de la superficie. Tales interacciones electrostáticas, pueden jugar un papel importante en las interacciones sobre las superficies de sólidos suspendidos en gotitas atmosféricas. (Finlayson-Pitts y Pitts, Jr., 1986)

Al igual que la fase gaseosa, la fase acuosa abarca transformaciones químicas extensas; y, al igual que en la fase gaseosa, estas transformaciones químicas son oxidativas en su naturaleza química. Además de las reacciones elementales en pasos simples, en la fase acuosa existen numerosos equilibrios rápidos. La química en fase acuosa involucra también radicales libres neutros, iones de radicales libres, iones de radicales no libres y de no radicales, y especies no iónicas tales como el H_2O_2 y el O_3 . (Seinfeld, 1986).

Para que se lleve a cabo una reacción en fase acuosa en una partícula atmosférica o en una gota, deben ocurrir los siguientes pasos:

- 1.- Difusión de las especies gaseosas desde la masa gaseosa hasta la superficie de la gota.
- 2.- Transferencia a través de la interfase gas-líquido.
- 3.- Ionización de las especies, si es que esto ocurre.
- 4.- Difusión de las especies disueltas en la fase acuosa.
- 5.- Reacción química.

La velocidad del último paso se denomina también como velocidad intrínseca de la reacción. Los procesos mencionados ocurren en serie, y la velocidad total de reacción de las especies, está controlada por el paso más lento. Por lo tanto, es importante estimar los tiempos característicos asociados con cada paso, y determinar con esto, cuál de ellos controla la velocidad del proceso total. El tiempo característico de la difusión de las especies en la fase gaseosa, es el tiempo necesario para establecer un perfil de concentración, en estado estacionario, de las especies que rodean a la partícula. El tiempo característico del proceso de transferencia interfacial, es el tiempo necesario para establecer el equilibrio de solubilidad local (Ley de Henry), en la interfase.

El tiempo característico de la ionización, es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de cualesquiera de las reacciones de disociación que involucran a las especies disueltas. El tiempo característico de la difusión en fase líquida, es el tiempo necesario para que las especies disueltas se difundan por toda la gota, produciendo con esto, una concentración de la fase líquida relativamente uniforme en la gota. Finalmente, el tiempo característico de la reacción química, es el tiempo necesario para convertir cada uno de los reactivos a productos. (Seinfeld, 1986).

Si el tiempo característico de la reacción química es mayor, comparado con todos los otros tiempos característicos, entonces la velocidad de conversión de las especies disueltas, será igual a la velocidad de reacción química intrínseca. Por otro lado, si el tiempo característico de uno o más pasos, es más largo que el de la reacción, entonces no se alcanza el estado estacionario o las condiciones de equilibrio en estos pasos, y la velocidad de conversión observada es, por lo tanto, menor que la velocidad intrínseca. (Seinfeld, 1986).

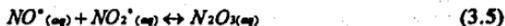
Otro aspecto es, que las concentraciones en fase líquida de los gases con una presión de vapor alta, se determinan por medio del equilibrio líquido-gas y no a través de la velocidad de transferencia de masa. Bajo estas condiciones, se puede asumir que la concentración de una especie gaseosa sobre la superficie de una gota es igual a la concentración de bulto de la fase gaseosa (Peterson y Seinfeld, 1980). Así, por ejemplo, en el caso del SO_2 , el O_3 , el H_2O_2 , el NO_2^* , el HNO_3 , el $HCHO$, el NH_3 , el HNO_2 , el NO^* , el H_2O y el CO_2 , la concentración en fase líquida se calcula por medio de la ley de Henry, a partir de la concentración en la fase gaseosa. Por otro lado, en el caso de los gases con una presión de vapor baja, la concentración en fase gaseosa es muy baja sobre la superficie de la gota y en consecuencia, la difusión desde la fase gaseosa hacia la superficie de la gota es el proceso limitante de la velocidad; este es el caso del H_2SO_4 (Seigneur y Saxena, 1984).

3.2.1.- Compuestos de nitrógeno

Cuando el NO^* y el NO_2^* entran en contacto con el agua, se tiene el equilibrio, (Seinfeld, 1986):



El NO^* y el NO_2^* disueltos, se asocian entonces para dar:



La formación de los iones nitrito y nitrato toma lugar por medio de:

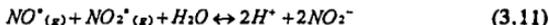
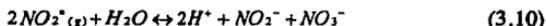


Es posible combinar los cuatro últimos equilibrios para eliminar las especies $N_2O_4(aq)$ y $N_2O_3(aq)$ y obtener simplemente:



Así, se ve que la formación de los iones nitrito y nitrato, en la absorción del NO^* y del NO_2^* , ocurre por dos diferentes rutas.

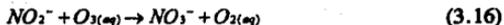
Además, se puede combinar el equilibrio de absorción (reacciones 3.2 y 3.3) con las reacciones (3.8) y (3.9), para dar dos equilibrios concisos para el sistema $NO^*-NO_2^*$:



El equilibrio, en fase acuosa, para el ácido nítrico y para el ácido nitroso, está dado por las siguientes reacciones (Seigneur y Saxena, 1984):



Las siguientes reacciones, adicionales, se han identificado como rutas de formación de nitrito y nitrato en solución acuosa (Seinfeld, 1986):



La formación de nitrato acuoso puede ocurrir también por la descomposición del nitrato de peroxiacetilo (Holdren *et al.*, 1982).

3.2.2.- Compuestos de azufre

Los estudios de la química atmosférica en fase acuosa más importantes, están relacionados con la conversión del azufre. La presencia de agua líquida en la forma de aerosoles, nubes y niebla, se acepta ahora como un factor importante en la determinación de la velocidad total de conversión del SO_2 . Existen tres rutas potenciales para la oxidación en fase líquida del SO_2 , disuelto: la oxidación por los oxidantes fuertes disueltos, tales como el O_3 y el H_2O_2 ; y la oxidación por el oxígeno disuelto, la cual puede ser no catalizada o catalizada por ciertas especies, tales como el carbón, o por iones metálicos disueltos, como el fierro y el manganeso. Otras especies participantes son el HNO_2 y el NO_2^* (Seigneur y Saxena, 1984; Seinfeld, 1986; Finlayson Pitts y Pitts Jr., 1986).

El azufre, tal como se emite de las chimeneas, está inicialmente en la forma de SO_2 gaseoso, posiblemente con pequeñas cantidades de SO_3 , las cuales se convierten rápidamente en ácido sulfúrico si se encuentra presente cualquier cantidad de agua. Una vez en la atmósfera, el SO_2 se puede oxidar en la fase gaseosa a H_2SO_4 al reaccionar con HO^* o con otras especies radicales libres. Las moléculas de H_2SO_4 producidas, de esta manera, captarán rápidamente vapor de agua y se unirán para formar partículas muy pequeñas de H_2SO_4 / H_2O (sección 2.2.2), o condensarán sobre las partículas ya existentes (Seinfeld, 1986).

Como ya se mencionó, el SO_2 puede ser absorbido también por partículas secas o húmedas, o por las gotas de agua que se encuentran en la troposfera en la forma de aerosoles, como nubes, nieblas y lluvia, y ofrecen otra fase en la cual puede ocurrir la oxidación del SO_2 . Así, el SO_2 gaseoso se disuelve en agua para tener un equilibrio similar al del CO_2 (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986) (ver figura 3.2):



Como resultado de la disolución del SO_2 , se producen tres especies químicas: el SO_2 hidratado ($SO_2 \cdot H_2O$), el ion bisulfito (HSO_3^-) y el ion sulfito (SO_3^{2-}). La forma predominante depende de la acidez de la solución en la cual se disuelve el SO_2 . Los diferentes productos de la disolución del SO_2 , se pueden denotar por el estado de oxidación (por ejemplo +4). Si se agrupan los compuestos con el mismo estado de oxidación (+6, +4, etc.) y se expresan como VI, IV, etc.; por ejemplo: $S(IV) = SO_2 \cdot H_2O + HSO_3^- + SO_3^{2-}$, se podrán representar los equilibrios más fácilmente en las reacciones en fase acuosa.

Las reacciones individuales en el equilibrio representado por las reacciones (3.19)-(3.21), son relativamente rápidas (Martin, 1984). Por ejemplo, la constante de velocidad para la disociación del SO_2 hidratado es $3.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, de manera que la vida media para la disociación del SO_2 hidratado es solamente de 0.2 μs . De manera similar, la segunda ionización, reacción (3.21), ocurre a escalas de tiempo de milisegundos o menos (Schwartz y Freiberg, 1981). Así, independientemente de cuál de las tres especies, $SO_2 \cdot H_2O$, HSO_3^- o SO_3^{2-} , sea el reactivo real en cualquier oxidación en particular, el equilibrio se reestablecerá rápidamente bajo condiciones de laboratorio y de igual manera bajo condiciones atmosféricas. Esto último se complica por factores tales como el tamaño de la gota, la eficiencia con la cual la superficie de la gota absorbe el SO_2 gaseoso, la naturaleza química del aerosol, etc.; por ejemplo, la presencia de una película orgánica sobre la superficie de la gota podría impedir la absorción del SO_2 gaseoso.

