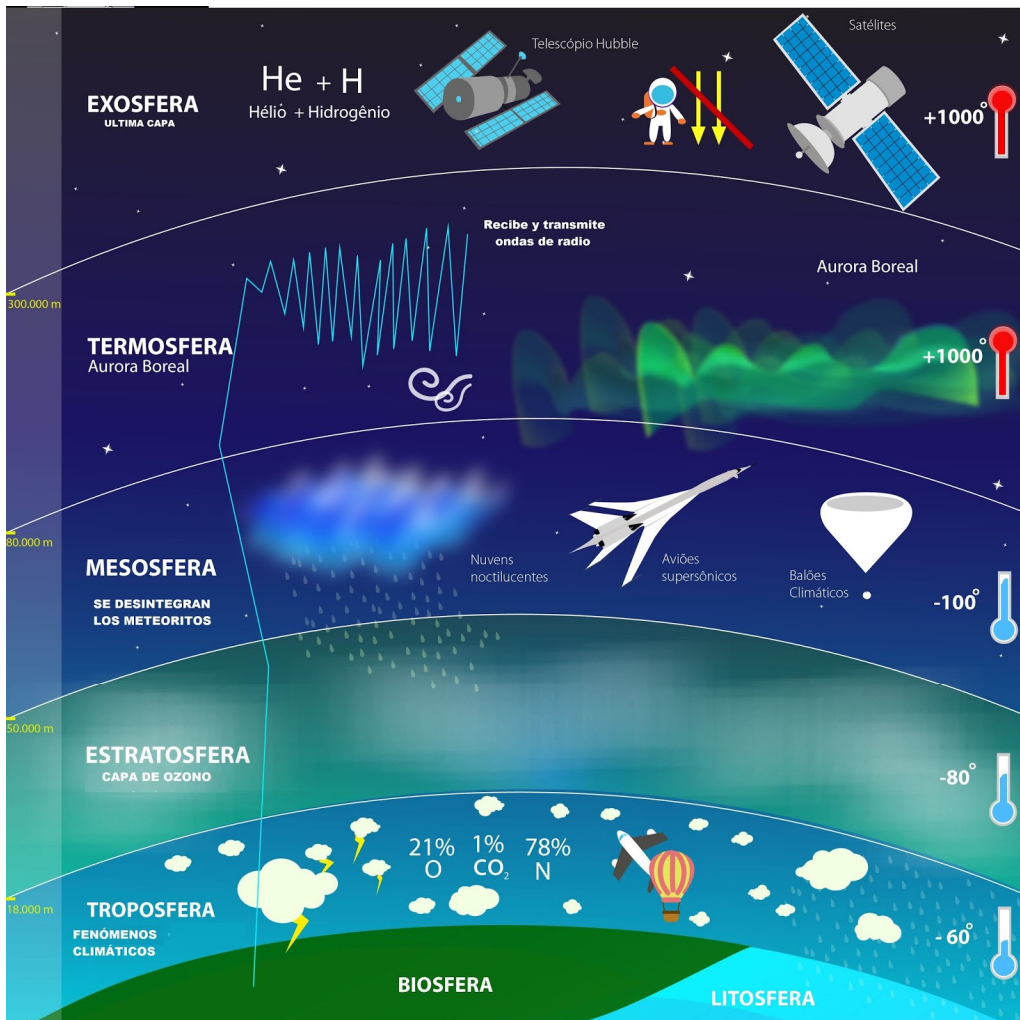


Química Atmosférica

- 2. Química troposférica.
- c) Aerosoles.
- d) Gases invernadero, lluvia ácida, formación de ozono.

Aerosoles

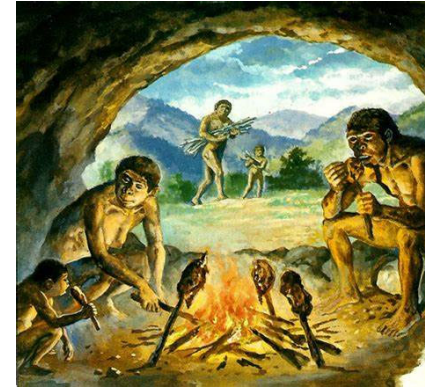
Introducción



- Es de interés científico las zonas donde los vehículos espaciales atraviesan.
- Son de interés por la influencia en las radio comunicaciones.
- El aire contaminado influye en la cantidad y distribución espectral de la energía solar y de los rayos cósmicos en la estratosfera y troposfera.

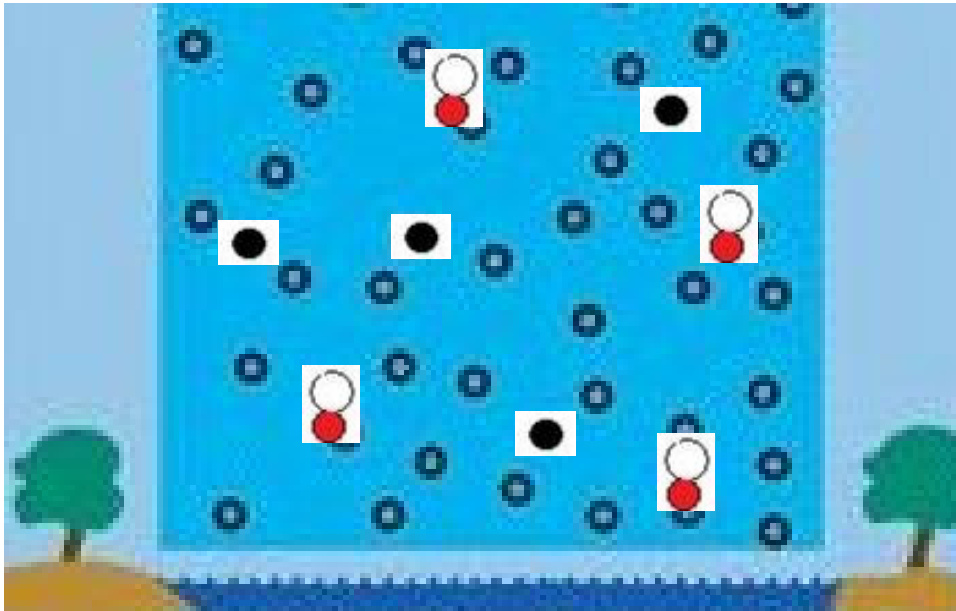
Atmósfera natural vs contaminada

- **Aire limpio.** Es un concepto: es decir, **¿cuál sería la composición del aire si los humanos y sus obras no estuvieran en la tierra?** No sabremos con precisión la composición del aire limpio (descontaminado) pues a lo largo de miles de años los humanos hemos contaminado el aire.
- Sin embargo, áreas remotas en el océano, en los polos, en desiertos y montañas, podemos encontrar aire contaminado diluido, es decir, muy cercano al aire descontaminado.



Aerosoles

Introducción



- La atmósfera real es más que una mezcla seca de gases permanentes.
- Tiene otros constituyentes como vapor de agua, vapor de líquidos orgánicos y materia particulada en suspensión.
- Sobre su temperatura de condensación, las moléculas de vapor actúan como moléculas de vapor permanentes en el aire. El vapor más predominante es el del agua.
- La cantidad de vapor de agua en el aire varía mucho, entre 0% y 4% en peso de la sequedad casi completa a la sobresaturación, respectivamente.
- Se considera que la concentración de vapores orgánicos condensables es tan bajo en comparación con el del vapor de agua.
- La diferencia entre el aire húmedo y el seco es su contenido de vapor de agua.

Aerosoles

Introducción

25 °C y 760 mmHg

Composición gaseosa de aire “limpio”
Aire Seco

	ppm (vol)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Nitrogen	780,000	8.95×10^8
Oxygen	209,400	2.74×10^8
Water	—	—
Argon	9,300	1.52×10^7
Carbon dioxide	315	5.67×10^5
Neon	18	1.49×10^4
Helium	5.2	8.50×10^2
Methane	1.0–1.2	$6.56\text{--}7.87 \times 10^2$
Krypton	1.0	3.43×10^3
Nitrous oxide	0.5	9.00×10^2
Hydrogen	0.5	4.13×10^1
Xenon	0.08	4.29×1
Organic vapors	ca. 0.02	—

Composición gaseosa de aire “limpio”
Aire Húmedo

	ppm (vol)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Nitrogen	756,500	8.67×10^8
Oxygen	202,900	2.65×10^8
Water	31,200	2.30×10^7
Argon	9,000	1.47×10^7
Carbon dioxide	305	5.49×10^5
Neon	17.4	1.44×10^4
Helium	5.0	8.25×10^2
Methane	0.97–1.16	$6.35\text{--}7.63 \times 10^2$
Krypton	0.97	3.32×10^3
Nitrous oxide	0.49	8.73×10^2
Hydrogen	0.49	4.00×10^1
Xenon	0.08	4.17×10^2
Organic vapors	ca. 0.02	—

Aerosoles

Introducción

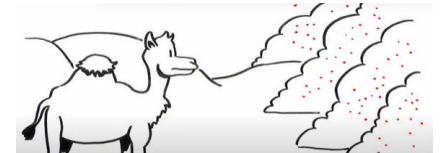
Factores de conversión entre unidades de concentración. Volumen y Masa
(a 25°C y 1 atm)

Pollutant	To convert from	
	ppm (vol) to $\mu\text{g}/\text{m}^3$, multiply by:	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (vol) to ppm multiply by ($\times 10^{-3}$):
Ammonia (NH ₃)	695	1.44
→ Carbon dioxide	1800	0.56
Carbon monoxide	1150	0.87
Chlorine	2900	0.34
Ethylene	1150	0.87
Hydrogen chloride	1490	0.67
Hydrogen fluoride	820	1.22
Hydrogen sulfide	1390	0.72
→ Methane (carbon)	655	1.53
Nitrogen dioxide	1880	0.53
Nitric oxide	1230	0.81
Ozone	1960	0.51
Peroxyacetylnitrate	4950	0.20
Sulfur dioxide	2620	0.38

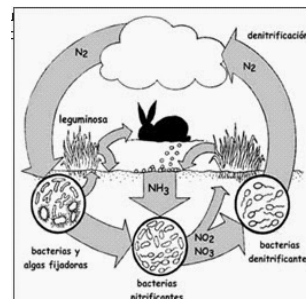
Aerosoles

Introducción

- Los aerosoles pueden formarse a partir de fuentes naturales: sales provenientes de evaporación de agua de mar, polen, hongos, algas, bacterias, de plantas y animales, partículas del viento de playas, desiertos, suelos y rocas, de erupciones volcánicas, de incendios forestales o partículas que entran a la troposfera desde el espacio. Y también de fuentes antropogénicas.



aerosol



Aerosoles

Introducción

- Si consideramos a un aerosol como una partícula esférica con masa:

$$\omega = \frac{3}{4}\pi\rho r^3 \quad (1)$$

Donde ω es la masa de la partícula (g), r es el radio de la partícula (μm), y ρ es la densidad de la partícula (g/cm^3).

- El tamaño de una partícula es medido en micrometros (μm).

Rangos de tamaño de partícula y sus métodos de medición.
--

Particle size range (um)	Ions	Nuclei	Visibility	Suspended or settleable; nonairborne	Dispersion aerosol	Condensation aerosol	Pollen and spores	Sedimentation, Diffusion, and settling
10^{-4} – 10^{-3}	Small	—	—	Suspended	—	Gas molecules	—	Diffusion
10^{-3} – 10^{-2}	Intermediate and large	Aitken nuclei	Electron microscope	Suspended	—	Vapor molecules	—	Diffusion
10^{-2} – 10^{-1}	Large	Aitken and condensation nuclei	Electron microscope	Suspended	—	Fume–mist	—	Diffusion
Air pollution 10^{-1} – 10^0	—	Condensation nuclei	Microscope: electron and optical	Suspended	Dust–mist	Fume–mist	—	Diffusion Sedimentation
10^0 – 10^1	—	—	Microscope: optical	Suspended and settleable	Dust–mist	Fume–mist	—	Sedimentation
10^1 – 10^2	—	—	Eye, sieves	Settleable	Dust–mist	Mist–fog	Pollen and spores	
10^2 – 10^3	—	—	Eye, sieves	Nonairborne	Dust–spray	Drizzle–rain	—	Sedimentation
10^3 – 10^4	—	—	Eye, sieves	Nonairborne	Sand–rocks	Rain	—	Sedimentation

Conceptos:

- Fuentes

Lugares de los cuales emanan los contaminantes. Son naturales o antropogénicos. Se incluyen la respiración de plantas y animales, y la descomposición de materia viva. Volcanes o incendios forestales.

- Remoción (Sinks)

Lugares en los cuales los contaminantes desaparecen. Entre ellos el suelo, vegetación, estructuras, cuerpos de agua, particularmente los océanos.

- Mecanismos de depuración

Son los mecanismos por medio de los cuales los contaminantes son removidos de la atmósfera.

- Vida media

Medida usada para el envejecimiento del contaminante. El tiempo que lleva la mitad de la cantidad de contaminantes que emanan de una fuente para desaparecer en sus diversas remociones.

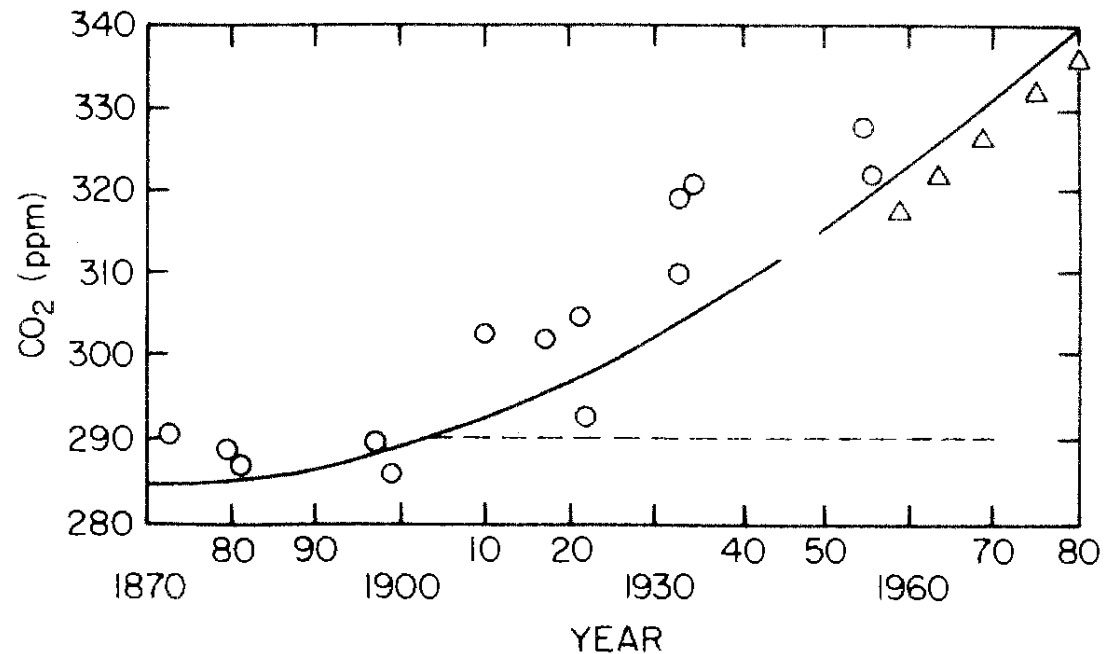
Aerosoles

Introducción

Conceptos:

Vida media

- La mayoría de los contaminantes tienen una vida media lo suficientemente corta (es decir, días en lugar de décadas) para evitar su acumulación en el aire en la medida en que alteran sustancialmente la composición del aire no contaminado.
- Varios gases parecen acumularse en el aire en la medida en que las mediciones han documentado el aumento de la concentración de año en año. El ejemplo más conocido es el dióxido de carbono.



Aerosoles

Introducción

Conceptos:

Vida media

- Otros gases acumulantes son monóxido de dinitrógeno (N_2O), metano (CH_4), CFC y otros halocarbonos. Todos estos gases tienen roles complejos en los procesos de cambio climático, particularmente preocupaciones de calentamiento global. Los CFC son compuestos químicamente muy estables en la troposfera y tienen vidas medias de decenas de años a más de 100 años.
- Uno de los depuradores de los CFC es el transporte a la estratosfera, donde la radiación UV de onda corta fotodisocia las moléculas, liberando los átomos de cloro (Cl). Estos átomos de Cl son proyectados para reducir la concentración de ozono estratosférico en estado estacionario, lo que aumenta la penetración de radiación UV dañina a la superficie de la Tierra.

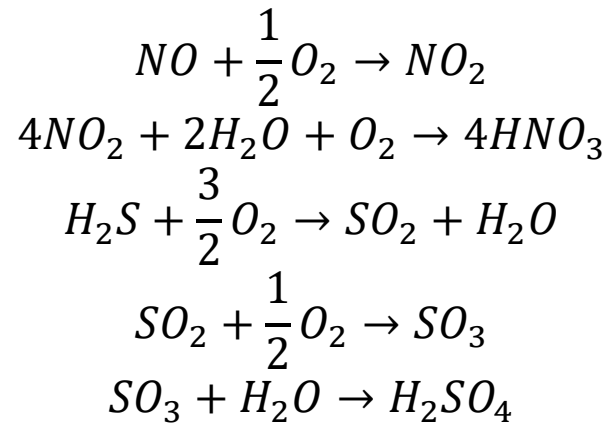
Aerosoles

Introducción

Conceptos:

Vida media

- La oxidación, ya sea atmosférica o biológica, es un mecanismo de eliminación principal para gases inorgánicos y orgánicos. Los gases inorgánicos, como el óxido nítrico (NO), el dióxido de nitrógeno (NO₂), el sulfuro de hidrógeno (H₂S), el dióxido de azufre (SO₂) y el trióxido de azufre (SO₃), pueden formar ácidos correspondientes:



- La oxidación de SO₂ es lenta en una mezcla de gases puros, pero la velocidad incrementa por la luz.

Aerosoles

Introducción

Conceptos:

- Receptores

Un receptor es aquel que es afectado por el aire contaminado. Puede ser una persona, un animal que respira el aire y su salud puede verse afectada. Una planta que muere o crece afectada. O algún material como papel, ropa, metal, piedra o pintura. Vida marina en lagos o algunos suelos afectados por acidificación, etc.

- Transporte y difusión

Mecanismo por el cual la contaminación se difunde de una fuente al receptor.

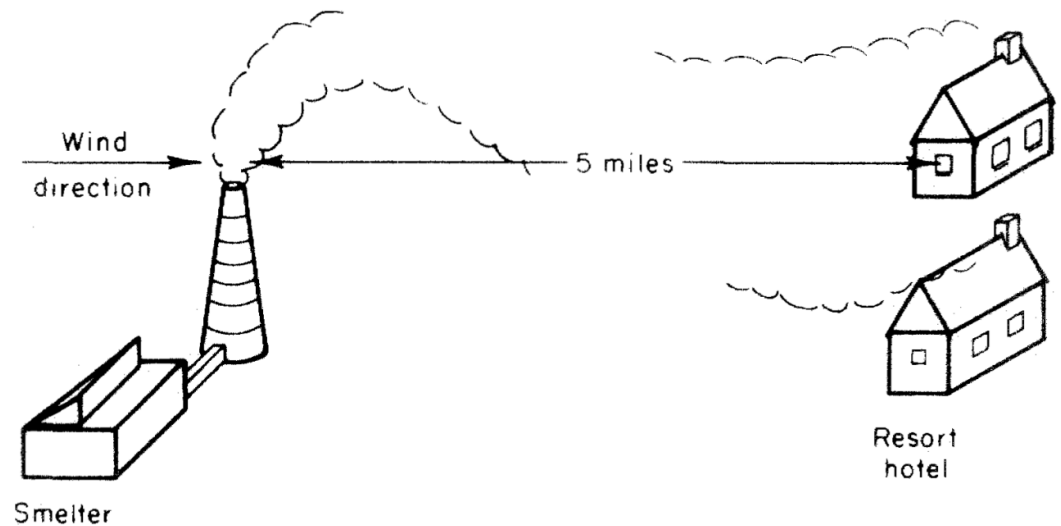


Fig. 2-5. Transport and diffusion from source to receptor. 15

Aerosoles

Aerosol: Mezcla de aire con pequeñas partículas sólidas y pequeñas gotas. Son importantes no solo en la química del aire si no en la formación de nubes de partículas, radiación atmosférica y electricidad atmosférica.

Número total y concentración en masa.

Una de las técnicas más antiguas y convenientes para contar las concentraciones numéricas de aerosoles atmosféricos es el **contador de núcleos Aitken**.

contador de núcleos Aitken: *Instrumento para determinar el polvo contenido en la atmósfera.*

Aerosoles

El número de núcleos de Aitken cerca de la superficie de la Tierra, varía ampliamente entre diferentes ubicaciones, pueden fluctuar en el tiempo en más de un orden de magnitud. En general, sus valores promedio cerca de la superficie de la Tierra son $\sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ sobre los océanos, $\sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$ sobre las áreas de tierra rural y $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ o más en el aire contaminado.