Las concentraciones del $S(IV)$ muestran una fuerte dependencia del pH de la gota. Esto tiene un papel importante en la determinación del oxidante que domina la reacción del $S(IV)$. Las velocidades de las distintas reacciones en fase acuosa, muestran dependencias diferentes del pH. Algunas tienen coeficientes de velocidad que se incrementan cuando aumenta el pH (por ejemplo, O_3), mientras otras muestran una tendencia opuesta (por ejemplo, H_2O_2).

El equilibrio mencionado anteriormente (reacciones 3.19-3.21), aplica para el SO_2 disuelto en agua pura y esto se usa comúnmente para el cálculo de la concentración de $S(IV)$ en gotas atmosféricas. Sin embargo, mediciones recientes

de la concentración de $S(IV)$ en niebla y agua de nubes en el área de Los Angeles, muestran que estas concentraciones están muy por arriba de lo que se esperaba basado solamente en el equilibrio (3.19)-(3.21), (Munger et al., 1983, 1984; Richards et al., 1983). Las gotas de agua en la atmósfera, especialmente en o cerca de áreas urbanas, no consisten de agua pura, sino que contienen especies tales como aldehídos (Grosjean y Wright, 1983) y Fe^{2+} , los cuales se sabe que forman complejos en solución con los iones bisulfito o sulfito (Finlayson-Pitts, Pitts Jr., 1986).

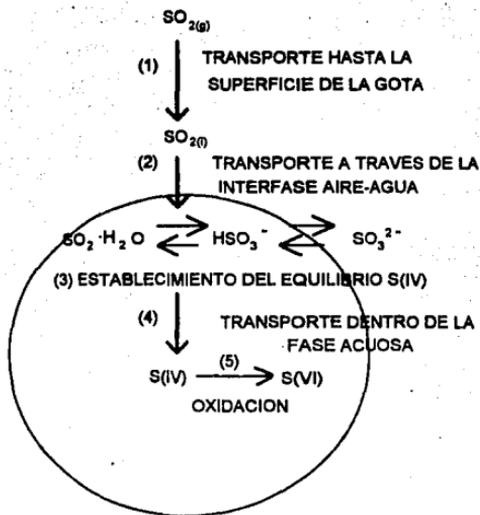
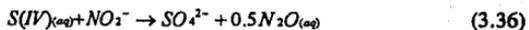
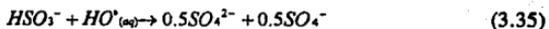
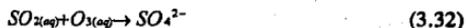
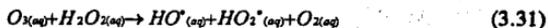
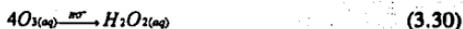


Figura 3.2.- Diagrama esquemático de los pasos involucrados en la transferencia del SO_2 desde la fase gaseosa hasta la fase acuosa de una gota de agua atmosférica y su oxidación en la fase líquida. $SO_{2(g)} = SO_2$ en la fase gaseosa; $SO_{2(l)} = SO_2$ en la interfase agua-gas (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986).

Las reacciones de la oxidación del SO_2 , disuelto, en fase acuosa, son las siguientes (Seigneur y Saxena, 1984);



Cálculos realizados con gotas con un diámetro menor a 50 μm , muestran que la formación de sulfato acuoso está limitada por la velocidad de oxidación del SO_2 , y no por la transferencia de masa (Schwartz y Freiberg, 1981, Baboolal *et al.*, 1981). Además, Lee *et al.* (1983) sugiere que el sulfato en solución se puede formar por medio de la reacción de S(IV) con NPA a un pH de 5.6.

Otros investigadores han observado una formación violenta de sulfato en plumas de plantas de energía que pasan a través de una capa de nubes, además de un incremento en las velocidades de conversión del SO_2 , bajo condiciones ambientales de humedades relativas mayores del 75% (Hegg y Hobbs, 1982, 1983; Gillani y Wilson, 1983; Gillani *et al.*, 1981, 1983; Eatough *et al.*, 1984).

En relación a lo anterior, se han realizado estudios en plumas para estimar la importancia relativa de las reacciones en fase acuosa y en fase gaseosa y se ha encontrado, por ejemplo, que el 40% o más de la oxidación total del SO_2 , en plumas de plantas de energía que consumen carbón, se atribuye a la oxidación en fase acuosa bajo condiciones en las que están presentes nubes, niebla, lluvia o aerosoles (Gillani y Wilson, 1983).

3.3.- REACCIONES GAS-SOLIDO

3.3.1.- Compuestos de nitrógeno

Las reacciones del NO_x en la fase heterogénea, con partículas sólidas, son potencialmente importantes debido a que propician:

- 1) La acumulación de materia en la fase particulada.
- 2) La remoción de especies relativamente estables como el NO_2 , el NPA y el HNO_3 , provenientes de la fase gaseosa.
- 3) El agotamiento de especies intermedias (radicales libres, N_2O , y HO_2NO) alterando con eso, la química de la fase gaseosa.

Los niveles relativamente bajos de nitrato particulado que se encuentran en las atmósferas urbanas, típicamente menor a un pequeño porcentaje del nitrógeno oxidado total, sugieren que la acumulación de nitrato particulado es, probablemente, un proceso poco significativo en las transformaciones del NO_x dentro de la pluma; sin embargo, este proceso puede ser importante si el material nitrogenado es tóxico en la fase particulada.

Las principales especies que interaccionan con el NO^\bullet y el NO_2^\bullet son: las cenizas volátiles, el ácido sulfúrico, el óxido de plomo (PbO), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de cobre (CuO), el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), el pentóxido de vanadio (V_2O_5), el óxido de calcio (CaO) y el hollín (Sverdrup et al., 1982).

Sverdrup et al. (1982), realizó experimentos para conocer la reactividad del NO^\bullet y del NO_2^\bullet con respecto a las interacciones heterogéneas y concluye que el NO^\bullet es esencialmente inerte con respecto a tales interacciones (presenta velocidades de interacción extremadamente bajas con las superficies de cenizas volátiles), por lo que, a pesar de las altas concentraciones de NO^\bullet y de cenizas volátiles en la región cercana a la chimenea, el mecanismo heterogéneo entre estas especies no será importante en la pluma. En lo que respecta al NO_2^\bullet , concluye que éste exhibe una reactividad intermedia con respecto a las cenizas volátiles.

Por otro lado, las interacciones heterogéneas que se han identificado como importantes potencialmente, incluyen a aquellas que se llevan a cabo entre las cenizas volátiles y el NPA , el HNO_2 y el N_2O_5 . Estas interacciones poseen coeficientes de velocidad altos, pero pueden estar limitadas por la disponibilidad de cenizas volátiles en la región de la pluma en donde se forman los productos de reacción del NO_x . En consecuencia, una vez que la pluma se ha diluido, la oportunidad para que se realicen las interacciones gas-partícula disminuye dramáticamente debido a las concentraciones reducidas del NO^\bullet , del NO_2^\bullet y de las partículas involucradas.

Así mismo, la reacción del NO_2^\bullet con aerosoles de sales marinas secas (principalmente NaCl), deja una capa de NaNO_2 sobre la superficie (Chung et al., 1987). Como resultado, a medida que la reacción procede y la superficie se va cubriendo con el producto, la reacción tiende a ser más lenta.

3.3.2.- Compuestos de azufre

Algunas reacciones del azufre de interés atmosférico, pueden ocurrir sobre las superficies de los sólidos. Por ejemplo, se sabe que el SO_2 se oxida a sulfato (y/o es removido de la fase gaseosa) sobre superficies tales como el grafito, el hollín, el polvo, las cenizas volátiles, el óxido de magnesio (MgO), el V_2O_5 , el óxido de manganeso (IV) (MnO_2) y el Fe_2O_3 (Hulett et al., 1972; Novakov et al., 1974; Judeikis et al., 1978; Liberti et al., 1978; Barbaray et al., 1977, 1978); por lo cual, la absorción del SO_2 sobre la superficie de sólidos, seguida por su oxidación, puede proporcionar una tercera ruta para la formación de H_2SO_4 . (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986).

Como es de esperarse, la velocidad de remoción depende de la naturaleza de la superficie particular, de la presencia de otros contaminantes tales como el NO_2 , y, como en el caso de superficies carboníferas, de la humedad relativa. El aumento de la oxidación del SO_2 con respecto al incremento en la cantidad de vapor de agua, sugiere que la oxidación del SO_2 puede ocurrir en una película delgada de agua, sobre la superficie del sólido. Por ejemplo, las velocidades de oxidación del SO_2 a una humedad relativa del 80%, sobre dos tipos diferentes de cenizas volátiles, obtenidos de dos plantas de energía que consumen carbón, difirieron en más de un orden de magnitud (Dlugi y Güsten, 1983).

Las partículas carboníferas en suspensión acuosa pueden actuar también como sitios para una oxidación eficiente del SO_2 . Así, Novakov y colaboradores han estudiado la cinética de tales procesos con respecto a las concentraciones de O_2 , S(IV) y partículas de carbón, así como las dependencias con respecto al pH y a la temperatura (Brodzinsky et al., 1980; Chang et al., 1981; Benner et al., 1982). La extrapolación de sus resultados los condujo a sugerir, que tales reacciones heterogéneas, podrían ser importantes en la oxidación en fase acuosa del SO_2 .

Se conoce relativamente poco en el presente, sobre los mecanismos moleculares detallados involucrados en las reacciones atmosféricas de los gases sobre las superficies, por lo cual es difícil evaluar cuantitativamente la importancia de tales reacciones en la oxidación completa del S(IV) . En algunos casos las reacciones dejan la interfase alterada químicamente después de la reacción. Por ejemplo, el SO_2 se oxida inicialmente de manera rápida a sulfato sobre la superficie de partículas de hollín recién formadas, pero la formación subsecuente de sulfato por medio de esta reacción superficial, es mucho más lenta; esto se atribuye a que el sulfato y otras especies que cubren la superficie, causan una menor actividad para la reacción de oxidación. Existen algunas bases de datos experimentales (Schryer, 1982), las cuales han ido en aumento.

La evidencia disponible sugiere que tales reacciones heterogéneas podrían ser consideradas como contribuyentes potenciales a la oxidación completa del S(IV) , especialmente cerca de fuentes donde las concentraciones de partícula y por lo tanto, las áreas superficiales disponibles, son relativamente altas. Por ejemplo, Baldwin (1982), estima que las pérdidas de SO_2 gaseoso, debido a las interacciones con superficies de partículas, a una densidad de partícula de $100 \mu\text{g m}^{-3}$, podría ser tan alta como 1 por ciento por hora. Tales velocidades son improbables de mantener durante largos periodos de tiempo, debido a la saturación de la superficie, si la superficie está seca. Sin embargo, Chang y Novakov (1983) señalan que cuando la superficie está seca, los sitios activos se

regeneran constantemente, al mismo tiempo que el sulfato formado sobre la superficie, se disuelve en la solución acuosa circundante. (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1986)

MECANISMO DE REACCION DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES A LA ATMOSFERA

4.1.- ESCALAS METEOROLOGICAS

Las escalas meteorológicas de movimiento se pueden categorizar como sigue:

i) **MACROESCALA:** los fenómenos ocurren a escalas de miles de kilómetros, tales como áreas semipermanentes de presiones altas y bajas que se encuentran sobre los océanos y los continentes (comúnmente se emplea el término sinóptico para denotar a la macroescala).

2) **MESOESCALA:** los fenómenos ocurren a escalas de cientos de kilómetros, tales como brisas terrestres y marinas, vientos de montañas y valles, frentes migratorios de presión alta y de presión baja.

3) **MICROESCALA:** los fenómenos ocurren a escalas del orden de 1 kilómetro, tal como el "serpenteo" y la dispersión de la pluma de una chimenea, así como el régimen de flujo que resulta de la presencia de un edificio grande.

Cada una de estas escalas de movimiento tiene un papel en la contaminación del aire, aunque en diferentes periodos de tiempo. Por ejemplo, los efectos micrometeorológicos tienen lugar a escalas del orden de minutos a horas, mientras que los fenómenos en la mesoescala influyen en el transporte y la dispersión de los contaminantes durante horas o días. Finalmente, las escalas de movimiento sinópticas tienen tiempos característicos de días o semanas (Seinfeld, 1986). Con base en lo anterior, los fenómenos considerados en el presente estudio se desarrollan dentro de lo que se denomina como microescala.

4.2.- COMPORTAMIENTO DE LA PLUMA

Una vez que los gases de las chimeneas de las plantas de energía se emiten a la atmósfera, son transportados por medio del viento y se difunden paralela y perpendicularmente a la dirección media de éste, a causa de la turbulencia. El mezclado es una propiedad importante del flujo turbulento: las diferencias entre la pluma de los gases de la chimenea y el aire, con respecto a la temperatura y a

las concentraciones de vapor de agua o contaminantes, tales como el SO_2 y NO_x , desaparece gradualmente como resultado de los procesos de mezclado. Las especies reactivas tales como el NO^* y el O_3 , los cuales se encuentran inicialmente en los gases de la chimenea y en el aire atmosférico, respectivamente, se pueden poner en contacto también durante el proceso de mezclado. Esto marca el principio de las reacciones químicas y la formación de NO_2^* . (Janssen y Elshout, 1987).

Para establecer mejor un mecanismo, es conveniente establecer las etapas que se observan en el movimiento de una pluma. La figura 4.1 es una representación esquemática de una pluma que emana de una fuente puntual elevada. Se pueden identificar, básicamente, tres regiones de la pluma:

* *La región de corto alcance.* La pluma, caracterizada por las fuerzas de flotación y de momentum, se eleva por encima de la chimenea y se modifica subsecuentemente debido al viento horizontal. El mezclado es vigoroso a causa de la turbulencia generada en la pluma.

* *La región de transición.* Cuando la pluma alcanza su última elevación, la turbulencia atmosférica comienza a asumir el papel dominante en el proceso de mezclado, y la pluma experimenta una rápida aceleración en la velocidad de dilución.

* *La región de largo alcance.* Las fuerzas de momentum y de flotación se disipan y la dispersión de los gases de la pluma se controla por medio de la turbulencia atmosférica y de la fuerza del viento.

En el desarrollo de los modelos de plumas, la tendencia general es tratar, de manera independiente, las etapas diferentes del desarrollo de la pluma. Se ha realizado mucha investigación dirigida hacia la región de largo alcance, en la cual, los contaminantes se dispersan debido a los procesos atmosféricos y alcanzan el suelo eventualmente. La región de largo alcance es la de mayor preocupación con respecto a la formación de ozono, ya que solamente después de que los contaminantes emitidos en la chimenea, se han desplazado una distancia grande, viento abajo, tendrán la oportunidad de mezclarse y reaccionar con los contaminantes ambientales que se incorporan (ver sección 2.6.2) (Ogren *et al.*, 1976b).

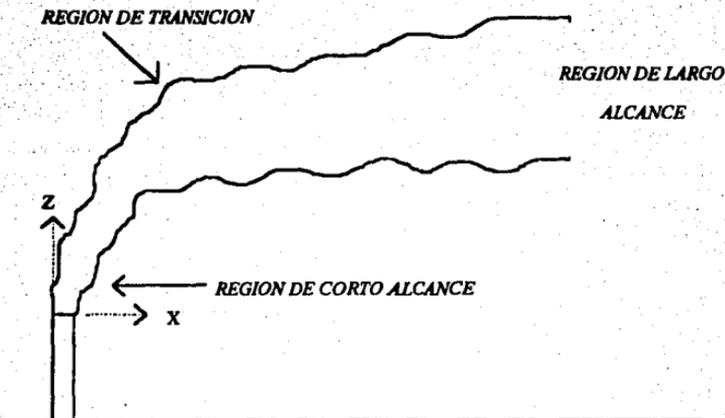


Figura 4.1.- Representación esquemática de la pluma de una planta de energía (Ogren *et al.*, 1976b).

4.3.- CONSIDERACIONES DINAMICAS

Como ya se mencionó, una planta de energía emite principalmente SO_2 , NO_x (90-95% de NO) [Sverdrup *et al.*, 1982; Vilà-Guerau *et al.*, 1990; Janssen *et al.*, 1990], CO , algunos hidrocarburos, partículas de inquemados y/o cenizas volátiles (ver sección 1.5). En la figura 4.2 se muestra una representación gráfica de las transformaciones del NO_x , del SO_2 , y los mecanismos de reacción en las plumas.

En los primeros segundos después de la emisión, una porción de NO se convierte a NO_2 por medio de reacciones térmicas; sin embargo, la velocidad de conversión es proporcional a $[NO]^2$ y disminuye rápidamente a medida que se diluye la pluma. Típicamente alrededor del 2-7% de NO se convierte a NO_2 por medio de reacciones térmicas en esta región de la pluma, denominada región de corto alcance (figura 4.2). La conversión adicional de NO a NO_2 puede ocurrir por medio de la reacción con el O_3 que se incorpora y/o por el mecanismo fotoquímico que se inicia durante las horas de luz del día.

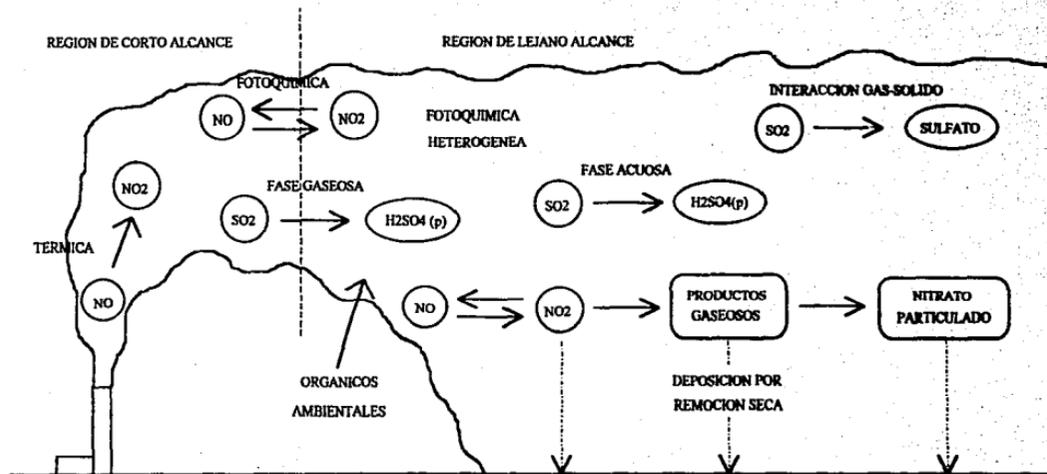


Figura 4.2.- Transformaciones de los óxidos de nitrógeno y del dióxido de azufre en la pluma.