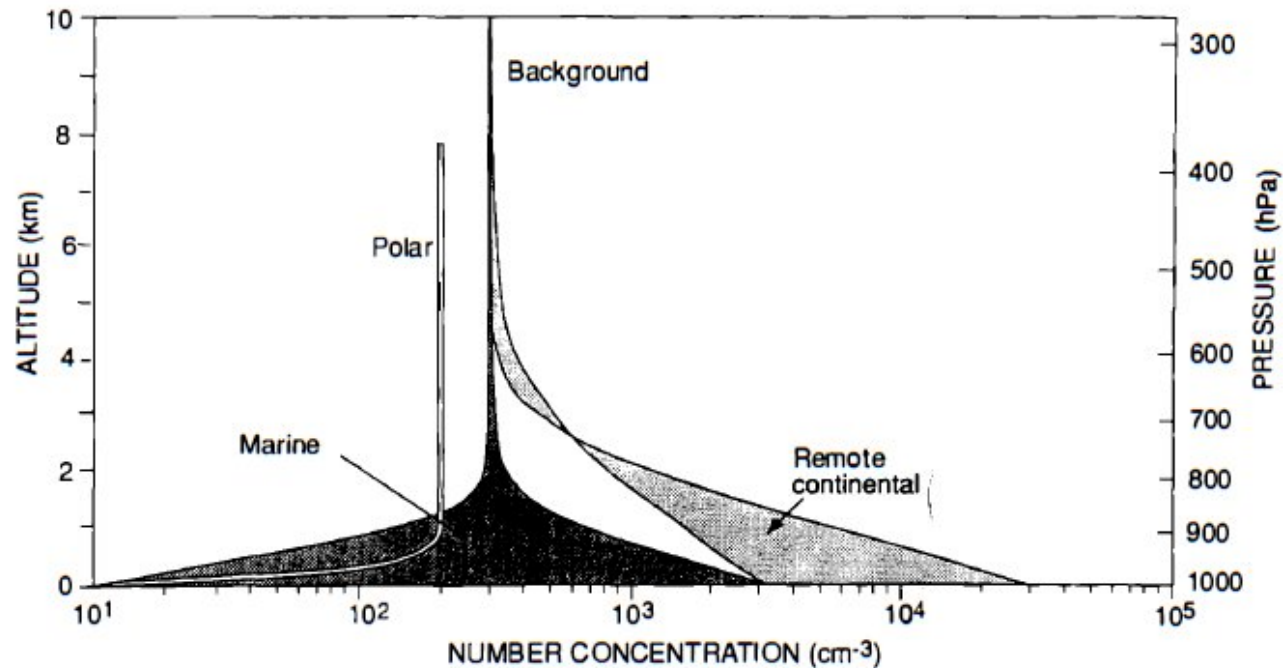


Figure 6.1. Vertical profiles of aerosol number concentrations. The ranges of concentrations are shown for marine and remote continental air. [From R. Jaenicke in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, Ed. P. V. Hobbs, Academic Press, p. 23 (1993).]

Aerosoles

En la Figura se muestran ajustes a las mediciones de las distribuciones verticales de las concentraciones de masa de aerosoles atmosféricos. Las concentraciones de masa cerca de la superficie varían de los valores promedio de $\sim 3 \mu\text{g m}^{-3}$ en regiones polares a $\sim 100 \mu\text{g m}^{-3}$ en desiertos. Las concentraciones de masa generalmente disminuyen con la altura. Para las regiones continentales y marinas remotas, las concentraciones de masa es de $\sim 1 \mu\text{g m}^{-3}$ por encima de $\sim 2 \text{ km}$.

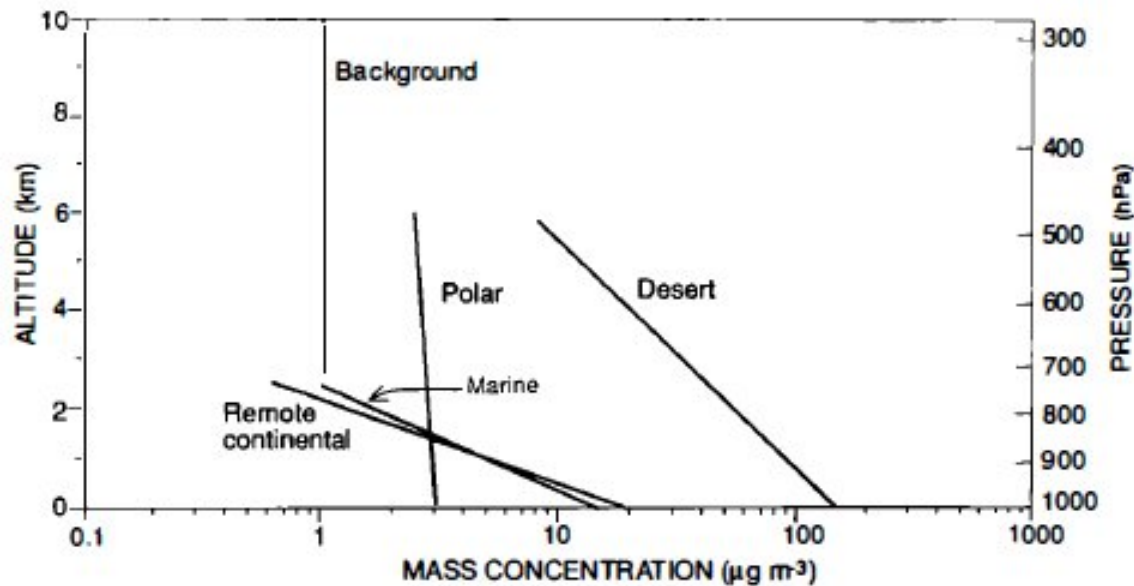


Figure 6.2. Vertical profiles of aerosol mass concentrations. [From R. Jaenicke in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, Ed. P. V. Hobbs, Academic Press, p. 22 (1993).]

Aerosoles

Introducción

Las distribuciones de tamaño de los aerosoles se refieren a su número (N), área de superficie (S) o concentraciones de volumen (V) en función del diámetro del aerosol. La función de distribución de tamaño, $f(D)$, para las concentraciones numéricas de aerosoles se define por:

$$f(D) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dD} \quad (2)$$

Donde N es el número total de concentraciones de aerosoles, y dN el número de concentraciones de aerosoles con diámetros entre D y D+dD.

Funciones de distribución de área de superficie de aerosol (S) y volumen (V) pueden definirse en un camino análogo.

Aerosoles

Introducción

Medidas de aerosoles atmosféricos con $D \geq 0.2 \mu\text{m}$ pueden frecuentemente ser representados por:

$$\frac{dN}{dD} = C_1 D^{-(\beta+1)} \quad (3)$$

Donde C_1 y β son constantes. Desde que:

$$d(\log D) = \frac{1}{2.302} d(\ln D) = \frac{1}{2.302} \frac{dD}{D} \quad (4)$$

Y la cual puede reescribirse como:

$$\frac{dN}{d(\log D)} = C_2 D^{-\beta} \quad (5)$$

Donde $C_2 = 2.302C_1$

Aerosoles

- En la Figura se muestra las medidas de distribuciones de número de aerosoles en aire urbano.

En este gráfico, la ordenada representa $\frac{dN}{d(\log D)}$, la abscisa es D , y ambos están representados en escala logarítmica.

- Para aerosoles con $D \geq 0.2 \mu\text{m}$, siguen una línea recta con una pendiente de alrededor de -3. Por lo tanto, el número de concentraciones de estos aerosoles sigue las ecuaciones (3) o (5) con $\beta = 3$; para este valor particular de β , la ecuación (5) se denomina **distribución de Junge** (datos para aerosoles grandes y gigantes).

$$\frac{dN}{dD} = C_1 D^{-(\beta+1)} \quad (3)$$

$$\frac{dN}{d(\log D)} = C_2 D^{-\beta} \quad (5)$$

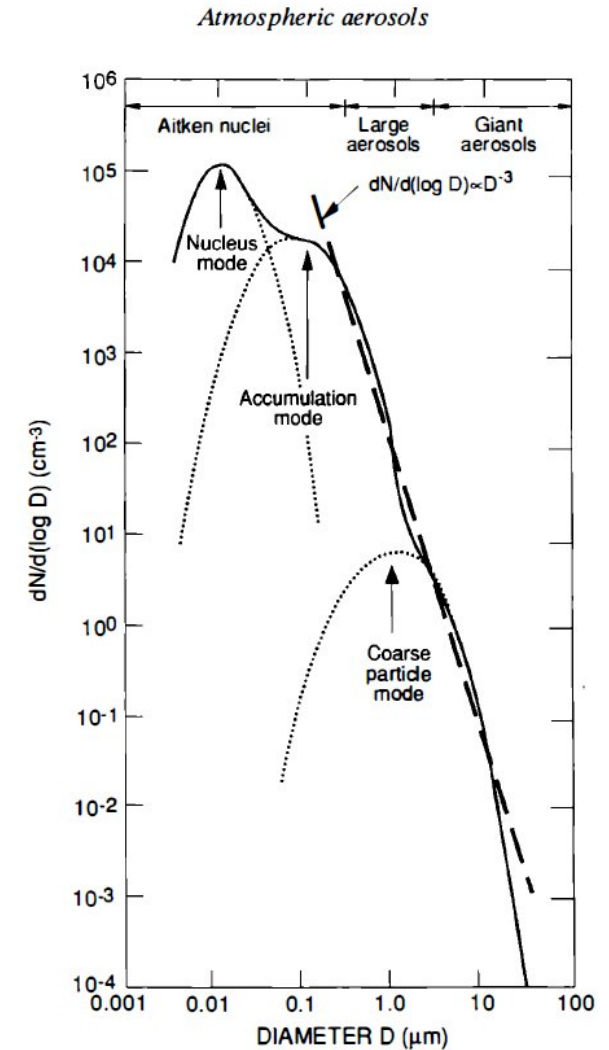


Figure 6.3. Aerosol number size distributions in urban air. The heavy dashed line shows a Junge distribution fit to the data for the large and giant aerosols. [Adapted from K. T. Whitby, *Atmos. Environ.*, **12**, 135 (1978). Copyright © 1978 with permission from Elsevier Science.]

Aerosoles

- Aunque los aerosoles con diámetros de 0.2 a 2 μm (aerosoles grandes) están presentes en concentraciones numéricas mucho más altas que los aerosoles con diámetros de 2 a 20 μm (aerosoles gigantes), para una **distribución de Junge** los aerosoles grandes y gigantes contribuyen igualmente al volumen total de aerosoles.
- Sin embargo, dado que la concentración del número de aerosoles con un diámetro de aproximadamente 0.2 a 0.02 μm no aumenta con la disminución del diámetro de los aerosoles tan rápido como la distribución de Junge (es decir, caen por debajo de la línea discontinua), estas pequeñas partículas contribuyen sólo ~10% a 20% al volumen total de aerosoles.
- Los aerosoles con $D \leq 0.2 \mu\text{m}$ dominan la concentración de número total (N), estos aerosoles se denominan núcleos de Aitken.

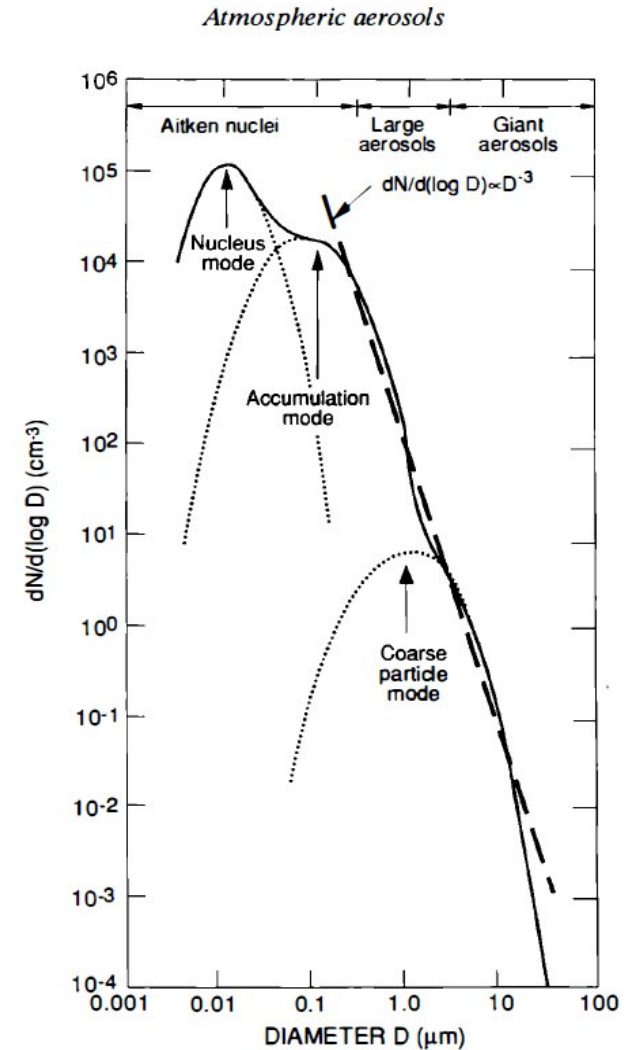


Figure 6.3. Aerosol number size distributions in urban air. The heavy dashed line shows a Junge distribution fit to the data for the large and giant aerosols. [Adapted from K. T. Whitby, *Atmos. Environ.*, **12**, 135 (1978). Copyright © 1978 with permission from Elsevier Science.]

Aerosoles

- Se puede ver que la distribución del número completo de aerosoles en el aire urbano se compone de tres modos: el **núcleo** (o nucleación), que alcanza su punto máximo en $D = 0.01 \mu\text{m}$, el modo de **acumulación**, que alcanza su punto máximo en $D = 0.1 \mu\text{m}$, y el modo de **partículas gruesas**, que alcanza su punto máximo en $D = 1 \mu\text{m}$.
- El modo de **nucleación** se produce por la condensación de gases (particularmente H_2SO_4), y por lo tanto es fuente de contaminación.
- El modo de **acumulación** se debe a la coagulación de aerosoles más pequeños, la condensación de gases a partículas existentes y de los aerosoles que quedan cuando las gotas de nubes se evaporan. En consecuencia, un modo de acumulación prominente es característico de un aerosol envejecido.
- El modo de **partículas gruesas** es producido por polvos arrastrados por el viento, procesos industriales que producen cenizas volantes y otros aerosoles grandes, y sal marina de los océanos.

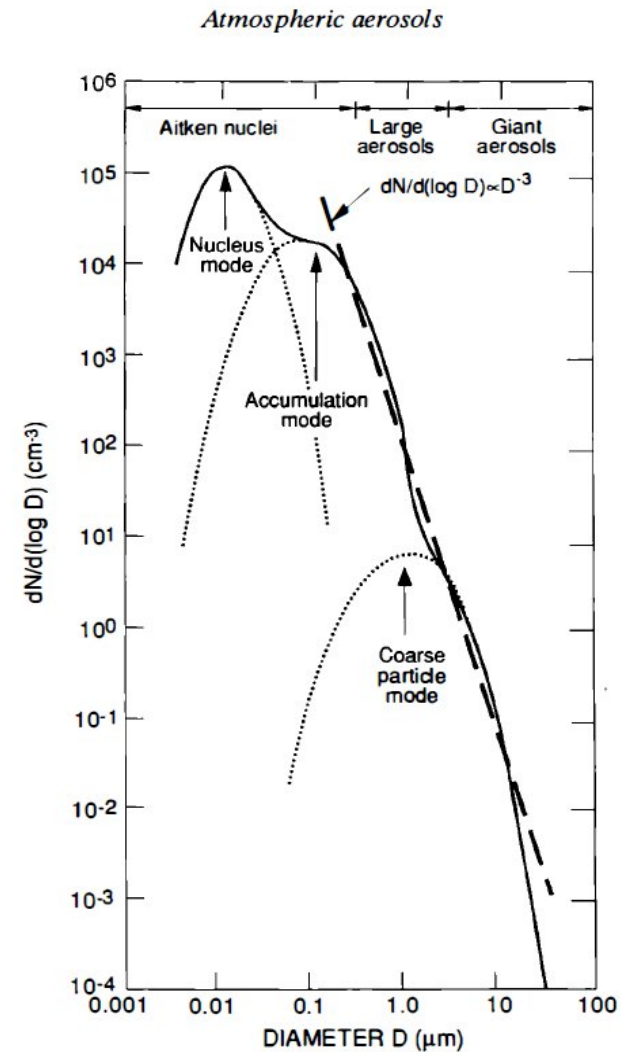
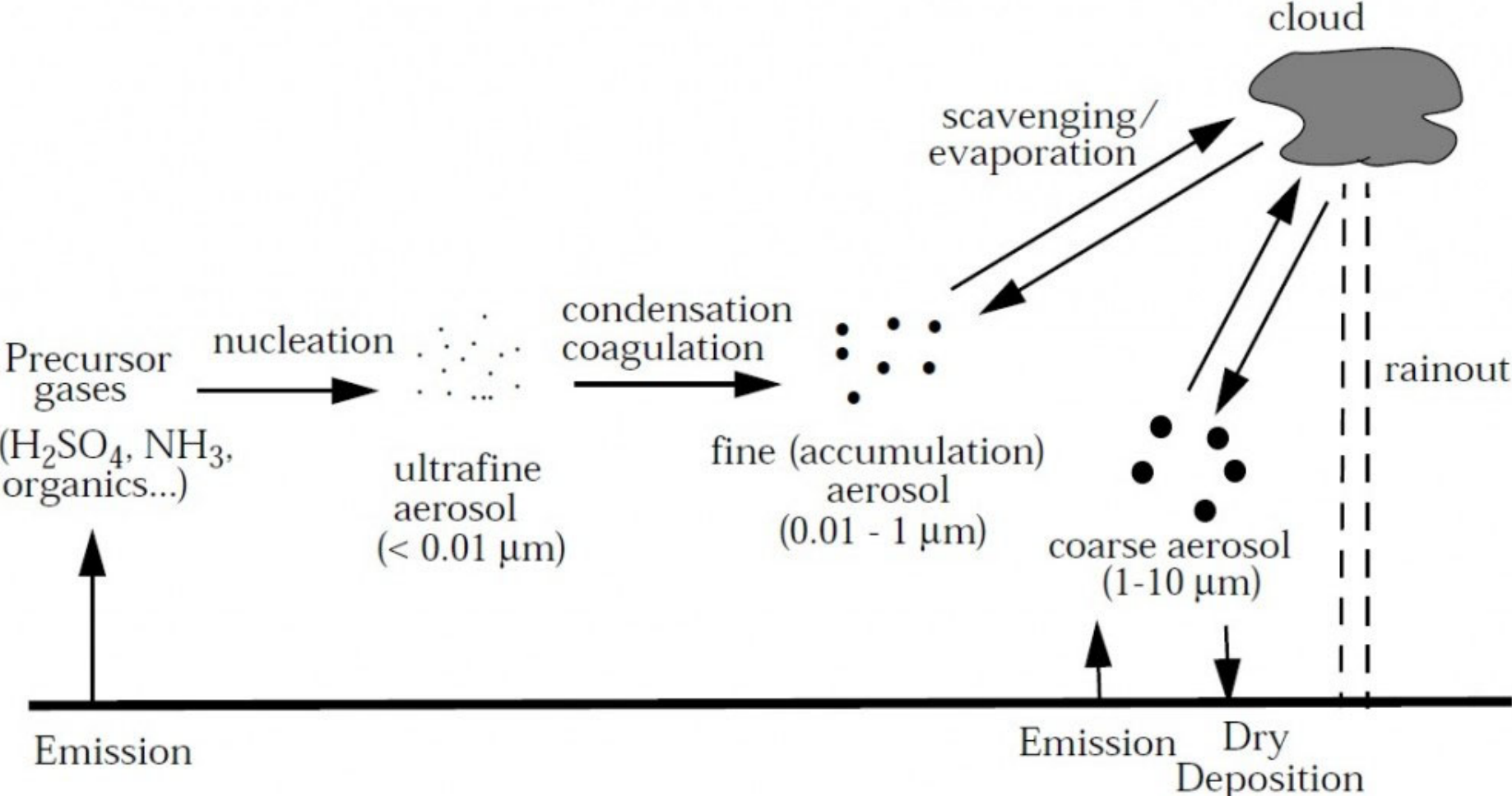


Figure 6.3. Aerosol number size distributions in urban air. The heavy dashed line shows a Junge distribution fit to the data for the large and giant aerosols. [Adapted from K. T. Whitby, *Atmos. Environ.*, **12**, 135 (1978). Copyright © 1978 with permission from Elsevier Science.]

Aerosoles



Aerosoles

- En la Figura se muestran algunas mediciones de la distribución del número de aerosoles en el aire rural continental y marino.
- Las comparaciones con la figura anterior muestra que las principales diferencias en los espectros de aerosoles para el aire urbano contaminado, rural continental y marino es que el aire urbano tiene concentraciones más altas de núcleos de Aitken ($\sim 10^5 \text{cm}^{-3}$).
- Para $D \geq 0.2 \mu\text{m}$, los tres espectros siguen bastante de cerca una distribución de Junge, pero las concentraciones de aerosoles en el aire marino son mucho menores que las del aire continental y urbano.