La porción de largo alcance de la pluma idealizada, es aquella región en donde una fracción sustancial del NO^\bullet que se emite se ha convertido a NO_2^\bullet . Así, las transformaciones posteriores del NO_x se llevan a cabo cuando el NO_2^\bullet se transforma en productos gaseosos y particulados. Por otro lado, las especies orgánicas atrapadas en la pluma pueden jugar un papel importante en la química del NO_x . Además, se ha postulado que la transformación del NO_x ocurre a través de mecanismos fotoquímicos o posiblemente por medio de reacciones heterogéneas gas-partícula.

Se han realizado varios estudios relacionados con la química de los compuestos de nitrógeno en las plumas de las plantas de energía; por ejemplo, Persson y Funkquist (1984) y Persson (1986) modelaron la oxidación del NO^\bullet emitido por una fuente puntual. Describieron el proceso de dispersión utilizando una ecuación de balance para los flujos máxicos del NO^\bullet y del O_3 en la pluma. La dispersión de la pluma se separó en dos dominios: la dispersión cerca de la fuente, caracterizada por el dominio de la turbulencia en el proceso de dispersión, y la dispersión a distancias más grandes, controlada por la turbulencia atmosférica (la cual depende de las condiciones atmosféricas).

Así mismo, Cheng *et al.*, (1986) establece que la química de los óxidos de nitrógeno se controla por las velocidades de mezclado de la pluma con el aire ambiental, el cual contiene ozono, y no por la cinética química. Sus resultados sugieren también que se requiere un mezclado turbulento para incorporar el ozono ambiental dentro de las plumas de corto alcance, y se lleve a cabo con esto, la oxidación del NO^\bullet a NO_2^\bullet .

Por otro lado, de acuerdo con Janssen y Elshout (1987), en la primera fase de la dispersión de la pluma en la atmósfera, la dispersión es más rápida que la química, mientras que en la fase última, la química domina sobre la dispersión.

Otras investigaciones (Janssen *et al.*, 1990) establecen que debido a la falta de O_3 en el centro de la pluma, no tiene lugar ninguna reacción química y concluyen además, que para los primeros 5 km a partir de la fuente, las concentraciones en la pluma cambian más rápidamente debido a la dilución ocasionada por la dispersión.

En relación con lo anterior, Sykes *et al.* (1992) investigó los efectos de las variaciones en la concentración del NO^\bullet sobre las velocidades de reacción, mientras se mantiene un nivel constante de ozono ambiental. Sus resultados demuestran que la velocidad de producción del NO_2^\bullet se afecta significativamente por la naturaleza turbulenta de la pluma y que el mezclado

turbulento incompleto de los dos reactivos (NO y O_3) puede persistir sobre la velocidad de reacción, a lo largo de grandes distancias viento abajo, particularmente a los niveles altos de NO típicos en las chimeneas de las plantas de energía.

Por otro lado, Janssen *et al.* (1991) establece, de acuerdo a los resultados de sus mediciones que, durante la noche, las plantas de energía no contribuyen considerablemente a las concentraciones de NO_2 a nivel del suelo.

4.4.- MECANISMO QUIMICO

De acuerdo a lo presentado en los capítulos anteriores, el mecanismo de reacción que se propone está basado en las siguientes consideraciones:

- La pluma se emite desde una fuente puntual localizada en una atmósfera rural o natural cuyos componentes menores son principalmente metano y algunas trazas de ozono, amoníaco, formaldehído y monóxido de carbono, los cuales podrán incorporarse a la pluma e interactuar con los demás compuestos presentes.

- Las emisiones de las plantas de energía están compuestas en su mayoría por NO_x , SO_2 , CO , además de algunos hidrocarburos (alcanos, aldehídos y aromáticos policíclicos), cenizas volátiles, partículas de quemados y vapor de agua (sección 1.5).

- Desde el punto de vista físico, la pluma se divide en tres regiones: de corto alcance, de transición y de largo alcance.

- La dispersión cerca de la chimenea se caracteriza por la turbulencia dentro de la pluma, y a distancias más grandes, por la turbulencia atmosférica.

- Cerca de la fuente, los procesos de dispersión y de mezclado son más rápidos que las reacciones químicas y en la fase última (región de largo alcance), la química domina sobre la dispersión.

- Desde el punto de vista químico, la pluma se divide en dos regiones: de corto y de largo alcance. En la región de corto alcance predomina la conversión de NO a NO_2 a través de reacciones térmicas.

- En la región de largo alcance, una fracción sustancial del NO que se emite se ha convertido a NO_2 ; el cual se transforma en productos gaseosos y particulados por medio de varios mecanismos competitivos. La división anterior no excluye,

desde luego, la posibilidad de que las reacciones características de una región se lleven a cabo en la otra.

- En cuanto a las reacciones del SO_2 , no se considera su fotooxidación directa dentro de la pluma, ya que sus velocidades de reacción son muy lentas (sección 2.2.1); por lo tanto, la fotooxidación indirecta ofrece el esquema de reacción más adecuado para la oxidación del SO_2 en fase gaseosa.

- El H_2SO_4 es el principal producto de la oxidación del SO_2 , la cual se inicia, en la fase gaseosa, por medio del ataque de los radicales $HO\cdot$ y $HO_2\cdot$.

- Existen tres rutas principales para la formación de H_2SO_4 a partir de la oxidación de SO_2 : oxidación en fase gaseosa, en fase acuosa y sobre superficies sólidas.

- No se considera la formación de ozono debido a la falta de los *HCNM* en el aire circundante que pudieran incorporarse a la pluma y reaccionar con los compuestos presentes (sección 2.6.2).

- Las interacciones gas-líquido y gas-sólido se presentan también en la región de largo alcance.

- Existen tres rutas potenciales para la oxidación en fase líquida del SO_2 disuelto: la oxidación por oxidantes fuertes disueltos (O_3 y H_2O_2) y la oxidación catalizada y no catalizada por el O_2 disuelto (sección 3.2.2). Debido a que no existe una fuente primaria de H_2O_2 , no se considera su participación en la oxidación en fase acuosa del SO_2 .

- La formación de nitrito y de nitrato en solución acuosa también se puede llevar a cabo por medio de la reacción con O_3 y Fe^{2+} .

- Las especies que interaccionan con el $NO\cdot$ y el $NO_2\cdot$ son: *las cenizas volátiles, el ácido sulfúrico, el óxido de plomo (PbO), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de cobre (CuO), el óxido de hierro (III) (Fe₂O₃), el pentóxido de vanadio (V₂O₅), el óxido de calcio (CaO) y el hollín.*

- Las principales reacciones gas-sólido dentro de la pluma se llevan a cabo entre las cenizas volátiles y el $NO_2\cdot$, SO_2 , *NPA*, HNO_3 y N_2O_5 . El $NO\cdot$ ofrece una reactividad baja con respecto a las interacciones gas-sólido.

- El SO_2 se oxida a sulfato (y/o es removido de la fase gaseosa) sobre superficies tales como el grafito, el hollín, el polvo, las cenizas volátiles, el óxido de magnesio (MgO), el V_2O_5 , el óxido de manganeso (IV) (MnO_2) y el Fe_2O_3 .

- Se tomaron en consideración las constantes de velocidad reportadas en la bibliografía, para las reacciones propuestas (Tesche *et al.*, 1976; Sverdrup *et al.*, 1982; Seigneur y Saxena, 1984; Gery *et al.*, 1988).

En la tabla 4.1 se muestra el mecanismo propuesto. La figura 4.3 representa en forma de diagrama, las principales reacciones que se llevan a cabo.

Tabla 4.1.- Mecanismo de reacción de las emisiones contaminantes a la atmósfera.

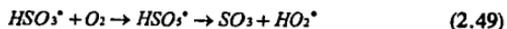
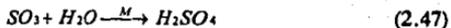
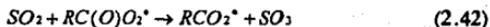
REGION DE CORTO ALCANCE

FASE HOMOGENEA

*** Interconversión del NO_x**



*** Oxidación del SO_2**

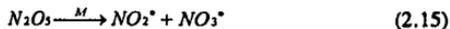
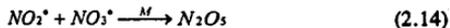




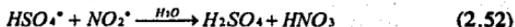
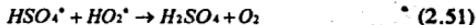
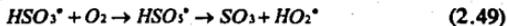
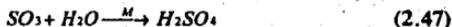
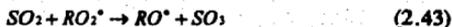
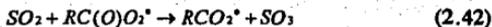
REGION DE LARGO ALCANCE

FASE HOMOGENEA.