Atmospheric aerosols

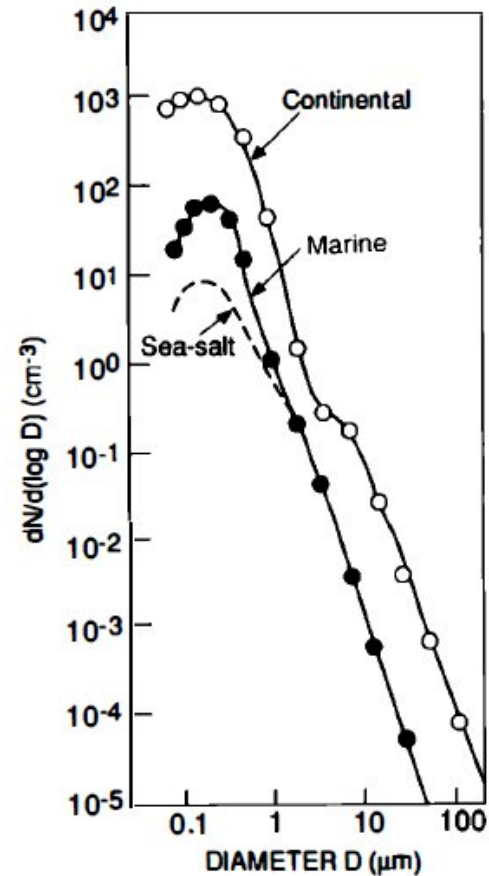


Figure 6.4. Aerosol number size distributions in continental rural air (Hungary) and in marine air in the southern hemisphere. Also shown is the typical contribution from sea-salt particles over the oceans. [Adapted from G. Götz, E. Mészáros, and G. Vali, *Atmospheric Particles and Nuclei*, Akadémiai Kiadó, Budapest, p. 39 (1991).]

Aerosoles

Desde que el área de superficie dS de aerosoles en el rango de diámetro D y $D+dD$ es igual a $\pi D^2 dN$:

$$\frac{dS}{d(\log D)} = \pi D^2 \frac{dN}{d(\log D)} \quad (6)$$

Similarmente para el volumen de partículas, $dV = \left(\frac{\pi}{6}\right) D^3 dN$ y:

$$\frac{dV}{d(\log D)} = \frac{\pi}{6} D^3 \frac{dN}{d(\log D)} \quad (7)$$

En otras palabras, la distribución del área superficial y del volumen se puede obtener a partir de la distribución numérica aplicando los factores de ponderación para el área superficial y el volumen, πD^2 y $\frac{\pi}{6} D^3$, respectivamente.

Aerosoles

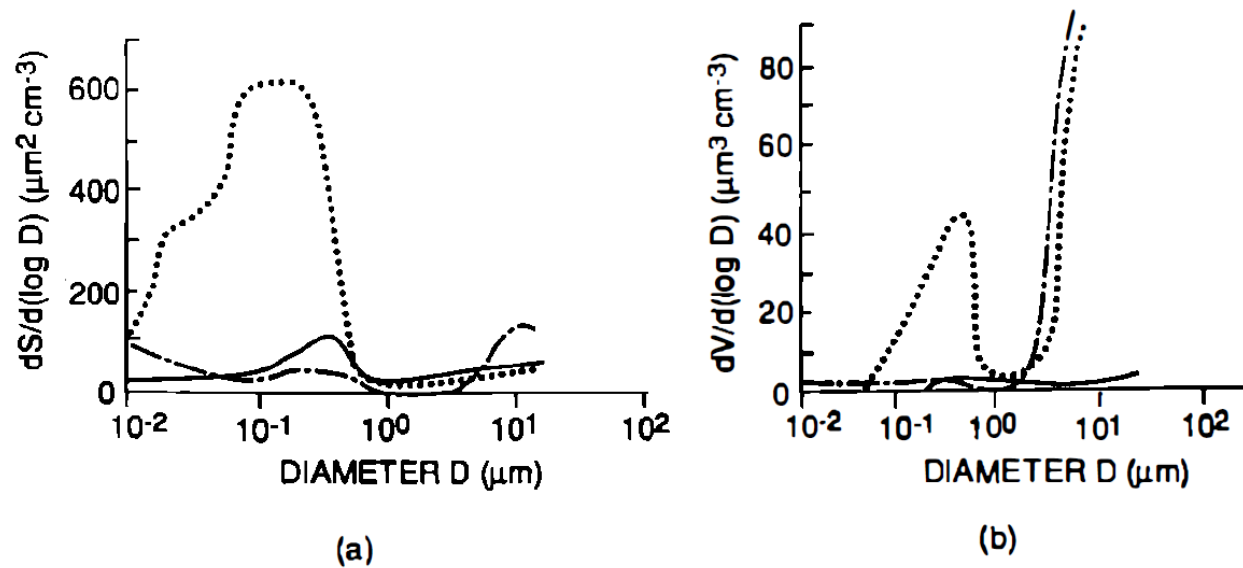


Figure 6.5. Surface (a) and volume (b) distributions based on aerosol size measurements in Denver, Colorado. Urban polluted air (· · ·), continental air (—), and continental air with dust (— · — ·). [From K. Willeke and K. T. Whitby, *J. Air Poll. Cont. Assoc.*, **25**, 532 (1975).]

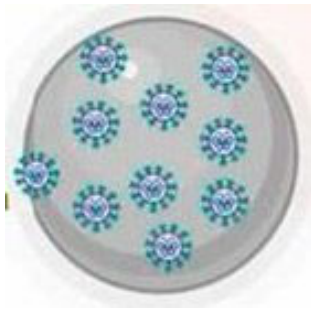
En la Figura se muestran algunas distribuciones de superficie y volumen de aerosoles para el aire continental y urbano contaminado. Estas gráficas tienen una forma bastante diferente de las gráficas de distribución del número de aerosoles. Esto se debe a los factores de ponderación en las Ecs. (6) y (7)

Aerosoles

El tamaño de aerosol atmosférico varía con la humedad relativa.

- Esto se debe a que algunas de las partículas son solubles en agua.
- La humedad relativa a la que una partícula soluble en agua comienza a aumentar significativamente de tamaño (llamado **punto delicuescente**: que tiene la propiedad de absorber la humedad del aire y disolverse en ella) depende principalmente de la composición química de la partícula.

Por ejemplo, el cloruro de magnesio (MgCl_2), el nitrato de amonio (NH_4NO_3), el cloruro de sodio (NaCl) y el cloruro de potasio (KCl) aumentan su tamaño a humedades relativas del 33%, 62%, 75% y 84%, respectivamente.



Aumenta
HR



KCl humedades relativas del 84%

NaCl humedades relativas del 75%

NH_4NO_3 humedades relativas del 62%

MgCl_2 humedades relativas del 33%

Aerosoles

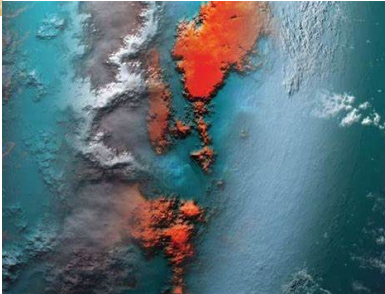
Los **aerosoles biológicos** (o **biogénicos**) son liberados a la atmósfera por plantas y animales. Incluyen semillas, polen, esporas y fragmentos de animales y plantas, que suelen tener entre 1 y 250 μm de diámetro, y bacterias, algas, protozoos, hongos y virus, que generalmente tienen menos de 1 μm de diámetro. Algunas concentraciones características, son valores máximos de pólenes de gramíneas $>200\text{m}^{-3}$; esporas de hongos (en agua) ~ 100 a 400m^{-3} ; bacterias sobre océanos remotos $\sim 0.5 \text{ m}^{-3}$; bacterias en la ciudad de Nueva York ~ 80 a 800 m^{-3} ; y bacterias sobre plantas de tratamiento de aguas residuales $\sim 10^{10}$ a 10^{11} m^{-3} .



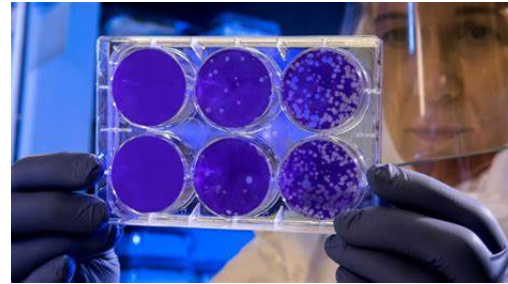
pólenes de gramíneas



esporas de hongos (en agua)



bacterias sobre océanos remotos



bacterias en la ciudad de Nueva York



bacterias sobre plantas de tratamiento de aguas residuales

Aerosoles

- Microorganismos que viven en la piel:

Cuando te cambias de ropa, lanzas al aire $\sim 10^5$ bacterias por minuto, con diámetros que van de ~ 1 a $5 \mu\text{m}$.

- Los océanos son una fuente importante de aerosoles biogénicos.

Se inyectan a la atmósfera por el estallido de burbujas de aire y por la espuma del mar.

- Algunos aerosoles biogénicos (p. ej., bacterias de la vegetación) pueden formar núcleos de hielo en las nubes.
- La fracción biogénica de la concentración del número de aerosoles atmosféricos, para aerosoles con un diámetro $< 2 \mu\text{m}$ (núcleos Aitken, aerosoles grandes) puede alcanzar el 50 %; para aerosoles gigantes es $\sim 10\%$.



Microorganismos que viven en la piel



Estallido de burbujas de aire y por la espuma del mar



bacterias de la vegetación

Aerosoles

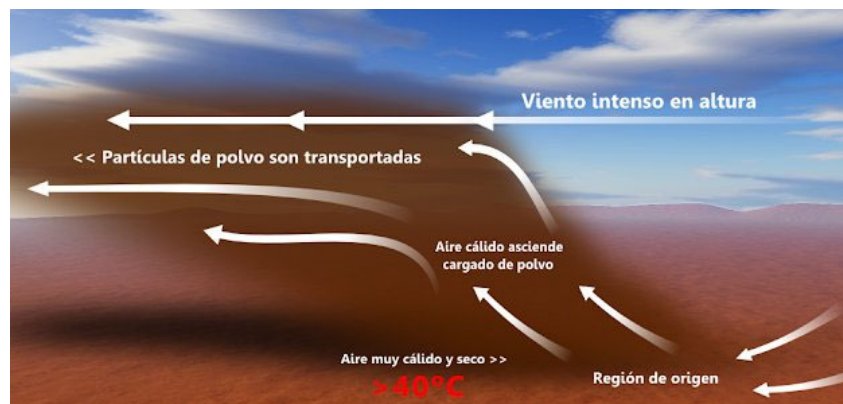
- El humo de los incendios forestales puede ser una gran fuente de aerosoles. Los incendios forestales inyectan directamente en el aire partículas de hollín (principalmente compuestos orgánicos y carbono elemental) y cenizas volantes. La quema de 1 hectárea (10^4 m^2) puede liberar varios millones de gramos de aerosoles.

- Se estima que cada año se liberan a la atmósfera de 200 a 450 Tg de aerosoles (que contienen de 90 a 180 Tg de carbono elemental) debido a la quema de biomasa.
- Las distribuciones de número (N) y volumen de aerosoles (V) de incendios forestales alcanzan un máximo de ~ 0.1 y $0.3 \mu\text{m}$ de diámetro, respectivamente.



Aerosoles

- **La transferencia de aerosoles** a la atmósfera desde la superficie de la Tierra es causada por los vientos y la turbulencia atmosférica. Para iniciar el movimiento de las partículas en la superficie de la Tierra se requieren velocidades de fricción superiores a ciertos valores umbrales que dependen del tamaño de la partícula y del tipo de superficie.
- Los valores umbral son mínimos ($\sim 0.2 \text{ ms}^{-1}$) para partículas de 50 a 200 μm de diámetro (las partículas más pequeñas se adhieren mejor a la superficie) y para suelos que contienen un 50 % de arcilla o suelos labrados.
- Para lograr una velocidad de fricción de 0.2 ms^{-1} se requiere una velocidad del viento a unos pocos metros sobre el nivel del suelo de varios metros por segundo. Para una velocidad de fricción (u_f) mucho mayor que el valor umbral, el flujo horizontal de partículas en el aire aumenta aproximadamente como u_f^3 y el flujo vertical de partículas aumenta aproximadamente como u_f^5 .



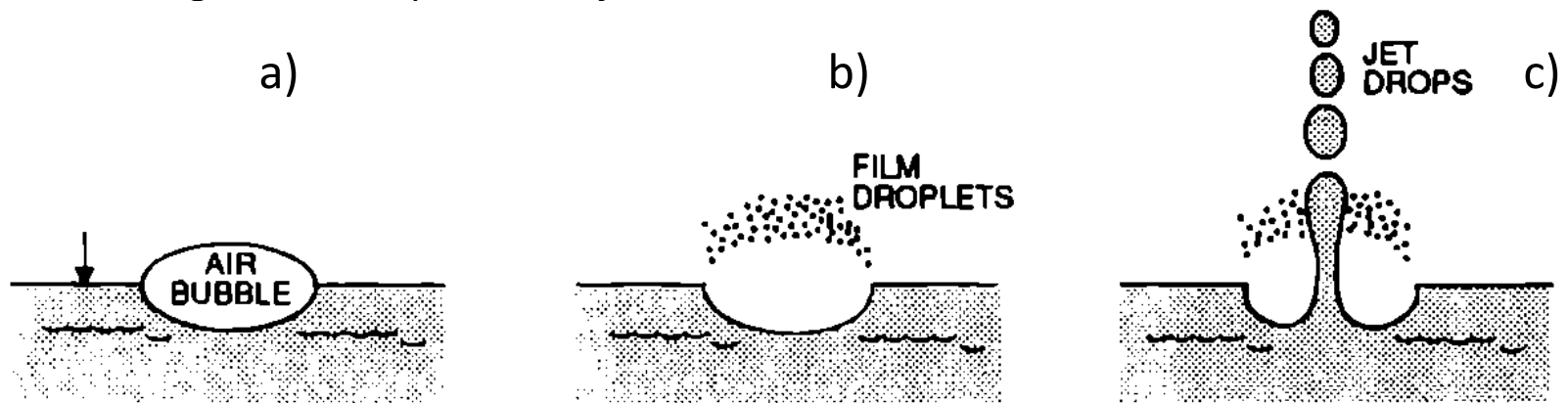
Aerosoles

- Una fuente importante de partículas de aerosol más pequeñas (de 10 a 100 μm de diámetro) es un proceso denominado saltación, en el que los granos de arena más grandes se transportan por el aire, vuelan unos pocos metros y luego aterrizan en el suelo creando una explosión de partículas de polvo. A escala global, los desiertos (que cubren alrededor de un tercio de la superficie terrestre) son la principal fuente de aerosoles atmosféricos de la superficie terrestre. Aportan $\sim 2,000 \text{ Tga}^{-1}$ de aerosoles minerales.
- Los volcanes inyectan gases y partículas a la atmósfera. Las partículas grandes tienen tiempos de residencia cortos, pero las partículas pequeñas pueden transportarse globalmente, particularmente si son lanzadas a grandes alturas. Las emisiones volcánicas juegan un papel importante en la química estratosférica.



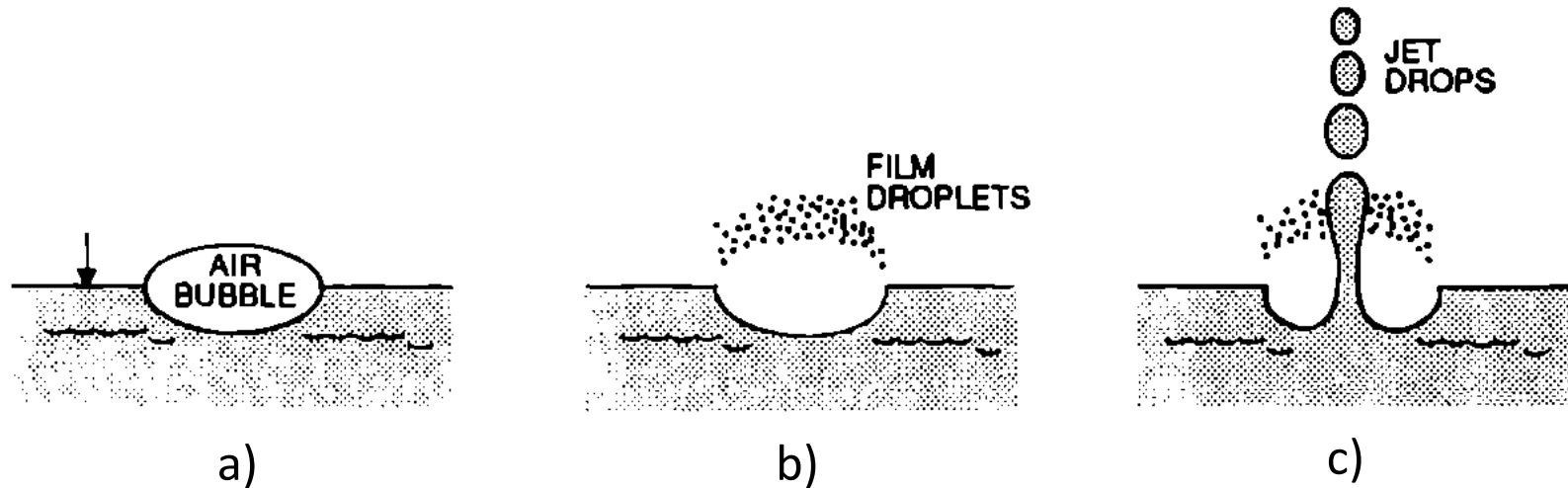
Aerosoles

- Los **océanos** son una de las fuentes más importantes de aerosoles atmosféricos ($\sim 1,000$ a $5,000 \text{ Tg a}^{-1}$, aunque incluye aerosoles gigantes que no se transportan muy lejos).
- El principal mecanismo para expulsar materiales oceánicos al aire es el estallido de burbujas. Los aerosoles gigantes compuestos de sal marina se originan a partir de gotas expulsadas al aire cuando estallan burbujas de aire en la superficie del océano.
- De 1 a 5 de esas gotas se desprenden de cada chorro que se forma cuando estalla una burbuja (figura c), y estas gotas de chorro se lanzan unos 15 cm hacia arriba en el aire.
- Algunas de estas gotas se evaporan posteriormente y dejan aerosoles de sal marina con diámetros $> 2 \mu\text{m}$. Se producen gotitas mucho más pequeñas cuando las partes superiores de las películas de burbujas de aire estallan en la superficie del océano; estas se llaman gotitas de película (Fig. b).
- Burbujas de 2 mm de diámetro expulsan entre 100 y 200 gotas de película en el aire. Después de la evaporación, las gotitas de la película dejan aerosoles de sal marina con diámetros inferiores a $\sim 0.3 \mu\text{m}$.



Aerosoles

- El tiempo entre (a) y (b) es ~ 2 ms. El tamaño de las gotas del chorro es $\sim 15\%$ del diámetro de la burbuja de aire; las gotitas de la película forman un arco de ~ 5 a $30\ \mu\text{m}$ de diámetro antes de la evaporación.



La velocidad promedio de producción de aerosoles de sal marina sobre los océanos se estima en $\sim 100\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Las sales higroscópicas (NaCl (85%), KCl , CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) representan el $\sim 3.5\%$ de la masa de agua de mar. Estos materiales son inyectados a la atmósfera por burbujas que estallan sobre los océanos. Además, los compuestos orgánicos y las bacterias de las capas superficiales del océano son transportados al aire al estallar las burbujas.

Aerosoles

- La **transferencia global de aerosoles a la atmósfera de origen antropogénico** es aproximadamente el 20% (en masa) de la de fuentes naturales.
- Las principales fuentes antropogénicas de aerosoles son el polvo de las carreteras, la erosión eólica de las tierras cultivadas, la quema de combustibles y los procesos industriales.
- Para aerosoles con diámetros $>5 \mu\text{m}$, las emisiones directas de fuentes antropogénicas dominan sobre los aerosoles que se forman en la atmósfera por conversión g-a-p de gases antropogénicos.
- Sin embargo, lo contrario es el caso de las aerosoles más pequeños, donde la conversión g-a-p es la fuente abrumadora de aerosoles de origen antropogénico.
- Esta es la razón por la que los núcleos de Aitken son mucho más numerosos en el aire contaminado urbano que en el aire continental o marino.



Aerosoles

- En 1997, las emisiones directas antropógenicas totales en todo el mundo de aerosoles de $<10\ \mu\text{m}$ de diámetro se estimaron en $\sim 350\ \text{Tg a}^{-1}$ (excluyendo SO_4^{2-} , el O_3 y los compuestos orgánicos).
- Alrededor del 35% de los aerosoles en la atmósfera procedían del sulfato en el aire producido por la oxidación de las emisiones de SO_2 .
- Las emisiones de aerosoles en todo el mundo estuvieron dominadas por la quema de combustibles fósiles (principalmente carbón) y la quema de biomasa.
- En 1997, se proyectó que estas emisiones se duplicarían para el año 2040, en gran parte debido a la quema de combustibles fósiles, con el mayor crecimiento en las emisiones de China e India.
- Durante el siglo XX, las emisiones antropogénicas de aerosoles fueron una pequeña fracción de las de fuentes naturales. Sin embargo, se proyecta que para 2040, las emisiones antropogénicas de aerosoles podrían ser comparables a las de fuentes naturales.
- Las formaciones *in situ* de aerosoles en la atmósfera por g a p, que involucran particularmente gases producidos por actividades humanas, es una fuente importante de núcleos de Aitken.



Aerosoles

Transformaciones de aerosoles.

a. Enriquecimiento

- Las composiciones de los aerosoles lanzados al aire son similares, pero no siempre iguales, a las de las superficies de las que se originan. Por ejemplo, los aerosoles en el aire marino a menudo contienen concentraciones mucho más altas de plomo y mercurio que el agua de mar. Este fenómeno se conoce como enriquecimiento. El factor de enriquecimiento $EF(X)$ de un elemento X en aerosoles se define por:

$$EF(X) = \frac{[X]_{aerosol}}{[Ref]_{aerosol}} \div \frac{[X]_{fuente}}{[Ref]_{fuente}} \quad (8)$$

Donde [Ref] es la concentración de un elemento de referencia apropiado (por ejemplo, Al si X deriva de la corteza terrestre y Na si X deriva del océano).

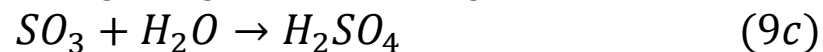
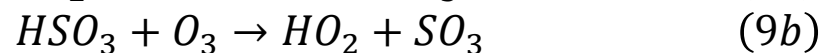
- Una posible explicación del enriquecimiento es que las capas superficiales de la tierra o el océano, de donde derivan principalmente los aerosoles, pueden tener composiciones químicas diferentes de las sustancias subyacentes.
- La vaporización diferencial de especies químicas, tanto de la superficie de la Tierra como de los aerosoles suspendidos, también puede causar enriquecimiento.

Aerosoles

Transformaciones de aerosoles.

b. Conversión Gas a Partícula (g a p)

- Los gases en la atmósfera pueden condensarse en aerosoles existentes, aumentando así la masa (pero no el número) de aerosoles.
- El primer camino es cuando el área superficial de los aerosoles existentes es alta y la sobresaturación de los gases es baja. Si se forman nuevos aerosoles, generalmente se encuentran en el rango de tamaño del núcleo de Aitken.
- Las cantidades de aerosoles producidos por la conversión g a p superan las de las emisiones directas en el caso de los aerosoles de origen antropogénico y son comparables a las emisiones directas en el caso de los aerosoles de origen natural.
- Tres especies químicas principales están involucradas en la conversión de g a p: azufre, nitrógeno y materiales orgánicos y carbonosos. Varios gases de azufre (por ejemplo, H_2S , CS_2 , COS , DMS) se pueden oxidar a SO_2 . El SO_2 luego se oxida a sulfato (SO_4^{2-}), siendo las rutas dominantes de la fase gaseosa:



Aerosoles

Transformaciones de aerosoles.

b. Conversión Gas a Partícula (g to p)

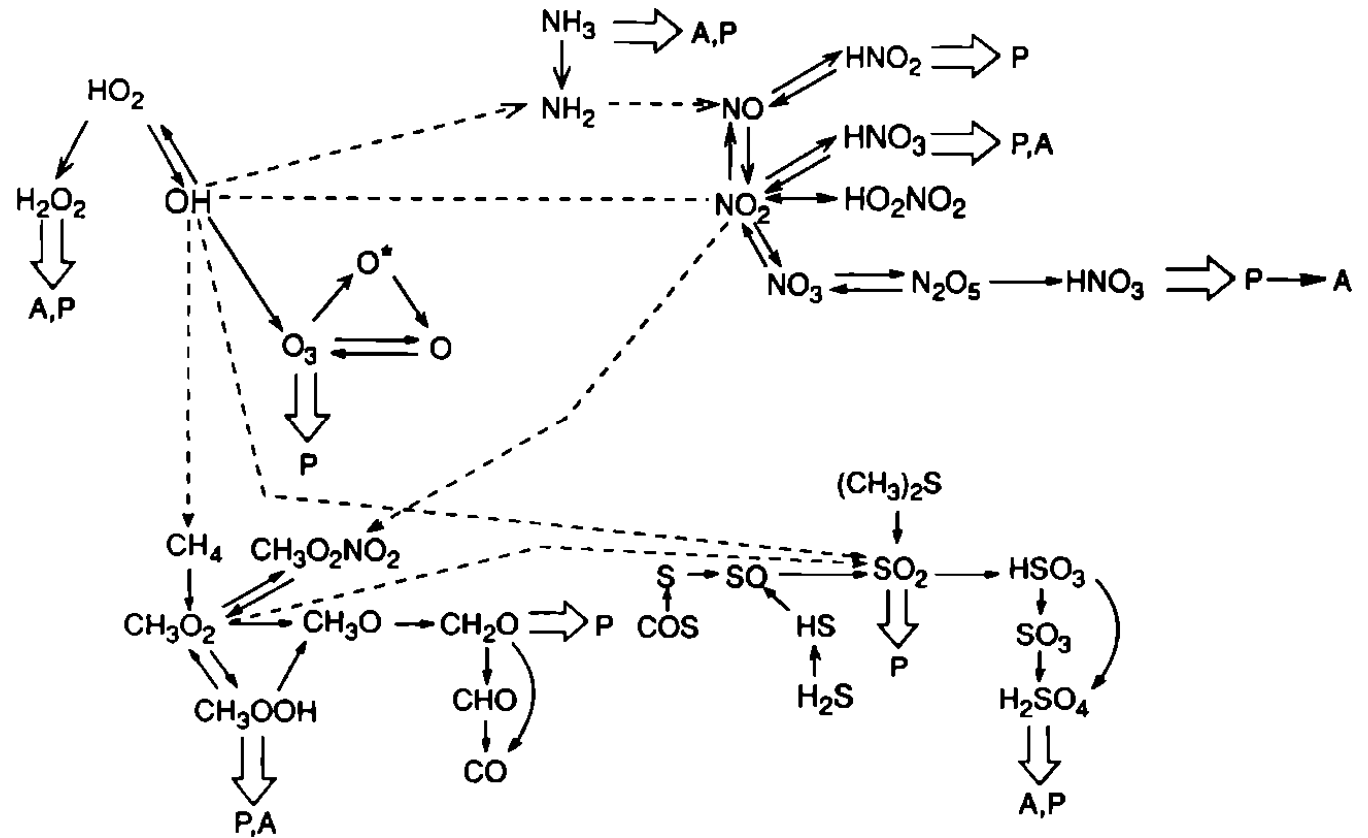


Diagrama esquemático de algunas de las vías principales para que los gases traza se conviertan en aerosoles (A) en la troposfera. Las principales reacciones que involucran constituyentes en fase gaseosa se indican con líneas continuas. Las interacciones entre las familias químicas se indican mediante líneas discontinuas. También se muestran las vías que conducen la incorporación a la precipitación (P). [Adaptado de R. P. Turco et al. en Química Atmosférica Heterogénea, ed. D. R. Schryer, Unión Geofísica Americana, pág. 234 (1982). Copyright © 1982 de American Geophysical Unión.]

Aerosoles

Transformaciones de aerosoles.

b. Conversión Gas a Partícula (g a p)

- A escala global, las reacciones heterogéneas de SO_2 en el agua de las nubes dominan la conversión de SO_2 a SO_4^{2-} .
- Sobre los océanos, la principal fuente de sulfatos se deriva de DMS.
- Los sulfatos también se producen (en el rango de tamaño del núcleo de Aitken) en la vecindad de las nubes, por la combinación de moléculas de agua y moléculas de ácido sulfúrico.
- Los sulfatos son un componente importante de los aerosoles en el modo de acumulación.
- Los sulfatos también juegan un papel en la visibilidad atmosférica (particularmente en el aire contaminado), como núcleos sobre los cuales se forman las gotas de las nubes, en la estratosfera, y contribuyen a la modificación antropogénica del clima.
- El ácido nítrico se puede formar a partir de N_2O_5 en el agua de la nube; por lo tanto, la evaporación del agua de las nubes es una fuente de partículas de nitrato.
- Los aerosoles orgánicos y carbonosos se producen por la conversión g a p de los gases liberados de la biosfera y de los compuestos volátiles del petróleo crudo que se filtran a la superficie de la Tierra. Las partículas carbonosas emitidas directamente a la atmósfera proceden principalmente de los incendios de biomasa.

Aerosoles

Transformaciones de aerosoles.

c. Coagulación

- Las partículas de aerosol con un diámetro $<1 \mu\text{m}$ están en constante movimiento aleatorio debido al bombardeo de moléculas de gas (es decir, movimiento browniano). Este movimiento hace que las partículas de aerosol choquen. Si se supone que cada colisión resulta en adherencia y que los aerosoles están monodispersos (es decir, todos del mismo tamaño), la velocidad de disminución en la concentración de los aerosoles por unidad de volumen, N , está dada por:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4 k_B T}{3 \mu} \left(1 + \frac{2A\lambda}{D} \right) N^2 \quad (10)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$), T la temperatura en K, μ la viscosidad dinámica del aire ($1.82 \times 10^{-5} \text{Nsm}^{-2}$ a 20°C), λ la trayectoria libre promedio de las moléculas gaseosas ($6.53 \times 10^{-8} \text{m}$ a 20°C y 1 atm), D el diámetro de las partículas, y A (llamado el factor de corrección Stokes-Cunningham) esta dado por:

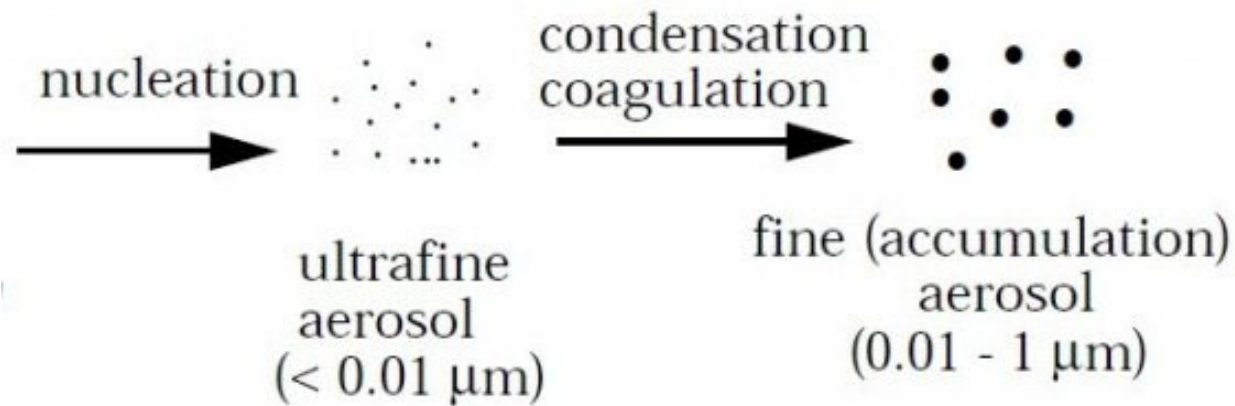
$$A \cong 1.257 + 0.4 \exp \frac{-0.55D}{\lambda} \quad (11)$$

Aerosoles

Transformaciones de aerosoles.

c. Coagulación

- La coagulación cambia los aerosoles de las categorías de tamaño más pequeño a las de mayor tamaño, donde su eliminación de la atmósfera por sedimentación se vuelve más importante.
- Para los aerosoles polidispersos (es decir, partículas de diferentes tamaños), las diferentes velocidades de sedimentación también pueden producir colisiones, ya que las partículas que caen más rápido chocan con las partículas que se mueven más lentamente.



Aerosoles

Composición química de los aerosoles

- Los aerosoles atmosféricos se pueden dividir en (a) sales inorgánicas solubles en agua, (b) minerales de la corteza terrestre que son insolubles en agua o solventes orgánicos, y (c) orgánicos, algunos de los cuales son solubles en agua y otros insolubles. Las contribuciones porcentuales de estas tres clases de aerosoles para el aire urbano y rural en Alemania se enumeran en la Tabla.

Table 6.1. *Classification by solubility of continental aerosols in Europe^a*

Component	Mass fraction (%)	
	Urban	Rural
Water-soluble inorganic salts	30	43
Insoluble minerals from crust	35	25
Water-soluble organics	28	25
Water-insoluble organics	5	6

^a Adapted from P. Winkler, *Meteorol. Rundsch.*, **27**, 129, 1974.

Aerosoles

Composición química de los aerosoles

Aerosoles Inorgánicos

- A excepción de los aerosoles marinos, cuyas concentraciones en masa están dominadas por el cloruro de sodio, el sulfato es uno de los principales contribuyentes a la concentración en masa de los aerosoles atmosféricos.
- Las fracciones de masa de SO_4^{2-} van desde ~22% a 45% para aerosoles continentales hasta ~75% para aerosoles en el Ártico y la Antártida. Dado que el contenido de sulfato de la corteza terrestre es demasiado bajo para explicar el gran porcentaje de sulfato en los aerosoles, la mayor parte debe derivar de la conversión de g a p de SO_2 .
- El sulfato está contenido principalmente en aerosoles de diámetro submicrométrico, con un pico en el modo de acumulación (cerca de $D = 0.6 \mu\text{m}$).
- El amonio (NH_4^+) es el principal catión asociado con el SO_4^{2-} en los aerosoles continentales; es producido por amoníaco gaseoso que neutraliza el ácido sulfúrico para producir sulfato de amonio:

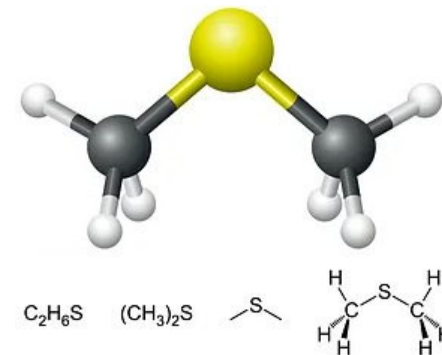


Aerosoles

Composición química de los aerosoles

Aerosoles Inorgánicos

- El nitrato (NO_3^-) también es común en los aerosoles continentales, donde se extiende sobre el rango de diámetro de ~ 0.2 a $20 \mu m$ con un pico de concentración de masa en el rango de aerosoles gruesos.
- Deriva, en parte, de la condensación de $HNO_{3(g)}$ en partículas de aerosoles minerales más grandes y alcalinas.
- En el aire marino, los principales contribuyentes a la concentración de masa de aerosoles son Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ y Ca^{2+} .
- Aparte del SO_4^{2-} , estos compuestos se encuentran principalmente en el modo de aerosoles gruesos porque se originan a partir de la sal marina derivada de la explosión de burbujas.
- Las concentraciones de masa de sulfato alcanzan su punto máximo tanto en el rango de aerosoles gruesos como en el de acumulación; el último se debe a la conversión de g a p de SO_2 que se deriva principalmente de gases biogénicos (p. ej., sulfuro de dimetilo (DMS)).

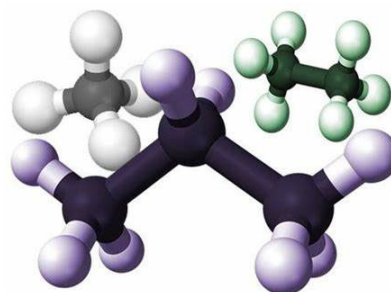
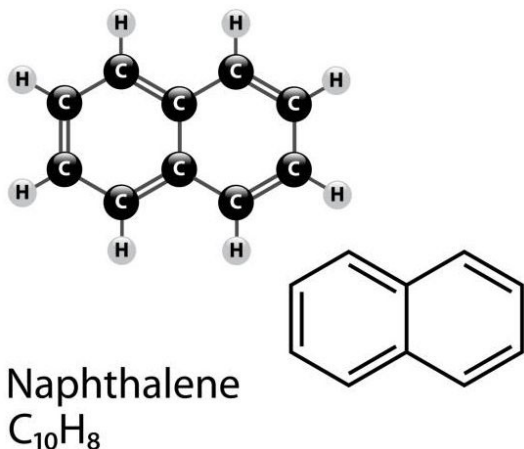


Aerosoles

Composición química de los aerosoles

Aerosoles Orgánicos

- Los compuestos orgánicos forman una fracción apreciable de la masa de aerosoles atmosféricos.
- Los aerosoles orgánicos más abundantes en zona urbanas son alcanos de alto peso molecular ($C_x H_{2x+2}$), $\sim 1,000$ a $4,000 \text{ ngm}^{-3}$, y alquenos ($C_x H_{2x}$), $\sim 2,000 \text{ ngm}^{-3}$.
- Muchos aerosoles en smog urbano son subproductos de reacciones fotoquímicas que involucran hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, los cuales surgen de la combustión.
- Hidrocarburos poliaromáticos (PAH), tales como naftalenos, son de particular cuidado pues son cancerígenos.
- Recientes estudios en el aire de la costa Este de los Estados Unidos muestran que materiales con carbono, cuentan, en promedio, cerca del 50% del total de masa de aerosoles secos.

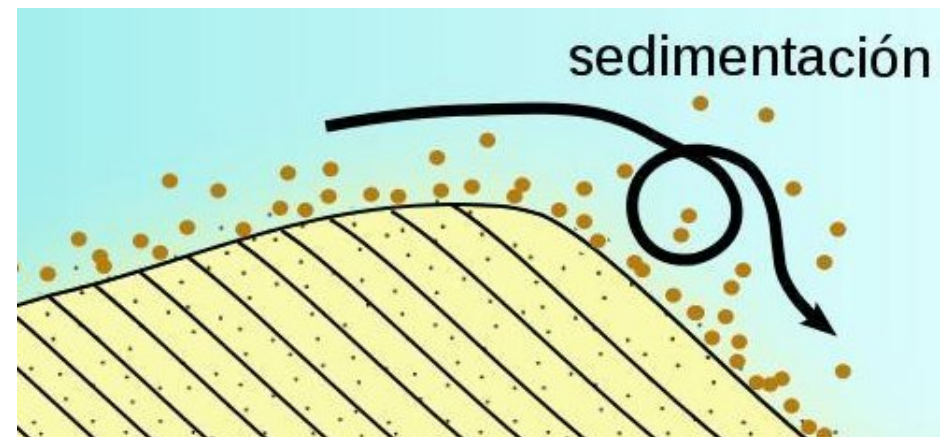


Eteno	$H_2C=CH_2$
Propeno	$H_2C=CHCH_3$
1-Buteno	$H_2C=CHCH_2CH_3$
2-Buteno	$H_3CHC=CHCH_3$

Aerosoles

Remoción de aerosoles

- Los aerosoles pueden ser removidos de la atmosfera por procesos secos o húmedos.
- **Procesos húmedos** involucran las nubes y precipitación. El aire limpio y con buena visibilidad que frecuentemente se obtiene seguida de una precipitación que depura los aerosoles de manera efectiva.
- **Procesos secos** incluyen coagulación de aerosoles, sedimentación e impacto sobre superficies (por ejemplo la vegetación).



Aerosoles

Remoción de aerosoles

- **Sedimentación** se refiere al asentamiento de aerosoles debido a la atracción gravitacional de la Tierra. Para aerosoles en la forma de esferas con diámetro D y si D es mas grande que la trayectoria libre media (λ) de las moléculas de gas en el aire ($\lambda \cong 0.07 \mu\text{m}$ a 20°C y 1 atm), la **velocidad de asentamiento o deposición terminal** v_s de una partícula en el aire esta dada por la ecuación de Stokes:

$$v_s = \frac{D^2 g}{18\mu} (\rho_p - \rho) \quad (13)$$

Donde g es la aceleración debida a la gravedad, μ la viscosidad dinámica del aire, ρ_p la densidad de la partícula, y ρ la densidad del aire. Desde que $\rho_p \gg \rho$:

$$v_s = \frac{D^2 g \rho_p}{18\mu} \quad (14)$$

Aerosoles

Remoción de aerosoles

- Sustituyendo los valores numéricos en la ecuación (14) muestra que la sedimentación es importante solo para aerosoles con diámetros mayores a los pocos micrómetros (Figura).
- Se estima que ~10% a 20% de la masa de aerosoles son removidos de la atmosfera por sedimentación.