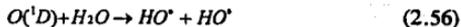
* Interconversión del NO_x



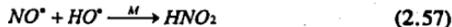
*** Oxidación del SO₂**



*** Formación del HO[•]**



*** Reacciones del HO[•]**

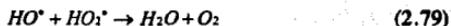




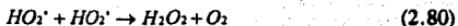
*** Formación del HO_2^***



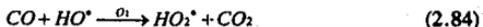
*** Reacciones del HO_2^***



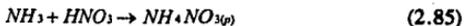
*** Reacciones del H_2O_2**



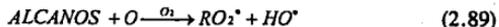
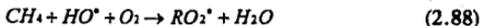
*** Reacciones del CO**



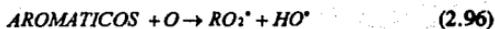
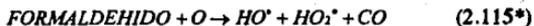
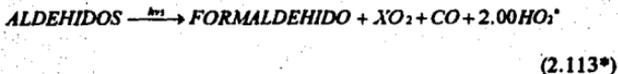
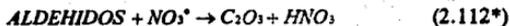
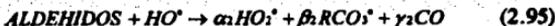
*** Neutralización con amoníaco**



*** Reacciones de los hidrocarburos**



ESTA TESTIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



NOTA:

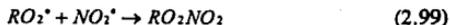
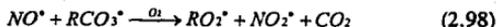
* Reacciones tomadas del CBM-IV

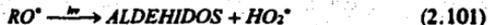
C_2O_3 = Radical peroxiacilo

XO_2 = Operación NO^* a NO_2^*

Los símbolos $h\nu_1$ y $h\nu_2$ en las reacciones anteriores, indican las reacciones de fotólisis con velocidades de reacción dependientes de la intensidad de la radiación solar.

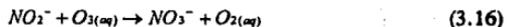
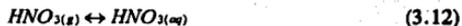
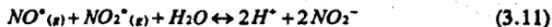
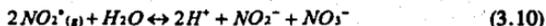
* Reacciones con los radicales orgánicos



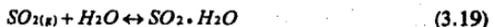


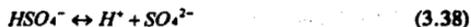
FASE ACUOSA

* Reacciones del NO_x



* Reacciones del SO_2 :





En general se considera el total de las reacciones planteadas en el texto, como un solo mecanismo, en el cual hay ecuaciones que intervienen en menor medida, pero que son necesarias para explicar el comportamiento en general. De hecho otros planteamientos en la literatura, por ejemplo el CBM-IV (Gery, Whitten y Killus, 1988) utiliza 88 reacciones para explicar el mecanismo de los contaminantes en zonas urbanas, lo cual implica que para una modelación completa hay que considerar el mecanismo en su totalidad. En el caso que nos ocupa, el considerar menos o más reacciones será tema de estudios posteriores. Sin embargo, se pueden delinear algunas reacciones básicas, sin que ésto implique una representación del mecanismo global o un mecanismo condensado; tales reacciones se muestran en el apéndice B.

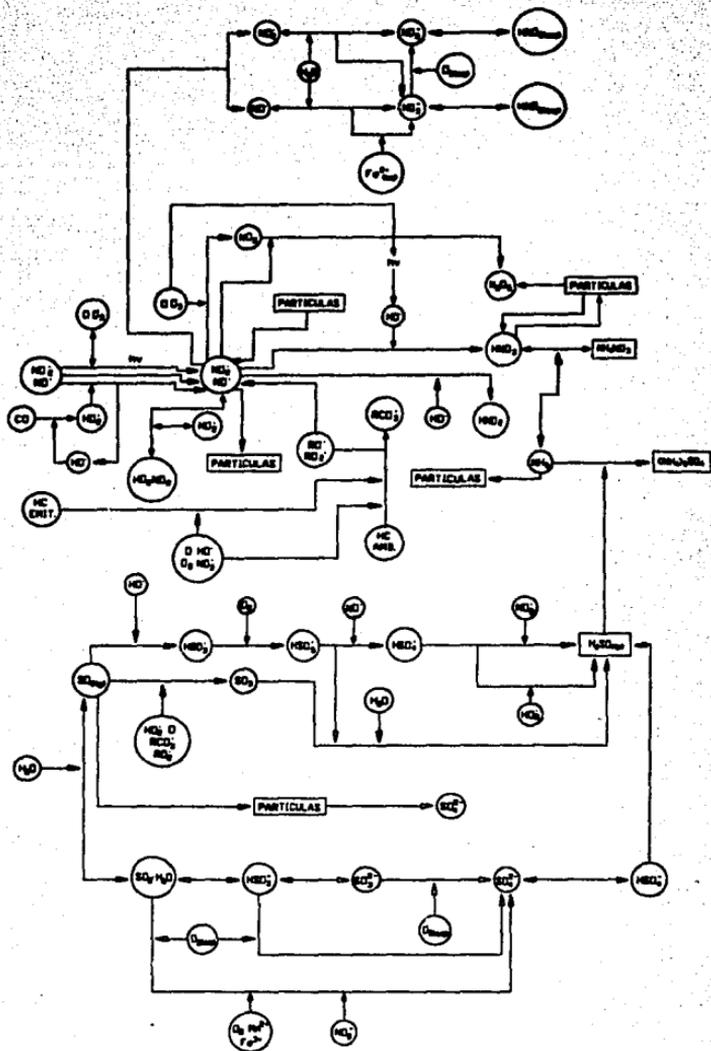


Figura 4.3.- Principales reacciones de las emisiones contaminantes a la atmósfera.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De la revisión bibliográfica realizada se concluye que la química de plumas no es un tema bien entendido en la actualidad, ya que no se cuenta con un esquema que considere las reacciones en fase homogénea y en fase heterogénea en conjunto y por lo tanto, no se tienen constantes de velocidad de reacción completamente establecidas. Por otro lado, en lo que se refiere a las emisiones de las plantas de energía que consumen combustóleo se tiene claro cuáles son las principales emisiones y los porcentajes aproximados de las mismas, pero existe incertidumbre en relación con las emisiones orgánicas, debido a que se emiten pocos compuestos y éstos se encuentran en concentraciones bajas.

En lo que respecta a la química de plumas, existe un conocimiento mayor de las reacciones en fase homogénea de los compuestos de nitrógeno, respaldado por estudios de campo y de laboratorio; en cuanto al dióxido de azufre, aunque existen algunas investigaciones de campo, se requiere de un mayor estudio para establecer un mecanismo de reacción adecuado y poder identificar las constantes de velocidad de reacción correspondientes. Existen algunos esquemas de reacción para los hidrocarburos, como el Mecanismo del Enlace Carbono (CBM-IV), los cuales son una buena guía para las reacciones de estos compuestos, pero no son específicos para la modelación química de plumas.

Por otro lado, existe la posibilidad de que se forme ozono dentro de la pluma, si ésta se encuentra en una atmósfera urbana en la que se pudieran incorporar hidrocarburos no metano que se encuentran en el ambiente, bajo las condiciones atmosféricas más adecuadas.

En relación con las reacciones en fase acuosa, no se cuenta con un mecanismo específico para las reacciones de los compuestos de nitrógeno y de azufre. Adicional a esto, aunque se conocen las principales especies sólidas que interactúan con éstos compuestos, no se conocen con exactitud los mecanismos de reacción, las constantes de velocidad de reacción y los mecanismos moleculares detallados involucrados en este tipo de interacciones.

El mecanismo propuesto está formado por 83 reacciones con 55 especies participantes y se considera la fase homogénea y la heterogénea (acuosa). Con base en las consideraciones antes mencionadas y de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, se concluye que el mecanismo de reacción propuesto es una descripción adecuada de las posibles reacciones durante las horas de luz solar,

en la pluma de una planta de energía que consume combustóleo, localizada en una atmósfera rural.

Se recomienda realizar una revisión bibliográfica más profunda para poder realizar la validación experimental del mecanismo y elegir, con base en los resultados que se obtengan, las reacciones más importantes dentro de las que se proponen o identificar las que complementen el mecanismo y establecer de manera cuidadosa, las constantes de velocidad de reacción.

REFERENCIAS

Altwickler, E. R.; (1976); "Ozone Formation During Sulfur Dioxide Irradiation"; *J. Envir. Sci. Health*; Vol. A11; pp. 439-443.

Baboolal, L. B.; Pruppacher, H. R.; Topalian, J. H.; (1981); "A sensitivity study of a theoretical model of SO_2 scavenging by water drops in air"; *J. Atmos. Sci.*; Vol. 38; pp. 856-870.

Baldwin, A. C.; (1982); "Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide with Carbonaceous Particles"; *Int. J. Chem. Kinet.*; Vol. 14; p. 269.

Barbaray, B. J.; Contour, P.; Mouvier, G.; (1977); "Sulfur Dioxide Oxidation Over Atmospheric Aerosol-X-Ray Photoelectron Spectra of Sulfur Dioxide Adsorbed on V_2O_5 "; *Atmos. Environ.*; Vol. 11; p. 351.

Barbaray, B. J.; Contour, P.; Mouvier, G.; (1978); "Effects of Nitrogen Dioxide and Water Vapor on Oxidation of Sulfur Dioxide Over V_2O_5 Particles"; *Environ. Sci. Technol.*; Vol. 12; p. 1294.

Benner, W. H.; Brodzinsky, R.; Novakov, T.; (1982); "Oxidation of SO_2 in Droplets Which Contain Soot Particles"; *Atmos. Environ.*; Vol. 16; p. 1333.

Block, B. P.; Powell, W. H.; Fernelius, W. C.; (1990); "Inorganic Chemical Nomenclature, Principles and Practice"; ACS Professional Reference Book, American Chemical Society; Washington, DC.

Breeding, R. J.; Llonis, H. B.; Lodge, Jr., J. P.; Pate, J. B.; Sheesley, D. C.; Englert, T. R.; Sears, D. R.; (1976); "Measurements of atmospheric pollutants in the St. Louis area"; *Atmos. Environ.*; Vol. 10; p. 181.

Brodzinsky, R.; Chang, S. G.; Markowitz, S. S.; Novakov, T.; (1980); "Kinetics and Mechanism for the Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide on Carbon in Aqueous Suspensions"; *J. Phys. Chem.*; Vol. 84; p. 3354.

Bufalini, M.; (1971); *Environ. Sci. Technol.*; Vol. 8; pp. 685-700.

Buffington, P. D.; Bartczak, E. A.; (1975); "Ozone: Chemical Action and Reaction in the Lower-Level Transport Winds"; Paper presented at the 68th

TESIS SIN PAGINACION

COMPLETA LA INFORMACION

Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Boston, Massachusetts, (15-20 June 1975).

Calvert, J. G.; (1973); "Interactions of Air Pollutants"; Proc. of the Conference on Health Effects of Air Pollutants, Assembly of Life Sciences, National Academy of Sciences-National Research Council (October 1973), Serial No. 93-15, Stock No. S270-02105, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.; p. 19.

Calvert, J. G.; McQuigg, R. D.; to appear in Int. J. Chem. Kinetics; (1975).

Calvert, J. G.; Su, F.; Bottenheim, J. W.; Strauz, O. P.; (1978); "Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in the Troposphere"; Atmos. Environ.; Vol. 12; pp. 197-226.

Castleman, A. W., Jr.; Davis, R. E.; Munkelwitz, H. R.; Tang, I. N.; (1974); "Symposium on Chemical Kinetics Data for the Lower and Upper Atmosphere", Airlie House, Virginia.

Chang, S. G.; Novakov, T.; (1983); "Role of Carbon Particles in Atmospheric Chemistry"; Adv. Environ. Sci. Technol.; Vol. 12; p. 191.

Chang, S. G.; Toosi, R.; Novakov, T.; (1981); "The Importance of Soot Particles and Nitrous Acid in Oxidizing SO_2 in Atmospheric Aqueous Droplets"; Atmos. Environ.; Vol. 15; p. 1287.

Cheng, L.; Peake, E.; Rogers, D.; Davis, A.; (1986); "Oxidation of Nitric Oxide Controlled by Turbulent Mixing in Plumes from Oil Sands Extraction"; Atmospheric Environment; Vol. 20; pp. 1697-1703.

Chung, T. T.; Dash, J.; O'Brien, R. J.; (1978); "In Situ TEM Studies of NaCl-Gas Reactions"; 9th Int. Cong. Electron Microsc.; Vol. 1; p. 440.

Cox, R. A.; Penkett, S. A.; (1970); "The photooxidation of sulfur dioxide in sunlight"; Atmospheric Environment; Vol. 4; pp. 425-433.

Davis, D. D.; Payne, W. A.; Stief, L. J.; (1973); Science; Vol. 179; p. 280.

Davis, D. D.; Smith, G.; Klauber, G.; (1974); "Trace Gas Analysis of Power Plant Plumes Via Aircraft Measurement: O_3 , NO_x , and SO_2 Chemistry"; Science; Vol. 186; pp. 733-736.

Davison, R. L., *et al.*; (1974); "Trace Elements in Fly Ash: Dependence of Concentration on Particle Size"; *Environ. Sci. Technol.*; Vol. 8; p.1107.

De Fernícola, N. A. G. G.; Jauge, P.; ECO; (1985); "Nociones Básicas de Toxicología"; ECO; México.

Diario Oficial de la Federación; Secretaría de Salud, Salud Ambiental; México; pp. 53-69; Martes 18 de enero de 1994.

Dlugi, R.; Güsten, H.; (1983); "The Catalytic and Photocatalytic Activity of Coal Fly Ashes"; *Atmos. Environ.*; Vol. 17; p. 1765.

Drake, R. L.; Hales, J. M.; Mishima, J.; Drewes, D. R.; (1979); "Mathematical Models for Atmospheric Pollutants, Appendix B: Chemical and Physical Properties of Gases and Aerosols"; EPRI EA-1131, Appendix B, Research Project 805.

Duce, R. A.; Moohnen, V. A.; Zimmerman, P. R.; Grosjean, D.; Cautreels, W.; Chatfield, R.; Jaenicke, R.; Ogren, J. A.; Pellizzari, E. D.; Wallace, G. T.; (1983); "Organic Material in the Global Troposphere"; *Rev. Geophys. Space Phys.*; Vol. 21; p. 921.

Eatough, D. J.; Arthur, R. J.; Eatough, N. L.; Hill, M. W.; Mangelson, N. F.; Richter, B. E.; Hansen, L. D.; Cooper, J. A.; (1984); "Rapid conversion of SO_2 to sulfate in a fog bank"; *Environ. Sci. Technol.*; Vol. 18; p. 855.

Filby, W. G.; Penzhorn, H. D.; (1974); "Kinetics of the Photoreaction of SO_2 with Alkanes--The Diversion of Intermediate Radicals by Oxygen"; in Abstracts of Symposium on Chemical Data for the Lower and Upper Atmosphere, Warrenton, Virginia.

Finlayson-Pitts, B. J.; Pitt Jr., J.N.; (1986); "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques"; John Wiley & Sons; New York.

Forrest, J.; Garber, R.; Newman, L.; (1979); "Formation of sulfate, ammonium and nitrate in an oil-fired power plant plume"; *Atmospheric Environment*; Vol. 13; pp. 1287-1297.

Forrest, J.; Garber, R.; Newman, L.; (1981); "Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: the coal-fired Cumberland plume"; *Atmos. Environ.*; Vol. 15; p. 2273.

Friedlander, S. K.; (1977); "Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior"; Wiley-Interscience, New York.

Friedlander, S. K.; (1978); "A Note on New Particle Formation in the Presence of an Aerosol"; *J. Colloid Interface Sci.*; Vol. 67; p. 387.

Friedlander, S. K.; (1980); "Future Aerosols of the Southwest: Implications for Fundamental Aerosol Research"; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*; Vol. 338; p. 588.

Gerhard, E. R.; Johnstone, H. F.; (1958); *Ind. Eng. Chem.*; Vol. 47; p. 972.

Gery, M. W.; Whitten, G. Z.; Killus, J. P.; (1988); "Development and Testing of the CBM-IV for Urban and Regional Modeling"; EPA/600/3-88/012; U.S. Environmental Protection Agency; Research Triangle Park, North Carolina.

Gillani, N. V.; (1978); "Project MISTT: Mesoscale Plume Modeling of the Dispersion, Transformation and Ground Removal of SO_2 "; *Atmos. Environ.*; Vol. 12; p. 569.

Gillani, N. V.; Kohli, S.; Wilson, W. E.; (1981); "Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes. I. Parametrization of the conversion rate for dry, moderately polluted ambient conditions"; *Atmos. Environ.*; Vol. 15; p. 2293.

Gillani, N. V.; Wilson, W. E.; (1983); "Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes. II. Observations of liquid-phase conversions"; *Atmos. Environ.*; Vol. 17; p. 1739.

Goetz, A.; Poeschel, R. F.; (1967); *Atmos. Environ.*; Vol. 1; p. 287.

Gordon, G. E.; (1977); "Study of the Emissions from Major Pollution Sources and their Interaction"; Progress Report Nov. 1972 to October 1974, Univ. Maryland, College Park, Md.

Graedel, T. E.; (1979); "Terpenoids in the Atmosphere"; *Rev. Geophys. Space Phys.*; Vol. 17; p. 937.

Grosjean, D.; Wright, B.; (1983); "Carbonyls in Urban Fog, Ice Fog, Cloudwater, and Rainwater"; *Atmos. Environ.*; Vol. 17; p. 2093.

Hecht, T. A.; Seinfeld, J. H.; Dodge, M. C.; (1974); "Further Development of Generalized Kinetic Mechanism for Photochemical Smog"; *Environmental Science & Technology*; Vol. 8; pp. 327-339.

Hegg, D. A.; Hobbs, P. V.; (1982); "Measurements of sulfate production in natural clouds"; Atmos. Environ.; Vol. 16; p. 2663; *ibid* (1983); Vol. 17; p. 2632.

Heisler, S. L.; Friedlander, S. K.; (1977); "Gas-to-Particle Conversion in Photochemical Smog: Aerosol Growth Laws and Mechanisms for Organics"; Atmos. Environ.; Vol. 11; p. 157.