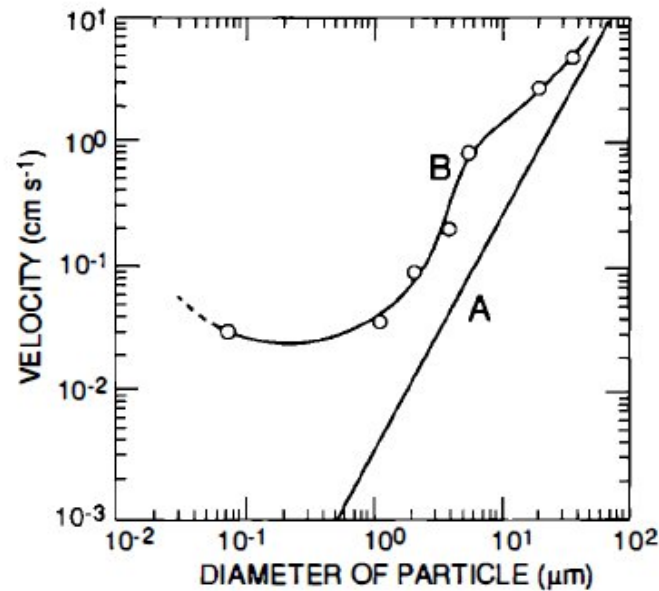
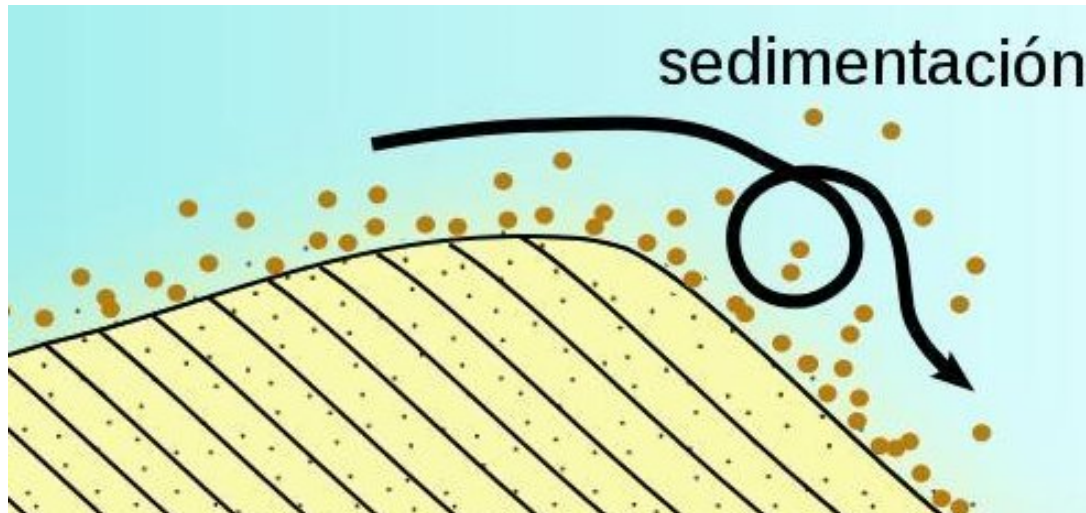


Figure 6.9. Aerosol terminal settling velocity (curve A) and deposition velocity onto a flat surface covered by grass (curve B). [Adapted from G. Hidy in *Chemistry of the Lower Atmosphere*, Ed. S. I. Rasool, Plenum Press, p. 155 (1973).]

Aerosoles

Remoción de aerosoles

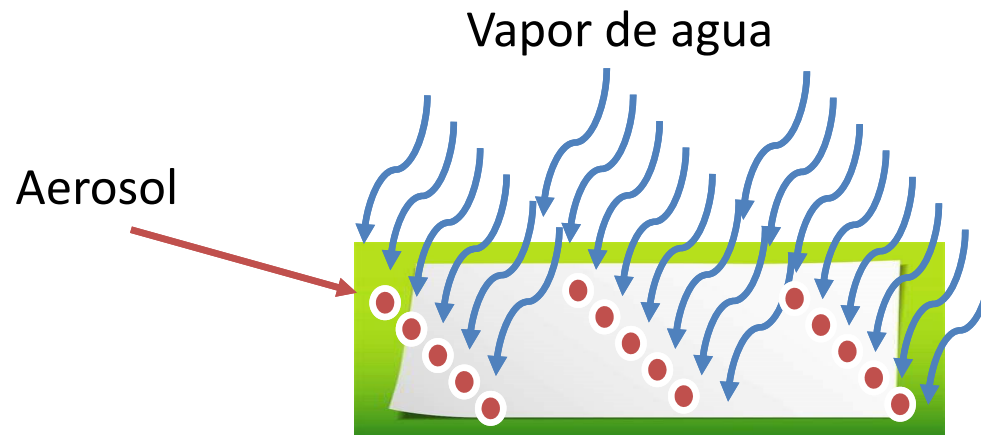
- Los aerosoles pequeños, para los cuales la sedimentación a grandes distancias es ineficaz, pueden impactar sobre obstáculos (p. ej., automóviles recién lavados, vegetación, etc.) si los vientos los acercan a una superficie o por movimientos de aire turbulento.
- Sin embargo, para hacer contacto real con la superficie, los aerosoles deben transportarse a través de una fina capa de aire estancada que bordea la superficie. Esto se puede lograr por sedimentación (eficaz en distancias cortas incluso para partículas pequeñas), por el movimiento vertical de las partículas o por difusión. La **difusión** puede ser aleatoria (**Browniana**) o dirigida (**Forética**).



Aerosoles

Remoción de aerosoles

- La difusión **Forética** surge de flujos ordenados de moléculas superpuestos a movimientos moleculares desordenados.
- Los dos tipos de difusión **Forética** que son importantes en la atmósfera:
 - La **difusioforesis**, que se produce por el flujo de moléculas de agua en la fase de vapor durante la condensación o la evaporación.
 - La **termoforesis**, que se produce por flujos de calor durante la condensación o la evaporación.
- Por ejemplo, cuando el vapor de agua se condensa sobre una superficie (p. ej., una hoja), la **difusioforesis** tiende a impulsar los aerosoles en la dirección del flujo de vapor (es decir, hacia la superficie).



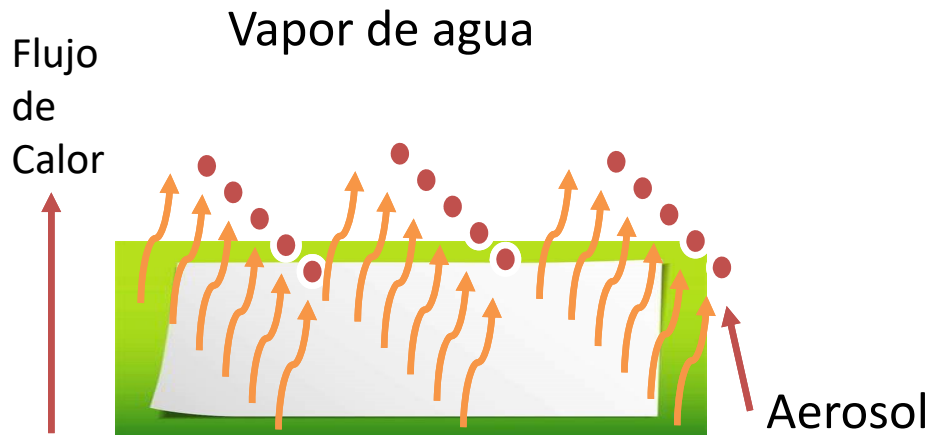
Condensación

Aerosoles

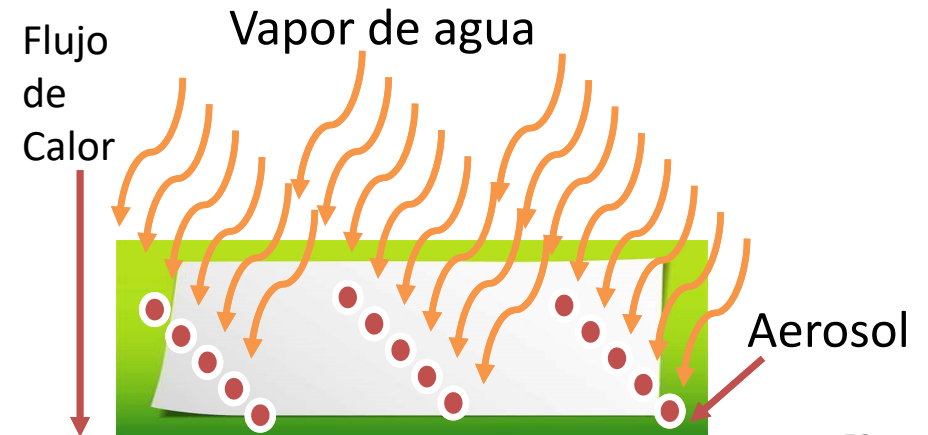
Remoción de aerosoles

- Por otro lado, la condensación libera calor que eleva la temperatura de la superficie por encima de la temperatura del aire ambiente. Por lo tanto, las fuerzas **termoforéticas** tienden a impulsar los aerosoles a favor del gradiente de temperatura (es decir, alejándolos de una superficie donde se produce la condensación).
- Lo contrario es válido para una superficie de la que se evapora el agua.

Condensación



Evaporación



Aerosoles

Remoción de aerosoles

- Las magnitudes de las fuerzas **difusioforéticas** y **termoforéticas** dependen del tamaño de los aerosoles. Como en el caso de los gases, podemos definir la velocidad de deposición de los aerosoles sobre una superficie por:

$$Velocidad\ de\ deposición = \frac{\textit{flujo de aerosoles de la superficie}}{\textit{concentración de masa de aerosoles cerca de la superficie}} \quad (15)$$

- Dado que las unidades de flujo son masa por unidad de superficie por unidad de tiempo ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$), y las unidades de concentración de masa son masa por unidad de volumen (kg m^{-3}), el lado derecho de la ecuación (15), tiene unidades de velocidad (ms^{-1}).

Aerosoles

Remoción de aerosoles

- La curva B de la figura muestra las mediciones de la velocidad de deposición de los aerosoles en una superficie plana cubierta de pasto.
- Puede verse que en este caso la velocidad de deposición es siempre mayor que la velocidad de asentamiento terminal (curva A) y que la diferencia aumenta con la disminución del tamaño del aerosol.
- El aumento en la velocidad de deposición con la disminución del tamaño del aerosol por debajo de $D=0.3 \mu\text{m}$ se debe al movimiento browniano.

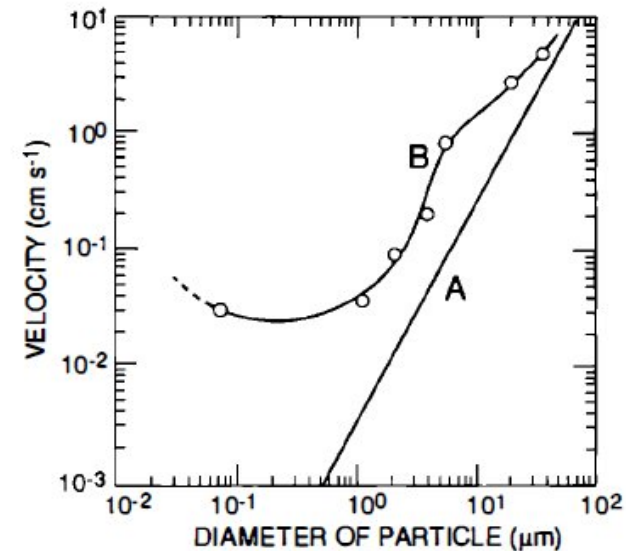
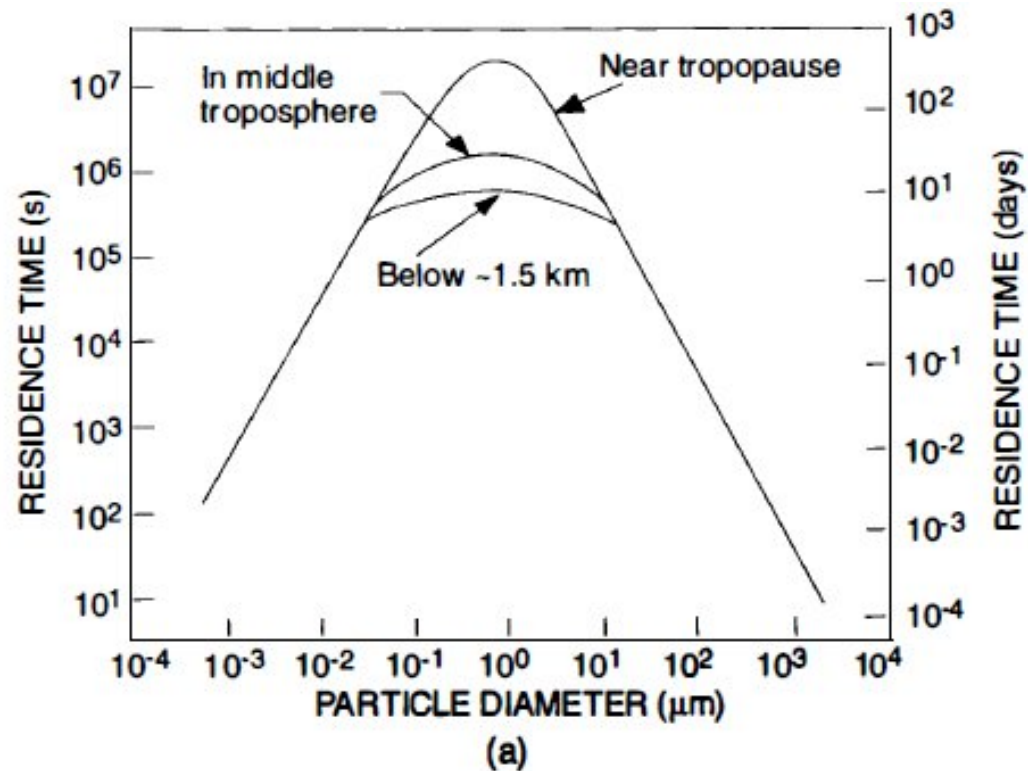


Figure 6.9. Aerosol terminal settling velocity (curve A) and deposition velocity onto a flat surface covered by grass (curve B). [Adapted from G. Hidy in *Chemistry of the Lower Atmosphere*, Ed. S. I. Rasool, Plenum Press, p. 155 (1973).]

Aerosoles

Tiempo de residencia de aerosoles

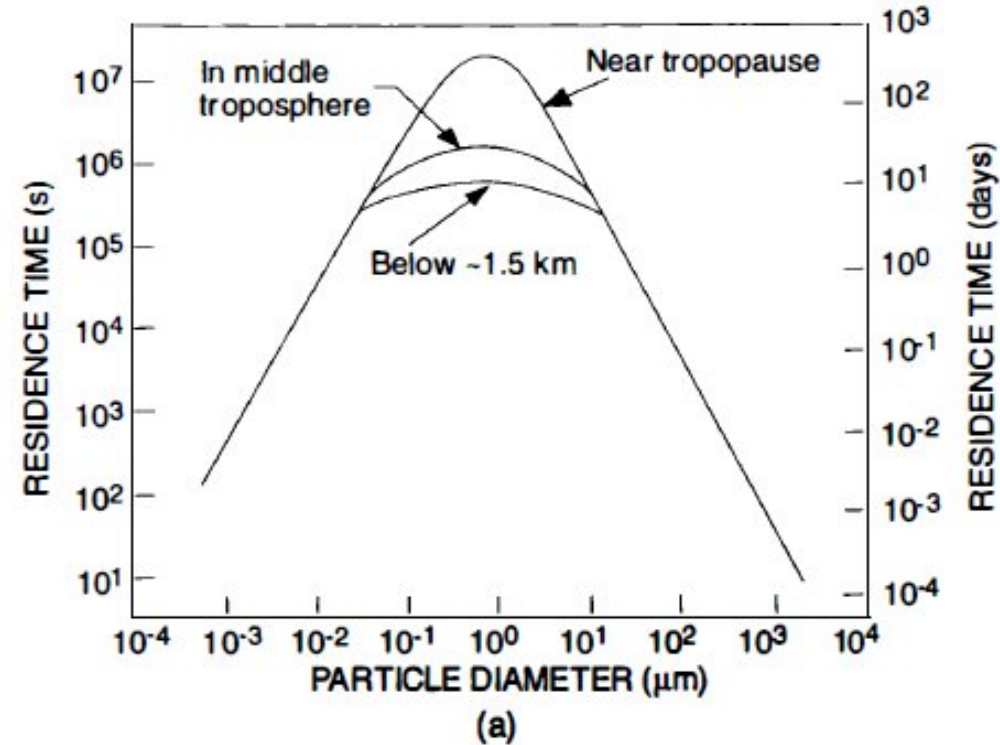
- El tiempo de residencia de un material en la atmósfera depende de sus fuentes y remoción.
- En la Figura siguiente se muestran estimaciones de los tiempos de residencia de los aerosoles en la atmósfera en función de su tamaño.
- Se puede observar que los aerosoles con diámetro $< 0.01 \mu\text{m}$ tienen tiempos de residencia ≤ 1 día; los principales mecanismos de eliminación de aerosoles de este tamaño son la difusión forética a partículas de nubes y la coagulación browniana.
- Los aerosoles de $\geq 20 \mu\text{m}$ de diámetro también tienen tiempos de residencia de ≤ 1 día, pero se eliminan por sedimentación, impacto en superficies y precipitación.



Aerosoles

Tiempo de residencia de aerosoles

- Por otro lado, los aerosoles grandes, con diámetros entre ~ 0.2 y $2 \mu\text{m}$, tienen fuentes fuertes (coagulación de núcleos de Aitken y partículas por la evaporación de las gotitas de las nubes) pero remociones débiles.
- En consecuencia, los aerosoles grandes tienen tiempos de residencia relativamente largos, alcanzando varios cientos de días en la troposfera superior, pero la precipitación y el impacto reducen estos tiempos de residencia a unas pocas decenas de días en la troposfera media e inferior.
- Es por esta razón que el llamado modo de acumulación en las gráficas de área de superficie y volumen de aerosoles ocurre en la vecindad del rango de tamaño de los aerosoles grandes.

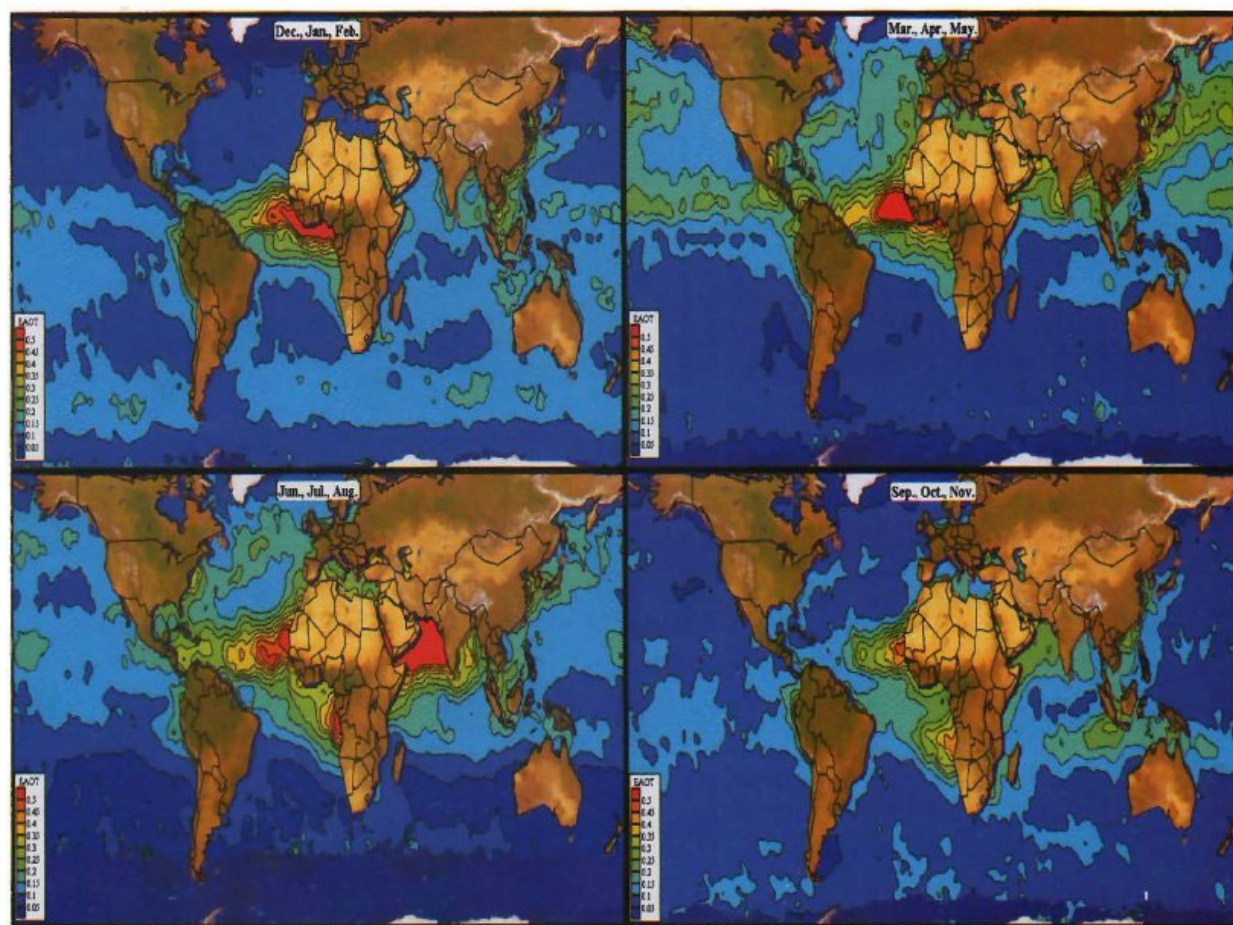


- Los tiempos de residencia de aerosoles en la troposfera media y baja son generalmente menores que el vapor de agua (~ 10 días).

Aerosoles

Distribución gráfica de aerosoles

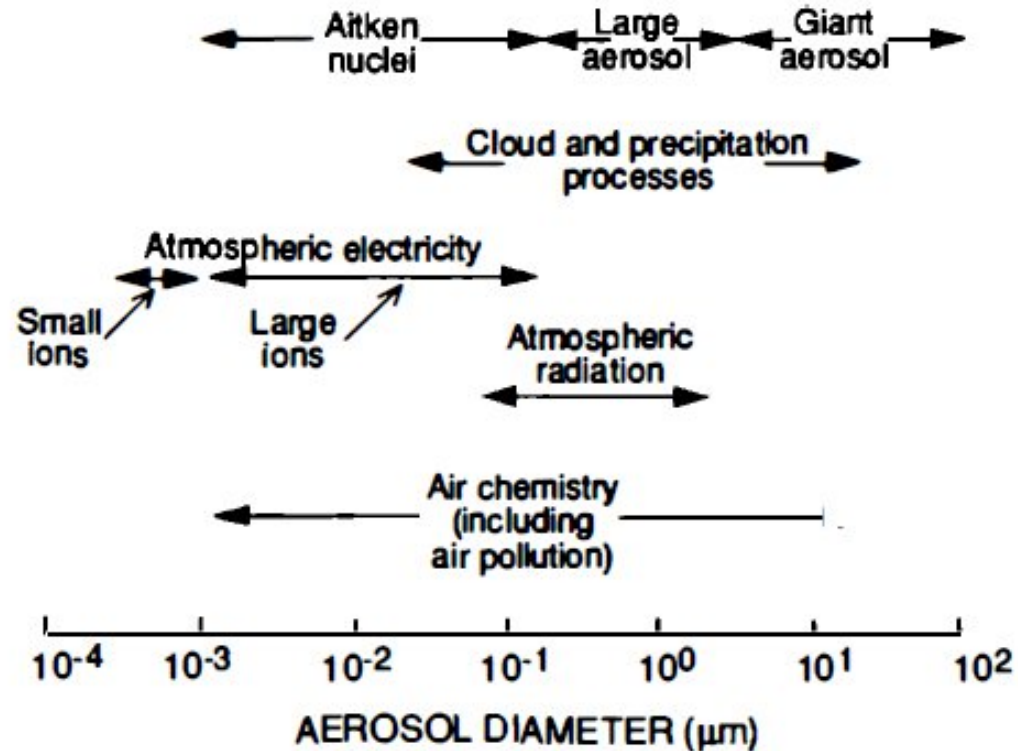
- Actualmente no hay suficientes mediciones en todo el mundo para proporcionar información cuantitativa detallada sobre la distribución mundial de aerosoles.
- Sin embargo, el grosor óptico de los aerosoles, que proporciona una medida del efecto de los aerosoles sobre la disminución de la cantidad de radiación solar que llega a la superficie de la Tierra, puede medirse sobre los océanos (pero no sobre la tierra) desde satélites.
- Los valores promedio del espesor óptico del aerosol, obtenidos de esta manera, para las cuatro estaciones se muestran en la Figura.



Aerosoles

Efectos atmosféricos de aerosoles

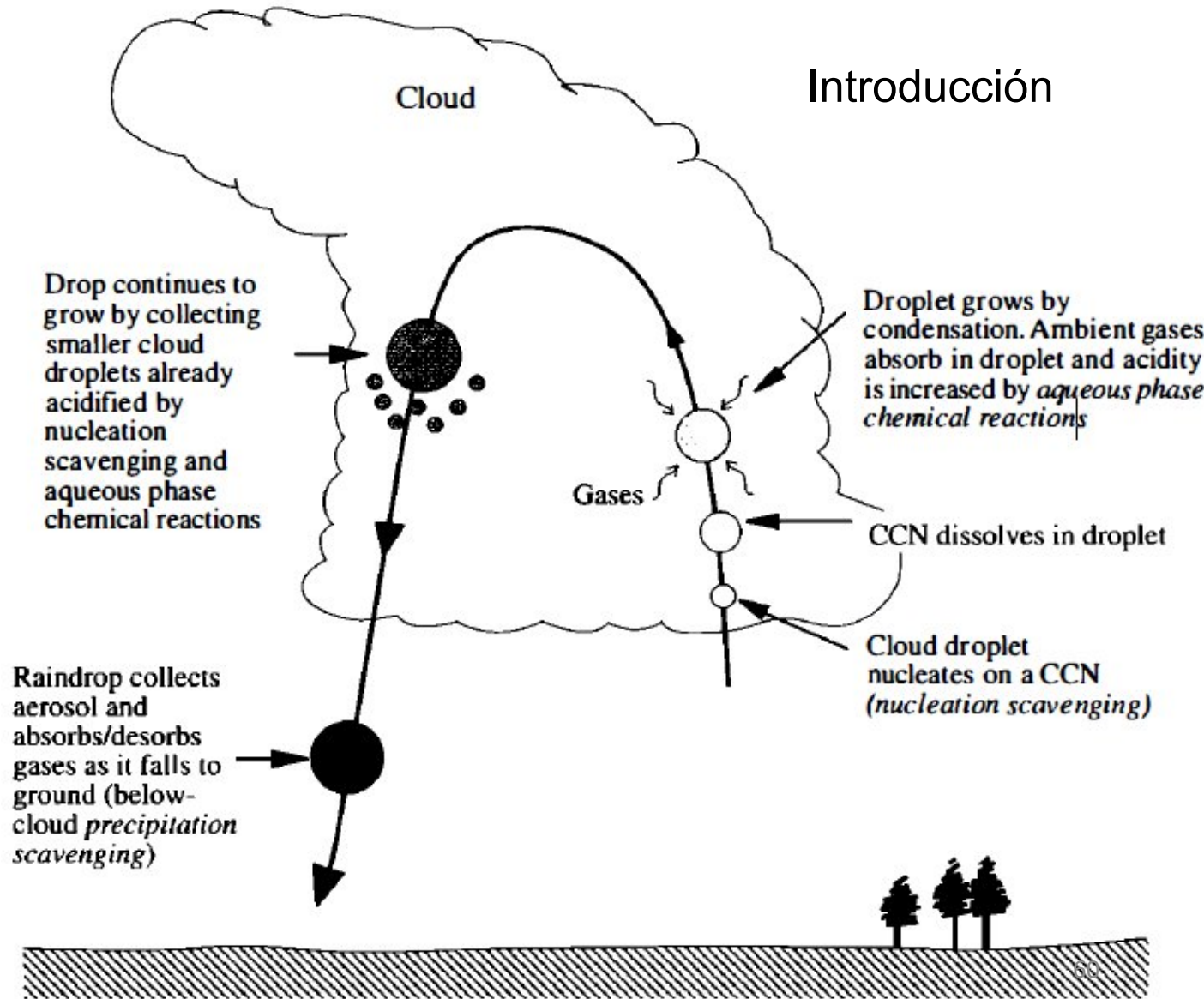
- Se muestran los rangos de tamaño aproximado de aerosoles de la atmósfera eléctrica, el aire químico, radiación atmosférica y procesos de nubes y precipitación.
- Se observa que los aerosoles juegan un papel importante en la química de la troposfera natural y en la transferencia radiativa en la atmósfera.
- También juegan un papel crucial en la química de las nubes y las precipitaciones, la contaminación del aire y la química estratosférica.



Lluvia ácida

- Consideremos cómo las nubes eliminan aerosoles y gases del aire, algunas de las reacciones químicas que pueden ocurrir dentro de las gotas de las nubes y cómo estos procesos modifican la composición química del agua de la nube y la precipitación.
- Y los efectos del proceso de nubes sobre la modificación de los aerosoles atmosféricos.

CCN: núcleo de condensación de la nube.



Lluvia ácida

Introducción

- Cuando el aire se sobresatura ligeramente con agua (unas pocas décimas del 1 %), el vapor de agua comienza a condensarse en algunas de las partículas del aire para formar una nube de pequeñas gotas de agua. Este proceso, mediante el cual una parte del aerosol atmosférico (llamado **núcleo de condensación de la nube, o CCN**, por sus siglas en inglés) nuclea la formación de gotitas de la nube y, por lo tanto, se incorpora al agua de la nube como componentes solubles e insolubles, se denomina **eliminación de nucleación**.
- Las partículas que entran en una nube pero que no sirven como CCN y, por lo tanto, residen en el aire entre las gotas de la nube, se denominan **aerosol intersticial de nube (CIA)**.
- Los CIA disminuyen muy lentamente en número debido a su coagulación con gotas de nube.



Lluvia ácida

Introducción

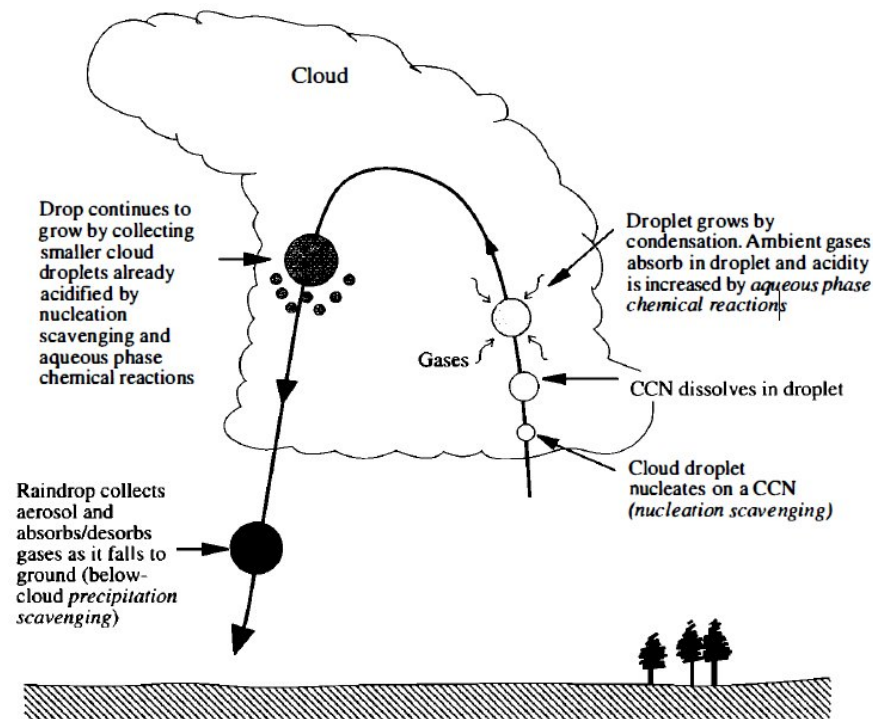
- A medida que las gotas de las nubes se transportan dentro de una nube, crecen hasta decenas de micrómetros de radio por la condensación del agua en el aire sobresaturado de agua.
- Al mismo tiempo, varios gases traza en el aire, particularmente aquellos con alta solubilidad, se disuelven en las gotas de la nube.
- Entonces, las **reacciones químicas en fase acuosa** pueden ocurrir en las gotitas a velocidades mucho más rápidas que en la fase gaseosa.
- Si las gotas de las nubes alcanzan radios superiores a unos $20\ \mu\text{m}$, pueden comenzar a crecer rápidamente al chocar y fusionarse con gotas más pequeñas. Este proceso de **colisión-coalescencia** puede conducir a la formación de gotas de lluvia.
- Las gotas de lluvia tienen composiciones químicas que están determinadas por las composiciones de las gotas de las que se forman.



Lluvia ácida

Introducción

- Cuando una gota de lluvia cae a través y debajo de una nube, recogerá parte del aerosol que se encuentra en su camino y puede absorber y desorber varios gases.
- Estos procesos se denominan eliminación por precipitaciones.
- Entonces los procesos son: eliminación de nucleación, disolución de gases, reacciones químicas en fase acuosa, y eliminación por precipitación. Que en conjunto determinan las composiciones químicas de la nube y gotas de lluvia.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- La atmósfera contiene muchas partículas que varían en tamaño desde submicrómetros hasta decenas de micrómetros. Las partículas humectables de tamaño suficiente pueden servir como núcleos de condensación de la nube (CCN). Esto se puede ver en la **ecuación de Kelvin (1)**, que da la *presión de vapor de equilibrio sobre una superficie de una gota de agua* de radio r como:

$$e = e_s \exp\left(\frac{2\sigma}{nk_B T r}\right) \quad (1)$$

Donde e_s es la *presión de vapor de saturación sobre una superficie plana de agua pura*, σ la interfase o energía de superficie del agua (definida como el trabajo requerido para crear una unidad de área de interfase entre el agua y el aire), n el número de moléculas por unidad de volumen de agua, k_B constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$), y T la temperatura en Kelvin.

La sobresaturación (SS, un porcentaje) correspondiente a e esta definido como:

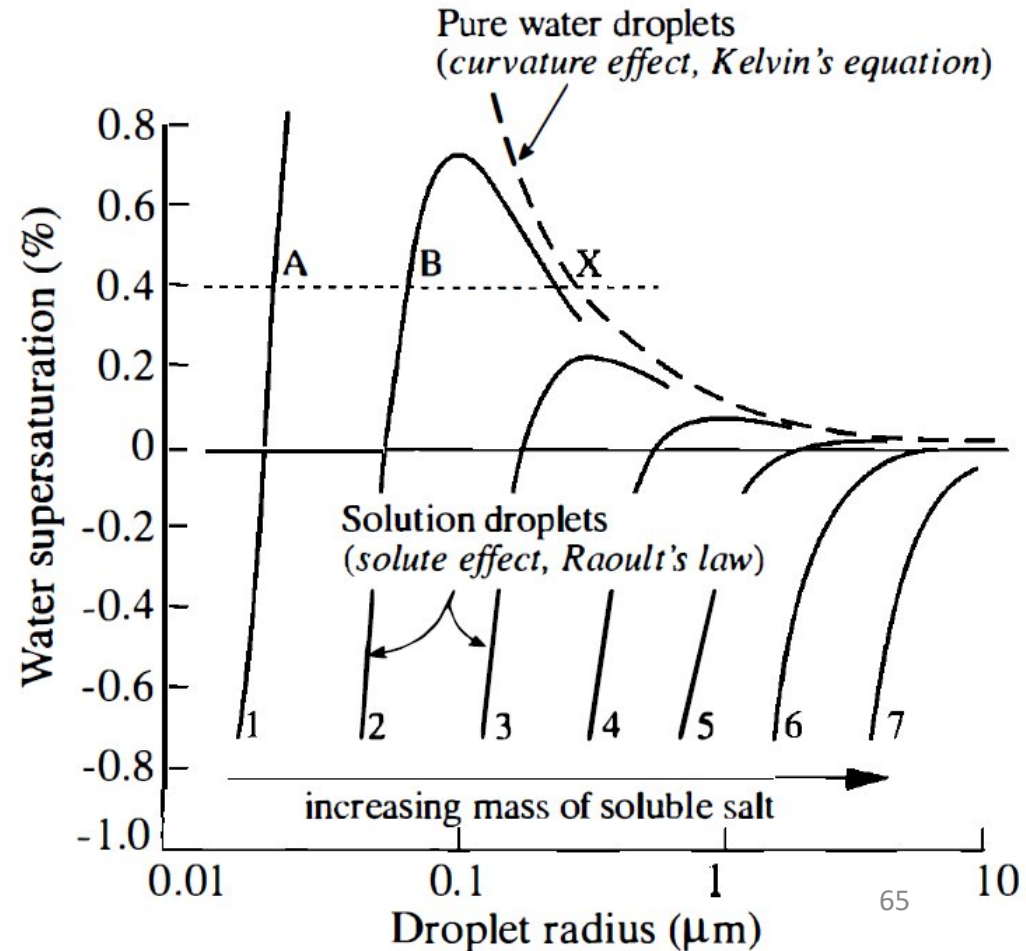
$$SS = [(e/e_s) - 1] * 100 \quad (2)$$

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

$$SS = [(e/e_s) - 1] * 100 \quad (2)$$

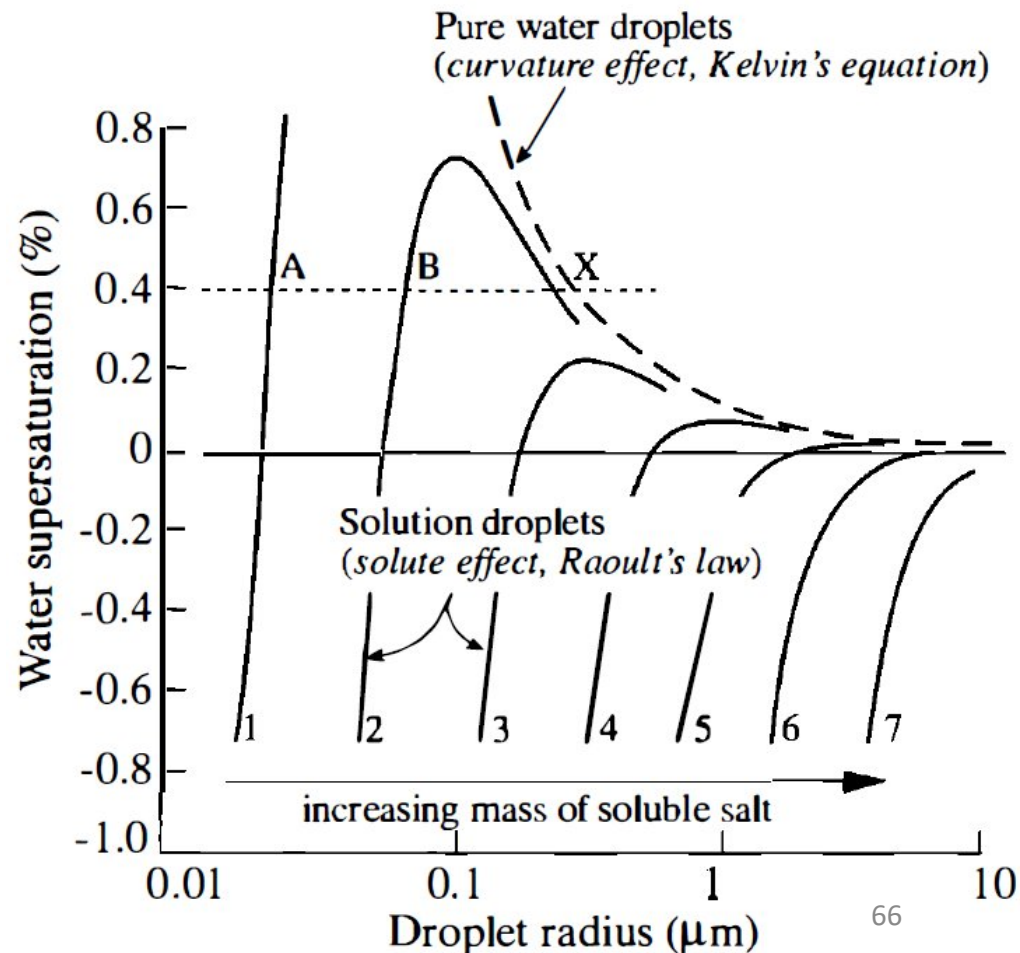
- SS se muestra como la curva discontinua en la Figura, donde se puede ver que mientras más pequeña es la gota más grande es la sobresaturación de agua justo por encima de su superficie.
- Para que una gota crezca, la sobresaturación en el aire ambiente tendría que ser al menos tan grande como la que está justo encima de su superficie.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