Holdren, M. W.; Ward, G. F.; Keigley, G. W.; Spicer, C. W.; (1982); "Preliminary investigation of the effects of peroxyacetyl nitrate precipitation chemistry"; Battelle Pacific Northwest Laboratories, Seattle, Washington.

Hulett, L. D.; Carlson, T. A.; Fish, B. R.; Durham, J. L.; (1972); "Studies of Sulfur Compounds Adsorbed on Smoke Particles and Other Solids by Photoelectron Spectroscopy"; in Determination of Air Quality; Mamantov, G., and Shults, W. D., Eds.; Plenum Press; New York; pp. 179-187.

Husar, R. B.; Patterson, D. E.; Husar, J. D.; Gillani, N. V.; Wilson, W. E.; (1978); "Sulfur budget of a power plant plume"; Atmos. Environ.; Vol. 12; p. 569.

Janssen, L. H. J. M.; Elshout, A. J.; (1987); "Formation of NO_x in Power Plant Plumes: Measurements and Modelling"; KEMA Scientific & Technical Reports; Vol. 5; pp. 259-279.

Janssen, L. H. J. M.; Nieuwstadt, F. T. M.; Donze, M.; (1990); "Time Scales of Physical and Chemical Processes in Chemically Reactive Plumes"; Atmospheric Environment; Vol. 24A; pp. 2861-2874.

Janssen, L. H. J. M.; Van Haren, F.; Bange, P.; Van Duuren, H.; (1991); "Measurements and modelling of reactions of nitrogen oxides in power-plant plumes at night"; Atmospheric Environment; Vol. 25A; pp. 829-840.

Judeikis, H. S.; Stewart, T. B.; Wren, A. C.; (1978); "Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of SO_2 "; Atmos. Environ.; Vol. 12; p. 1633.

Katz, M.; (1950); "Photoelectronic determination of atmospheric SO_2 employing dilute starch-iodine solution"; Anal. Chem.; Vol. 22; pp. 1040-1047.

Keifer, W. S.; (1977); "The Generation of Ozone in Plumes from Large Point Sources"; Ph. D. Thesis, University of Maryland, College Park, Maryland.

Lee, Y. N.; Senum, G. I.; Gaffney, J. S.; (1983); "Peroxyacetyl nitrate (PAN) stability, solubility, and reactivity. Implications of tropospheric nitrogen cycles and precipitation chemistry"; Fifth International Conference of the Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution; 28 August-3 September 1983; Oxford, U.K.

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 7a.; Porrúa; México; (1993).

Liberti, A.; Brocco, D.; Possanzini, M.; (1978); "Adsorption and Oxidation of Sulfur Dioxide on Particles"; Atmos. Environ.; Vol. 12; p. 225.

Linton, R. W. *et al.*; (1977); "Determination of the Surface Predonance of Toxic Elements in Airborne Particles by Ion Microprobe Mass Spectrometry and Auger Electron Spectrometry"; Anal. Chem.; Vol. 49; p. 1514.

Lusis, M. A.; Anlauf, K. G.; Barrie, L. A.; Wiebe, H. A.; (1978); "Plume chemistry studies at a Northern Alberta power plant"; Atmos. Environ.; Vol. 12; p. 2429.

Martin, L. R.; (1984); "Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solutions, in SO_2 , NO y NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Consideration"; Acid Precipitation Series, J. I. Teasley, Series Ed.; Butterworth, Boston; pp. 63-100.

McCartney, E. J.; (1983); "Absorption and Emission by Atmospheric Gases. The Physical Processes"; John Wiley & Sons; New York.

Miller, D. F.; Alkezweeny, A. J.; Hales, J. M.; Lee, R. N.; (1978); "Ozone Formation Related to Power Plant Emissions"; Science; Vol. 202; pp. 1186-1188.

Munger, J. W.; Jacor, D. J.; Waldman, J. M.; Hoffmann, M. R.; (1983); "Fogwater Chemistry in an Urban Atmosphere"; J. Geophys. Res.; Vol. 88C; p. 5109.

Munger, J. W.; Jacor, D. J.; Hoffmann, M. R.; (1984); "The Occurrence of Bisulfite-Aldehyde Addition Products in Fog- and Cloudwater"; J. Atmos. Chem.; Vol. 1; p. 335.

Natusch, D. F. S.; (1976a); "Characterization of Atmospheric Pollutants from Power Plants"; In: Proceedings of the Second Federal Conference on the Great Lakes Basin Commission, 1976.

Natusch, D. F. S.; (1976b); "Characteristics of Pollutants from Coal Combustion and from Coal and Oil Shale Conversion Processes"; In: Toxic Effects on the Aquatic Biota from Coal and Oil Shale Development, Natural Resources Ecology Laboratory, Colorado State University, Fort Collins, Colo., 1976.

Natusch, D. F. S.; (1978); "Potentially Carcinogenic Species Emitted to the Atmosphere by Fossil-Fueled Power Plants"; Environmental Health Perspectives; Vol. 22; pp. 79-90.

Newman, L.; (1981); "Atmospheric oxidation of sulfur dioxide: a review as viewed from power plant and smelter plume studies"; Atmos. Environ.; Vol. 15; p. 2231.

Nordo, J.; Eliassen, A.; Sattbones, J.; (1973); Adv. in Geophysics; Vol. 18B; pp. 137-150.

Novakov, T.; (1984); "The Role of Soot and Primary Oxidants in Atmospheric Chemistry"; Sci. Tot. Environ.; Vol. 36; p. 1.

Novakov, T.; Chang, S. G.; Harker, A. B.; (1974); "Sulfates as Pollution Particles: Catalytic Formation on Carbon (Soot) Particles"; Science; Vol. 86; p. 259.

Ogren, J. A.; Blumenthal, D. L.; White, W. H.; (1976a); "Study of Ozone Formation in Power Plant Plumes"; Ozone/Oxidants Interactions with Total Environment Meeting; Dallas, Texas; Air Pollution Control Association; IT-5 Committee.

Ogren, J. A.; Blumenthal, D. L.; White, W. H.; Tesche, T. W.; Yocke, M. A.; Liu, M. K.; (1976b); "Determination of the Feasibility of Ozone Formation in Power Plant Plumes"; EPRI EA-307; Vol. II; Final Report.

Okuda, S.; Rao, T. N.; Calvert, J. G.; (1969); J. Phys. Chem.; Vol. 73; p. 4412.

Persson, C.; (1986); "Local Scale Plume Model for Nitrogen Oxides"; Model Verification; Swedish Meteorological and Hydrological Institute (Noirköping) Reports Meteorology and Climatology RMK 50,0347-2116:25.

Persson, C.; Funkquist, L.; (1984); "Local Scale Plume Model for Nitrogen Oxides"; Model Description; Swedish Meteorological and Hydrological Institute (Noirköping) Reports Meteorology and Climatology RMK 41,0347-2116:17.

Peterson, T. W.; Seinfeld, J. H.; (1980); "Heterogeneous condensation and chemical reaction in droplets — application to the heterogeneous atmospheric oxidation of SO_2 "; Adv. Envir. Sci. Technol.; Vol. 10; pp. 125-180.

Rao, T. N.; Collier, S. S.; Calvert, J. G.; (1969); J. Phys. Chem.; Vol. 73; p. 4412.

Richards, L. W.; (1983); "Comments on the oxidation of NO_2 to nitrate — day and night"; Atmospheric Environment; Vol.17; pp. 397-402.

Richards, L. W.; Anderson, J. A.; Blumenthal, D. L.; Brandt, A. A.; McDonald, J. A.; Watus, N.; Macias, E. S.; Bharwaja, P. S.; (1981); "The chemistry, aerosol physics, and optical properties of a western coal-fired power plant plume"; Atmos. Environ.; Vol. 15; p. 2111.

Richards, L. W.; Anderson, J. A.; Blumenthal, D. L.; McDonald, J. A.; Kok, G. L.; Lazrus, A. L.; (1983); "Hydrogen Peroxide and Sulfur (IV) in Los Angeles Cloud Water"; Atmos. Environ.; Vol. 17; p. 911.

Saeger, M.; Newman, C. R.; Young, T.; (1991); "Emission and Control of Toxics from Fuel Combustion Sources"; Air & Waste Management Association for Presentation at the 84th Annual Meeting & Exhibition, Vancouver, British Columbia.

Schroeder, H. A.; (1971); "Trace Metals in the Air"; Environment; Vol. 13; p. 18.

Schryer, D. R., Ed.; (1982); "Heterogeneous Atmospheric Chemistry"; Geophysical Monograph 26; American Geophysical Union, Washington, D. C.

Schwartz, J.; Tulin, M. P.; (1972); "Chimney Plumes in Neutral and Stable Surroundings"; Atmos. Env.; Vol. 6; pp. 19-35.

Schwartz, S. E.; Freiberg, J. E.; (1981); "Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to the oxidation of SO_2 in aqueous solutions"; Atmospheric Environment; Vol. 15; pp. 1129-1144.

Seigneur, C.; (1987); "Effect of Power Plant NO_x Emissions on Ozone Levels"; EPRI EA-5333.