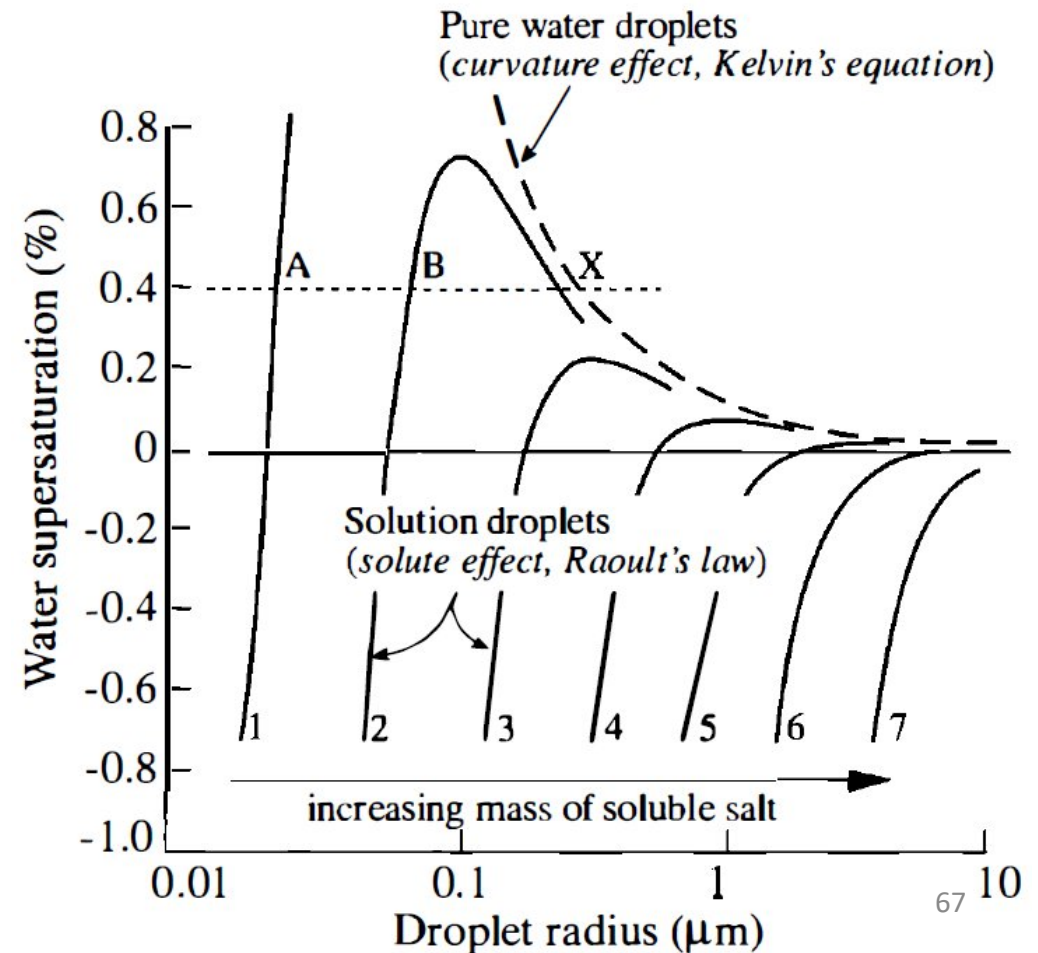
- Si un número suficiente de moléculas de agua se condensa en una partícula completamente humectable pero insoluble en agua, digamos, de $0.5 \mu\text{m}$ de radio, para formar una película delgada de agua sobre la superficie de la partícula, la sobresaturación justo por encima de la superficie del agua estará dada por la ecuación de Kelvin, digamos alrededor del 0.4% (punto X en la Fig.).
- Por lo tanto, si la sobresaturación del aire ambiente es superior al 0.4 %, el agua seguirá condensándose sobre la partícula y se formará una nube de gotitas de varios micrómetros de tamaño.
- En la curva discontinua de la figura se puede ver que cuanto mayor sea el tamaño de la partícula original, menor será la sobresaturación del aire ambiental necesaria para que se forme una gota sobre la partícula.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- La curva discontinua muestra el equilibrio de sobresaturación (con respecto a una superficie plana de agua) sobre gotas de agua pura, y las curvas continuas sobre gotas que contienen sales disueltas
- Las Curvas 1-7 representan cantidades cada vez mayores de sales disueltas en la gota, se llaman **curvas Köhler**.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- Una situación diferente ocurre si la partícula sobre la que se condensa el agua es parcialmente soluble en agua, de modo que parte se disuelve para formar una pequeña gota de solución.
- La presión de vapor de equilibrio sobre una gota de solución es menor que sobre una gota de agua pura del mismo tamaño por la siguiente razón.

La presión de vapor de equilibrio es proporcional a la concentración de moléculas de agua en la superficie de la gota. En una gota de solución, algunos de los sitios moleculares de la superficie están ocupados por moléculas de sal (o iones, si la sal se disocia); por lo tanto, la presión de vapor se reduce por la presencia del soluto.

- La reducción fraccionaria de la presión de vapor viene dada por la relación:

$$\frac{e'}{e_s} = f \quad (3)$$

Donde e' es la *presión de vapor de saturación sobre una gota de solución* que contiene una fracción molar f de agua pura, y e_s es la *presión de vapor de saturación sobre una gota de agua pura* del mismo tamaño y a la misma temperatura.

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- La **fracción molar f de agua pura** se define como el número de moles de agua pura en la solución dividido por el número total de moles (agua pura más soluto) en la solución.
- Consideremos ahora una gota de solución de radio r que contiene una masa m de una sal disuelta de peso molecular M_s . Si cada molécula de la sal se disocia en agua en iones i , el número efectivo de moles de la sal en la gota es im/M_s . Si la densidad de la solución es ρ' , y el peso molecular del agua M_w , el número de moles de agua pura en la gota es $(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)/M_w$. Por lo tanto, la fracción molar del agua es:

$$f = \frac{(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)/M_w}{(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)/M_w + im/M_s} = \left[1 + \frac{imM_w}{M_s(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m)} \right]^{-1} \quad (4)$$

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- La presión de vapor e sobre una gota de agua pura de radio r esta dado por:

$$e = e_s \exp\left(\frac{2\sigma}{nk_B T r}\right) \quad (1)$$

- Combinando las ecuaciones 1,3 y 4, se obtiene la siguiente expresión para la presión de vapor de saturación sobre una gota de solución, e' , de radio r .

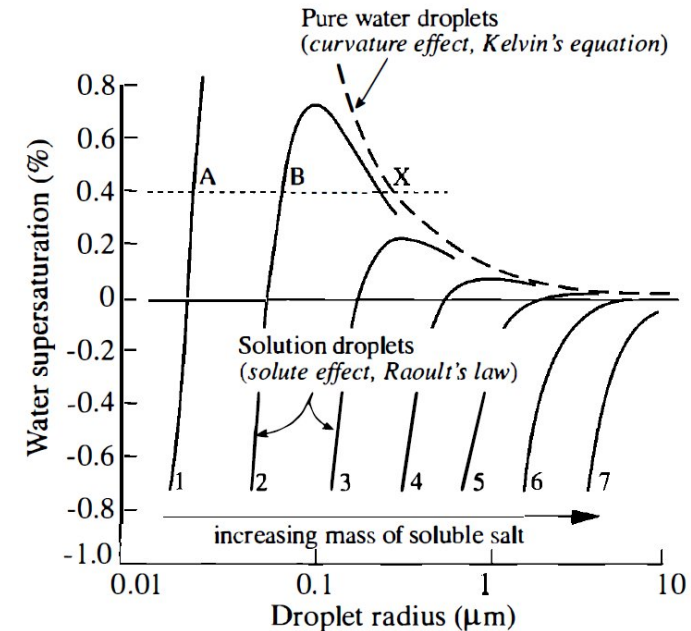
$$\frac{e'}{e_s} = \left[\exp\frac{2\sigma'}{n'k_B T r} \right] \left[1 + \frac{imM_w}{M_s \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho' - m \right)} \right]^{-1} \quad (5)$$

donde el superíndice ' indica valores para la solución. La ecuación (5) se puede utilizar para calcular la presión de vapor de saturación e' [o la humedad relativa $RH=100$ (e'/e_s), o la sobresaturación $SS = [(e'/e_s) - 1] * 100$] en el aire justo por encima de la superficie de una gota de solución.

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

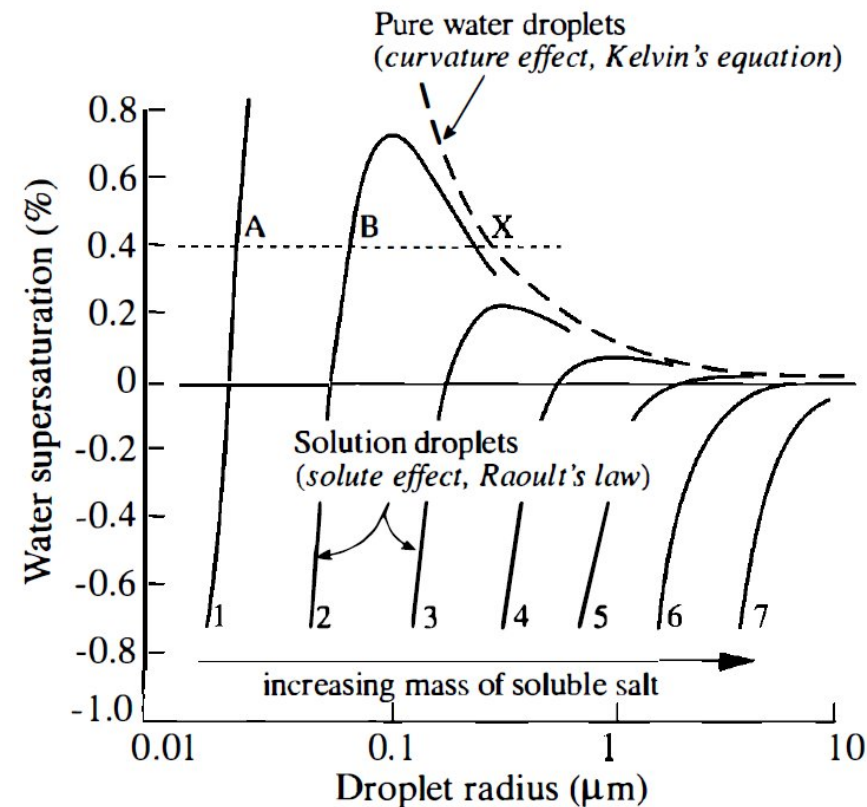
- Si usamos la ecuación 5 para graficar la variación de la humedad relativa (RH) (o sobresaturación, SS) del aire justo encima de una gota de solución en función de su radio r , obtenemos las que se denominaron **curvas de Köhler**.
- Si una gota que contiene una masa fija de soluto aumenta de tamaño, la concentración de la solución disminuirá. Eventualmente, el efecto de la curvatura de Kelvin (que aumenta la presión de vapor de saturación por encima de la gota) domina sobre el efecto del soluto (que disminuye la presión de vapor de saturación).
- Cuando la gota se vuelve lo suficientemente grande, la presión de vapor de saturación sobre su superficie será esencialmente la misma que sobre una gota de agua pura con el mismo radio y a la misma temperatura.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

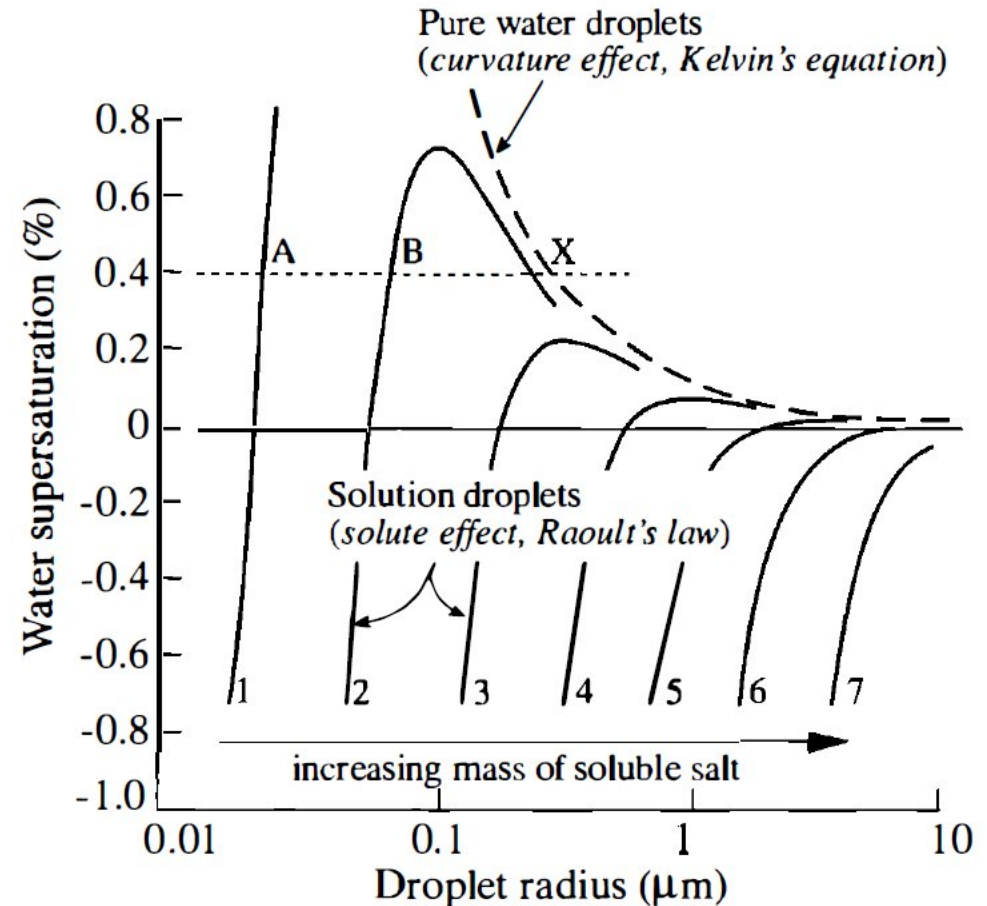
- Las curvas de Köhler se pueden utilizar para determinar cómo crecerá una gota de solución en un entorno con una sobresaturación fija.
- Por ejemplo, hemos visto que en un entorno con una sobresaturación del 0.4 %, una partícula insoluble en agua con un radio $< 0.5 \mu\text{m}$ no puede servir como CCN para formar una gota de nube. Esto se debe a que si hubiera una fina capa de agua en su superficie, la sobresaturación por encima de esta capa sería $> 0.4 \%$, por lo que el agua condensada se evaporaría.
- Sin embargo, en este mismo entorno, con una sobresaturación del 0.4 %, las gotas que contienen material disuelto (de radio seco mucho menor que $0.5 \mu\text{m}$) representadas por la curva 1, aumentarían de tamaño hasta el punto A, en cuyo punto la gota estaría en equilibrio con la presión de vapor ambiental.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- De manera similar, una gota de solución representada por la curva 2 crecería hasta el punto B.
- En la atmósfera, las gotas que están en estados de equilibrio como A y B (a la izquierda de los picos en su curva de Köhler) se denominan **gotas no activadas o neblina**.
- La neblina puede disminuir significativamente la intensidad de la radiación solar que llega a la tierra; también puede causar disminuciones significativas en la visibilidad.
- Las partículas solubles en agua pueden formar una neblina a humedades relativas muy por debajo del 100 % (lo que corresponde a valores negativos de sobresaturación en la Fig.).

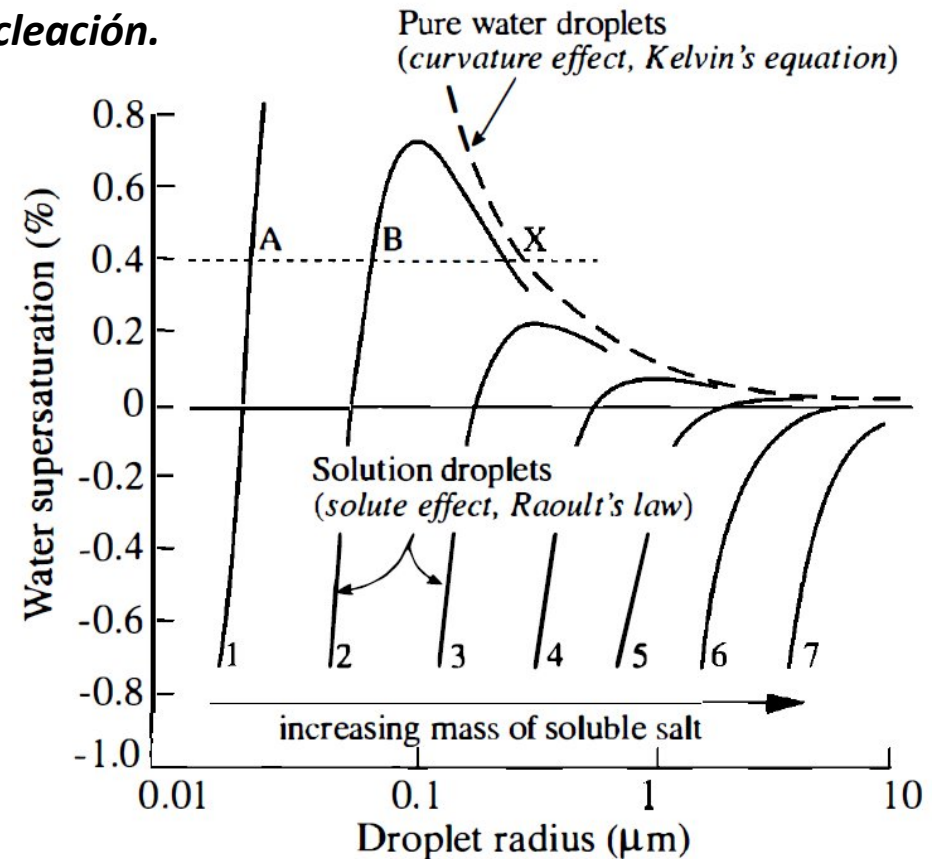


Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- En general, una partícula soluble en agua se activará en el aire ambiente con sobresaturación S , si $S > S_c$.
- Donde S_c es el valor máximo de la sobresaturación dado por la curva de Köhler para la partícula. S_c está dada por:

$$S_c = \left[\frac{2.5 \times 10^5}{\text{número de iones solubles}} \right]^{1/2} \quad (6)$$



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- Se deduce que cuanto mayor sea el tamaño de una partícula y mayor su solubilidad en agua (o, si es insoluble en agua, más fácilmente se mojará por el agua), menor será la sobresaturación a la que puede servir como CCN.
- Para actuar como CCN con una sobresaturación del 1 %, las partículas completamente humectables pero insolubles en agua deben tener un radio de al menos $0.1 \mu\text{m}$, mientras que las partículas solubles en agua pueden tener un radio tan pequeño como $0.01 \mu\text{m}$.
- Debido a estas restricciones, solo una pequeña fracción de los aerosoles atmosféricos sirve como CCN (alrededor del 1 % en el aire continental y del 10 % al 20 % en el aire marino). La mayoría de los CCN probablemente consisten en **una mezcla de componentes solubles e insolubles en agua** (los llamados **núcleos mixtos**).
- Los principales CCN que se usan actualmente son los iónicos, con nitrógeno, fósforo y potasio, cloruros o ioduros metálicos.
- Núcleos de condensación NPK (Nir

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

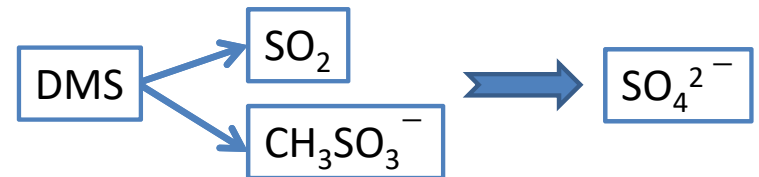
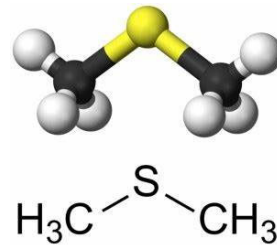
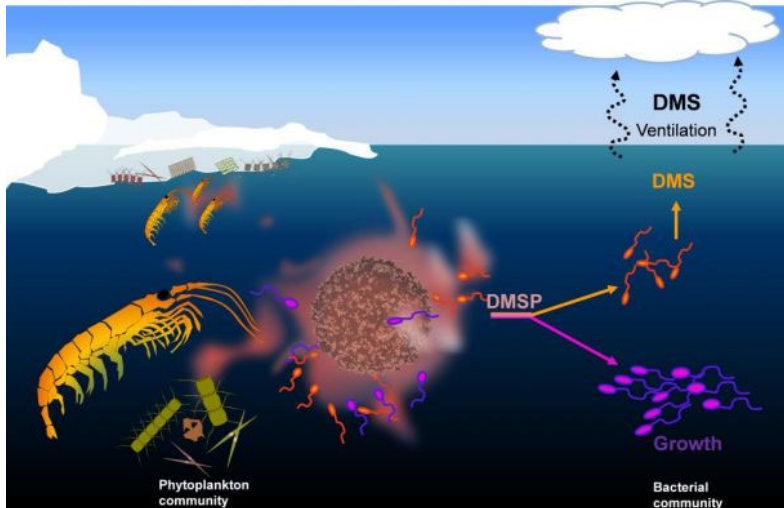
- Las mediciones mundiales de las concentraciones de CCN no han revelado variaciones latitudinales o estacionales sistemáticas. Sin embargo, cerca de la superficie de la Tierra, las masas de aire continentales son generalmente significativamente más ricas en CCN que las masas de aire marinas.
- Por ejemplo, con una sobresaturación del 1 %, la concentración de CCN en el aire continental suele ser del orden de 500 cm^{-3} , mientras que en el aire marino es de unos 100 cm^{-3} .
- Las concentraciones de CCN sobre la tierra disminuyen en un factor de cinco entre la superficie y los 5 km; en el mismo intervalo de altura, las concentraciones de CCN sobre el océano permanecen bastante constantes.

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- Parece haber una fuente generalizada y probablemente bastante uniforme de CCN tanto en los océanos como en la tierra.
- Un componente importante de estos CCN parece ser el sulfato sin sal marina.
- Sobre los océanos, este sulfato puede originarse de la siguiente manera.