Seigneur, C.; Saxena, P.; (1984); "A study of atmospheric acid formation in different environments"; Atmospheric Environment; Vol. 18; pp. 2109-2124.

Seigneur, C.; Saxena, P.; (1985); "The Impact of Cloud Chemistry on Photochemical Oxidant Formation"; Water, Air and Soil Pollution; Vol. 24; pp. 419-429.

Seinfeld, J. H.; (1986); "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution"; John Wiley & Sons; New York.

Shih, C. C. *et al.*; (1980); "Emissions Assessment of Conventional Stationary Combustion Systems: Vol. III. External Combustion Sources for Electricity Generation"; EPA Report.

Shirai, T.; Hamada, S.; Takahashi, H.; Ozawa, T.; Ohmuro, T.; Kawakami, T.; (1962); "Photooxidation of SO_2 in air"; Kogyo-Kagaku Zasshi; Vol. 65; p. 1906.

Sidebottom, H. W.; Badcock, C. C.; Jackson, G. W.; Calvert, J. G.; Rabe, B. R.; Reinhardt, G. W.; (1972); Environ. Sci. Technol.; Vol. 6; pp. 72-79.

Singh, H. B.; Hanst, P. L.; (1981); "Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in the Unpolluted Atmosphere: An Important Reservoir for Nitrogen Oxide"; Geophys. Res. Lett.; Vol. 8; p. 941.

Smith, J. P.; Urone, P.; (1974); Environ. Sci. Technol.; Vol. 8; p. 742.

Stephens, E. R.; Scott, W. E.; Hanst, P. L.; Doerr, R. C.; (1956); "Recent Developments in the Study of the Organic Chemistry of the Atmosphere"; J. Air Pollut. Control Ass.; Vol. 6; pp. 159-165.

Sverdrup, G. M.; Spicer, C. W.; Kuhlman, M. R.; (1982); "Nitrogen Oxide Transformations in Power Plant Plumes"; EPRI EA-2217.

Sykes, R. I.; Henn, O. S.; Parker, S. F.; (1992); "Large-eddy simulation of a turbulent reacting plume"; Atmospheric Environment; Vol. 26A; pp. 2565-2574.

Tesche, T. W. *et al.*; (1976); "Theoretical, Numerical and Physical Techniques for Characterizing Power Plant Plumes"; EPRI EC-144.

Urone, P.; Lutsep, H.; Noyes, G. M.; Parcher, J. F.; (1968); Environ. Sci. Technol.; Vol. 2; p. 611.

Vilà-Guerau de Arellano, J.; Talmon, A. M.; Bultjes, P. J. H.; (1990); "A Chemically Reactive Plume Model for the $NO-NO_2-O_3$ System"; Atmospheric Environment; Vol. 24A; pp. 2237-2246.

Wallace, J. S.; Springer, G. S.; Stedman, D. H.; (1980); "Photochemical Ozone and Nitric Oxide Formation in Air-Nitrogen Dioxide Mixtures Containing Sulfur Dioxide or Chlorine"; Atmospheric Environment; Vol. 14; pp. 1147-1157.

Whitten, G. Z.; Hogo, H.; (1977); "Mathematical Modeling of Simulated Photochemical Smog"; EPA-600/3-77-011; U.S. Environmental Protection Agency; Research Triangle Park, North Carolina.

Whitten, G. Z.; Killus, J. P.; Hogo, H.; (1980); "Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms; EPA-600/3-80-028a; U.S. Environmental Protection Agency; Research Triangle Park, North Carolina.

Wilkinson, F.; (1980); "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms"; Van Nostrand Reinhold; England.

Wilson, W. E., Jr.; Levy, A.; (1970); "A Study of Sulfur Dioxide in Photochemical Smog II."; 2nd Annual Progress Report to American Petroleum Institute, Project S-II; J. Air Poll. Contr. Assoc.; Vol. 20; pp. 385-390.

Wilson, W. E., Jr.; Merryman, E. L.; Levy, A.; Taliaferro, H. R.; (1971); "Aerosol Formation in Photo Smog. I. Effect of Stirring"; J. Air Poll. Control Assoc.; Vol. 21; pp. 3-128.

Zelenski, S. G.; Pangaro, N.; Hall-Enos, J. M.; (1980); "Inventory of Organic Emissions from Fossil Fuel Combustion for Power Generation"; EPRI EA-1394.

APENDICE A: TRANSICIONES ELECTRONICAS

En general las propiedades de los estados electrónicos excitados y sus transiciones tienen poco interés en lo que respecta a la descripción de los contaminantes, sus reacciones y sus mecanismos. Sin embargo, la simbología es la más apropiada para identificar átomos o moléculas en un estado electrónico en particular que son más reactivas o tienen un interés potencial para el estudio de la química de contaminantes.

Los estados electrónicos moleculares se pueden describir utilizando como ejemplo una molécula diatómica como la del oxígeno. Los símbolos que describen esos estados son los mismos que se usan para el caso de los átomos, excepto que el alfabeto español se usa para describir estados atómicos y el griego para estados moleculares. Otros autores utilizan las letras mayúsculas para las moléculas y las minúsculas para los átomos.

Los estados electrónicos de una molécula se describen por medio de los números cuánticos moleculares: Λ , S y Ω . Λ es el componente del momento angular total del orbital electrónico L a lo largo del eje internuclear (figura A.1), y puede determinarse a partir del espectro electrónico de la molécula. Los valores permitidos de Λ , 0, 1, 2 y 3 corresponden a los estados electrónicos designados como Σ , Π , Δ y Φ , respectivamente.

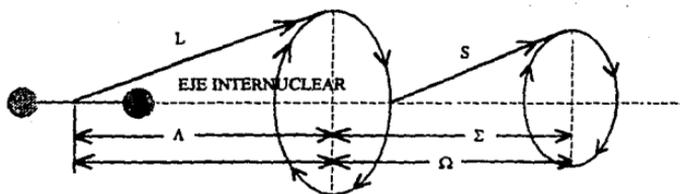


FIGURA A.1.- Proyección del momento angular del giro (spin) y del orbital sobre el eje internuclear (McCartney, 1983).

El número cuántico de giro (spin) S , representa el giro neto de los electrones. Dado que el giro de un electrón tiene asociado el factor $\frac{1}{2}$, el valor de S es la mitad de un entero cuando el número total de electrones es impar y entero cuando el número total es par. La multiplicidad de un estado molecular se define como $2S+1$ y se escribe como un superíndice a la izquierda del símbolo correspondiente de Λ . Valores de S de 0, $\frac{1}{2}$ y 1, corresponden a multiplicidades de 1, 2 y 3 y se refieren como estados de singulete, doblete y triplete, respectivamente.

Para muchas moléculas, el número cuántico Ω se define y se da por el vector suma de Λ y Σ

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

donde Σ es el componente del vector S en la dirección del eje internuclear. Σ puede tener valores de $+S, S-1, \dots, -S$ y puede ser positivo, negativo o cero (no confundir con Σ para el estado electrónico correspondiente a Λ).

Se utilizan otros dos símbolos para designar a los estados electrónicos de acuerdo a su simetría. Para moléculas diatómicas homonucleares los estados se designan como "g" o como "u" colocados como subíndice a la derecha del símbolo Λ , dependiendo de si la función de onda que describe el estado molecular cambia o no de signo, cuando se refleja a través del eje de simetría de la molécula. Si cambia de signo se designa como "u" (ungerade = impar); si no cambia, se designa como "g" (gerade = par).

Finalmente, los símbolos $+$ y $-$ que se escriben como superíndices a un lado del símbolo Λ , se refieren a los dos tipos de estado sigma: Σ^+ y Σ^- . Si la función de onda permanece inalterada cuando se refleja a través de un plano que contiene al eje internuclear, el estado es positivo ($+$); si cambia de signo, es negativo ($-$).

Se pueden formular varias leyes con respecto a las relaciones necesarias que deben existir entre dos estados antes de que uno de éstos pueda absorber o emitir radiación electromagnética y producir el otro. Estas leyes se conocen como reglas de selección. Las reglas de selección para las transiciones electrónicas no están tan bien definidas como en el caso de la vibración y de la rotación de moléculas. En el caso de las moléculas que consisten de núcleos relativamente ligeros, el cual es el caso de muchas moléculas de interés troposférico, las reglas de selección que aplican son:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta S = 0$$

Así, las transiciones entre estados de multiplicidad desemejante (por ejemplo, singlete \leftrightarrow triplete) son "prohibidas", esto significa que no obedecen las reglas antes mencionadas (pero en algunos casos pueden ocurrir con una probabilidad relativamente pequeña, más notablemente con la molécula de oxígeno, la cual tiene un estado fundamental de triplete). En términos de la simetría de las funciones de onda, las transiciones $u \leftrightarrow g$ son permitidas, pero las transiciones $u \leftrightarrow u$ y $g \leftrightarrow g$ son prohibidas. Además, los estados Σ^+ no se pueden combinar con los estados Σ^- , esto es, las transiciones $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ y $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ son permitidas, pero las transiciones $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^+$ son prohibidas (Wilkinson, 1980 y Finlayson-Pitts y Pitts, Jr., 1986).

APENDICE B