La especie de azufre gaseoso sulfuro de dimetilo (DMS), que es producido por el fitoplancton en el océano, puede oxidarse en el aire a SO_2 y sulfonato de metano (CH_3SO_3^-). Estos gases pueden luego oxidarse en el aire para formar partículas de sulfato (SO_4^{2-}).



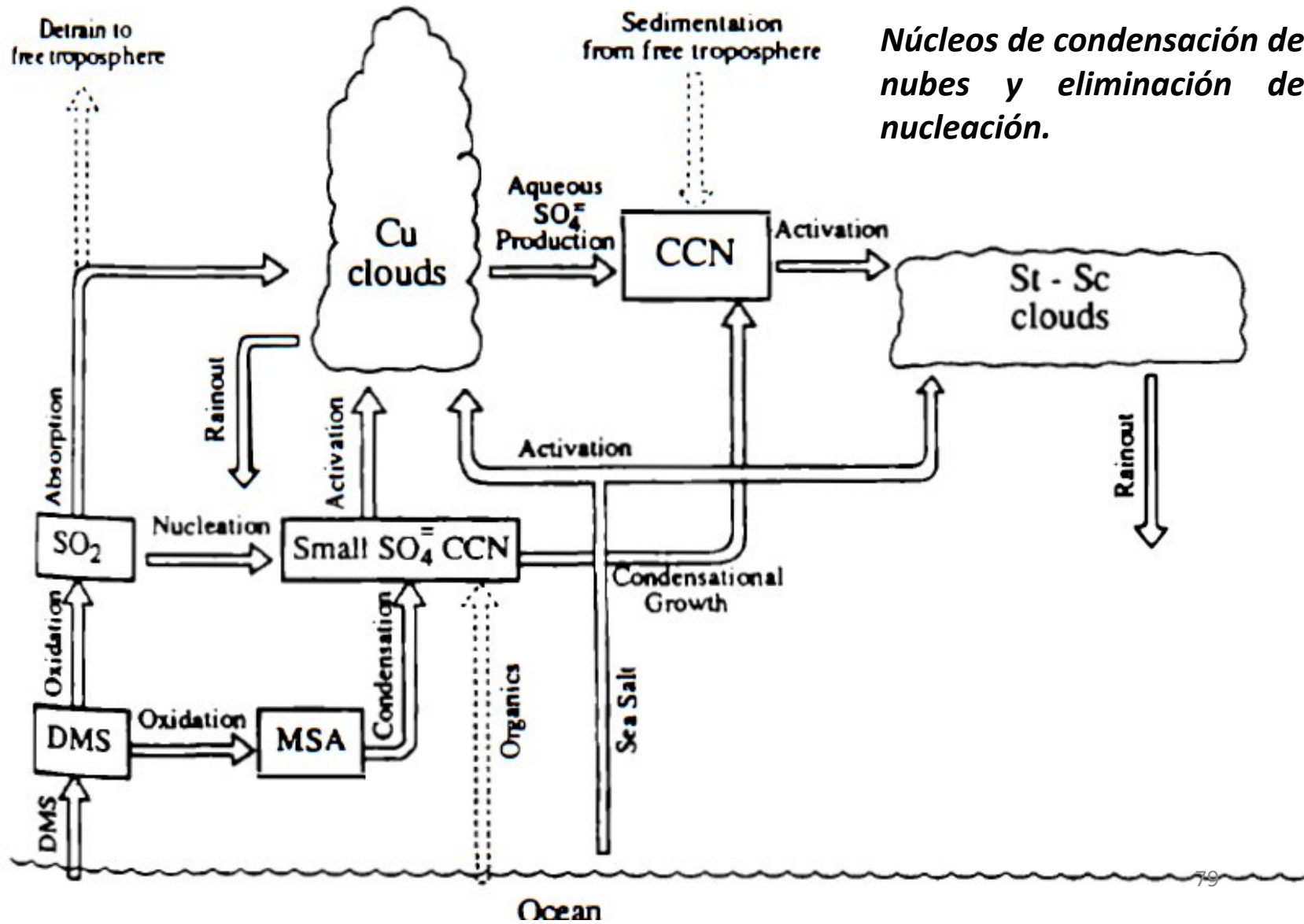
Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- Sin embargo, debido a sus pequeños tamaños, estas partículas generalmente pueden servir como CCN solo en las sobresaturaciones relativamente altas alcanzadas en las nubes convectivas.
- Se puede producir más sulfato dentro de las gotitas de las nubes mediante diversas reacciones químicas en fase acuosa.
- Por lo tanto, cuando una nube convectiva se evapora, dejará partículas de sulfato que son más grandes que las que sirvieron como el CCN en el que se formaron las gotas de la nube original.
- Las partículas de sal marina y los compuestos orgánicos, expulsados al aire por las burbujas de aire que estallan en la superficie del océano, pueden contribuir significativamente a la CCN en el aire de la capa límite marina.

Lluvia ácida

- Diagrama esquemático de las fuentes y eliminación de CCN en aire de océanos relativamente limpios.



Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- En tierra, al menos en el hemisferio norte, el balance de gas de azufre está dominado por las emisiones de SO_2 de fuentes antropogénicas, que pueden oxidarse para formar aerosoles de sulfato (SO_4^{2-}).
- Esto, junto con otras fuentes de potencial CCN sobre la tierra, explica las concentraciones mucho más altas de CCN sobre los continentes que sobre los océanos remotos.
- Dado que los contenidos de agua líquida de las nubes continentales y marinas de tipo similar (p. ej., cúmulos o estratos) no difieren apreciablemente, pero las primeras tienen concentraciones de gotitas más altas que las últimas, el tamaño promedio de las gotitas en una nube continental generalmente será menos que en una nube marina del mismo tipo. Esto da lugar a algunas consecuencias importantes:
 - ❖ Debido al mayor tamaño promedio de las gotas en las nubes sobre el océano, es más probable que estas nubes precipiten comparadas con otras nubes similares sobre la tierra.
 - ❖ La reflexión de la radiación solar será generalmente mayor para las nubes sobre la tierra que para las nubes de tipo similar sobre el océano, debido a la mayor superficie de las gotas.
 - ❖ Las concentraciones y tamaños de las gotas en las nubes sobre el océano son más susceptibles de modificación por perturbaciones en CCN que los tipos de nubes similares sobre la tierra.

Lluvia ácida

Núcleos de condensación de nubes y eliminación de nucleación.

- Estas consideraciones han llevado a la hipótesis de que los cambios en la temperatura de la superficie del mar (p. ej., producidos por el calentamiento global) podrían cambiar las emisiones de DMS de los océanos, lo que a su vez podría provocar cambios en la cantidad de radiación solar que las nubes marinas devuelven al espacio.
- De particular importancia desde este punto de vista son las nubes estratiformes marinas, porque cubren ~25% de los océanos del mundo y juegan un papel importante en el balance de radiación de la Tierra.

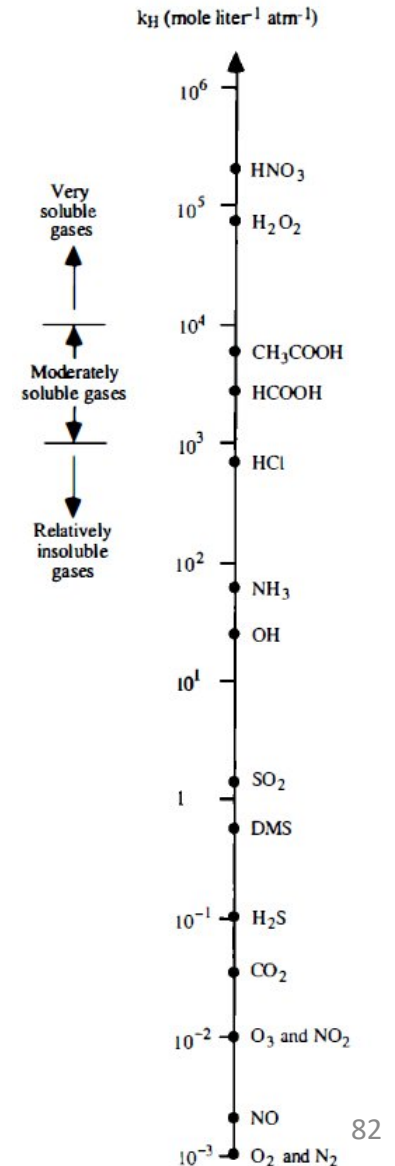
Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

- Tan pronto como el agua comience a condensarse para formar una nube (o neblina o niebla), los gases del aire circundante comenzarán a disolverse en las gotas.
- Si el agua está en equilibrio con un gas, la cantidad de soluto (en moles) presente en una cantidad dada (por ejemplo, 1 litro) de solución saturada, llamada solubilidad (C_g) del gas, está dada por la **ley de Henry**:

$$C_g = k_H p_g \quad (7)$$

Donde, p_g es la presión parcial (en atmosferas) del gas, y k_H es una constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura llamada constante o coeficiente de la ley de Henry con unidades de mol L⁻¹ atm⁻¹. Los valores de k_H para algunos gases atmosféricos comunes, en agua a 25°C se dan en la figura.



Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

- El valor de k_H generalmente aumenta al disminuir la temperatura. La dependencia de la temperatura de k_H viene dada aproximadamente por:

$$k_H(T_2) = k_H(T_1) \exp \left[\frac{\Delta \bar{H}_{rx}}{R^*} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (8)$$

Donde T_1 y T_2 son temperaturas (en K), R^* la constante universal de los gases y $\Delta \bar{H}_{rx}$ la entalpía molar (o calor) de la reacción a temperatura y presión constante.

- k_H representa solo la solubilidad física de un gas en su forma no dissociada. Por lo tanto, si un gas disuelto está involucrado en reacciones químicas en la gota, esto conducirá a una solubilidad mayor que la indicada por el valor de k_H para el gas. El siguiente ejercicio ilustra un enfoque cuantitativo de este problema.

Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

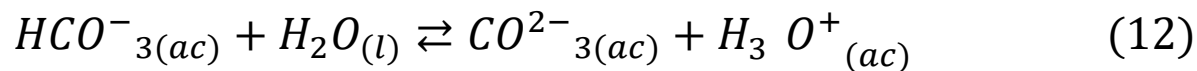
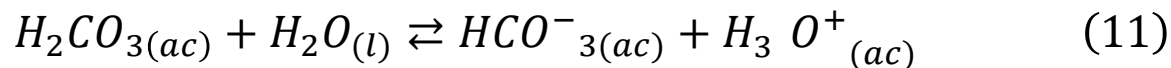
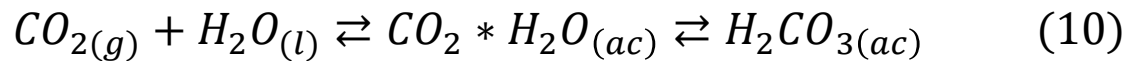
Ejercicio:

Al considerar la disolución de dióxido de carbono gaseoso en agua con una constante de la ley de Henry k_H (CO_2) y la posterior hidrólisis del ácido carbónico (H_2CO_3) como ácido diprótico con constantes de disociación ácida sucesivas K_{a1} y K_{a2} , obtenga un coeficiente efectivo de la ley de Henry, k_{eff} (CO_2), para la disolución de dióxido de carbono en agua definida por la relación:

$$\left[CO_{2(ac)_{tot}}\right] = k_{eff}(CO_2)p_{CO_2} \quad (9)$$

Donde $\left[CO_{2(ac)_{tot}}\right]$ y p_{CO_2} son la concentración total de CO_2 en el agua y la presión parcial de equilibrio en el aire. Entonces mostrar que $k_{eff}(CO_2) > k_H(CO_2)$. Donde $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$, respectivamente.

Cuando el CO_2 se disuelve en agua, se forma ácido carbónico ($H_2CO_{3(ac)}$):



K_{a1}

K_{a2}

Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

Ejercicio:

Aplicando la ley de Henry

$$C_g = k_H p_g \quad (7)$$

a reacción 10:

$$k_H(CO_2) = \frac{[H_2CO_{3(ac)}]}{p_{CO_2}} \quad (13)$$

También para las reacciones 11 y 12 al equilibrio tenemos:

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+_{(ac)}][HCO^-_{3(ac)}]}{[H_2CO_{3(ac)}} \quad (14)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+_{(ac)}][CO^{2-}_{3(ac)}]}{[HCO^-_{3(ac)}]} \quad (15)$$

Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

Ejercicio:

Entonces las concentraciones de las tres especies en el agua son:

$$[H_2CO_{3(ac)}] = k_H(CO_2)p_{CO_2} \quad (16)$$

$$[HCO_3^-(ac)] = \frac{K_{a1}[H_2CO_{3(ac)}]}{[H_3O^+(ac)]} = \frac{K_{a1}k_H(CO_2)p_{CO_2}}{[H_3O^+(ac)]} \quad (17)$$

$$[CO_3^{2-}(ac)] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-(ac)]}{[H_3O^+(ac)]} = \frac{K_{a2}K_{a1}k_H(CO_2)p_{CO_2}}{[H_3O^+(ac)]^2} \quad (18)$$

La concentración total de CO_2 disuelto en el agua es:

$$[CO_{2(ac)tot}] = [H_2CO_{3(ac)}] + [HCO_3^-(ac)] + [CO_3^{2-}(ac)] \quad (19)$$

O

$$[CO_{2(ac)tot}] = k_H(CO_2)p_{CO_2} \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+(ac)]} + \frac{K_{a2}K_{a1}}{[H_3O^+(ac)]^2} \right] \quad (20)$$

Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

Ejercicio:

Con:

$$[CO_{2(ac)_{tot}}] = k_{eff}(CO_2)p_{CO_2} \quad (9)$$

Y

$$[CO_{2(ac)_{tot}}] = k_H(CO_2)p_{CO_2} \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H_3 O^+_{(ac)}]} + \frac{K_{a2}K_{a1}}{[H_3 O^+_{(ac)}]^2} \right] \quad (20)$$

Tenemos:

$$k_{eff}(CO_2) = k_H(CO_2) \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H_3 O^+_{(ac)}]} + \frac{K_{a2}K_{a1}}{[H_3 O^+_{(ac)}]^2} \right] \quad (21)$$

Con $K_{a1} = 4.4 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$

$$k_{eff}(CO_2) > k_H(CO_2) \quad (22)$$

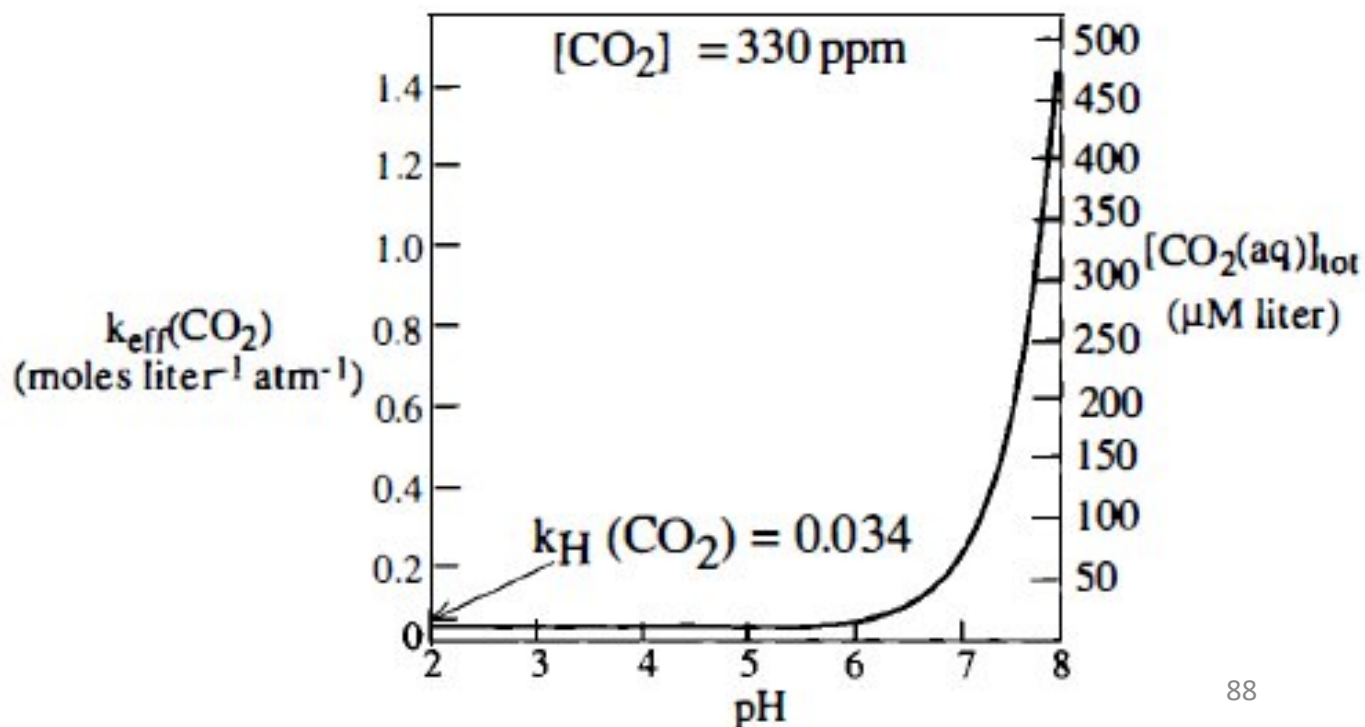
Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

Como se ha visto las ecuaciones de la $[CO_{2(ac)tot}]$ y $k_{eff}(CO_2)$ muestran que $[CO_{2(ac)tot}]$ depende de la $[H_3O^+_{(ac)}]$, que es el pH de la solución. En la Figura se muestra que $k_{eff}(CO_2) \cong k_H(CO_2)$ a $pH \leq 5$, pero para valores más altos de pH ambos $[CO_{2(ac)tot}]$ y $k_{eff}(CO_2)$ incrementan bruscamente.

La constante efectiva de la ley de Henry para $k_{eff}(CO_2)$, y el CO_2 total disuelto en equilibrio, $[CO_{2(ac)tot}]$ vs el pH de la solución para una presión atmosférica parcial típica de $CO_{2(g)}$ de 330 ppmv .

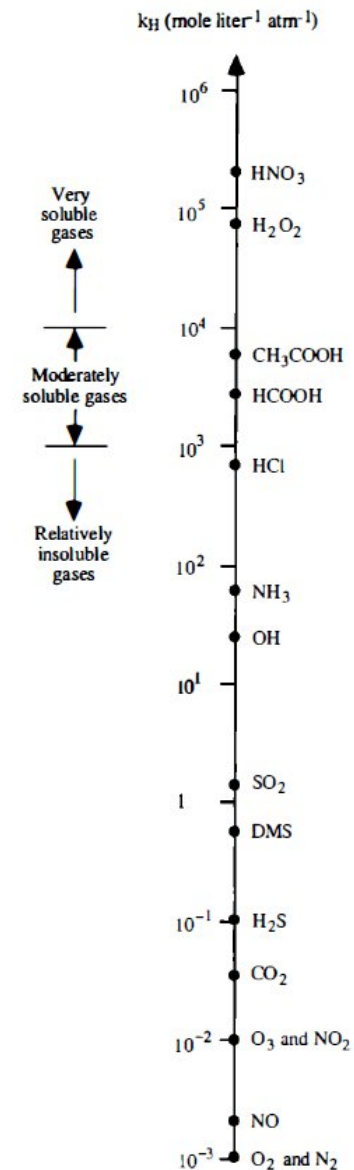
[Adaptado de Atmospheric Chemistry and Physics por J. H. Seinfeld y S. N. Pandis. Copyright © 1998 John Wiley & Sons, Inc. Reimpreso con permiso de John Wiley & Sons, Inc.]



Lluvia ácida

Disolución de gases en gotas de nube.

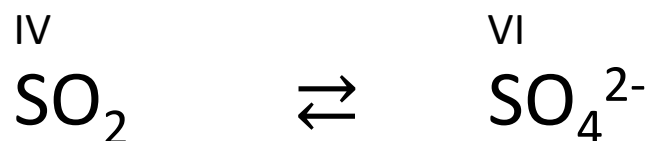
- Las expresiones para las constantes efectivas de la ley de Henry de SO_2 , NH_3 (el único gas básico común en la atmósfera), ácido nítrico y otros gases se pueden derivar de manera similar a la del CO_2 .
- Gases en el aire que forman electrolitos fuertes en solución, como yoduro de hidrógeno, ácido nítrico y ácido metano sulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$), tienen constantes de la ley de Henry que exceden los valores más grandes que se muestran en la Figura. En consecuencia, cantidades considerables de estos gases pueden disolverse en volúmenes muy pequeños de agua (por ejemplo, en el agua de hidratación de aerosoles) para formar soluciones muy concentradas.



Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

- Las concentraciones relativamente altas de especies químicas dentro de las gotas de las nubes, que se derivan inicialmente de la eliminación de nucleación y la disolución de los gases, pueden dar lugar a reacciones químicas bastante rápidas en la fase acuosa.
- Para ilustrar los principios básicos involucrados, consideraremos el importante caso de la conversión de dióxido de azufre disuelto (SO_2) en sulfato (SO_4^{2-}), es decir, la oxidación de S(IV) a S(VI) en agua de nube.

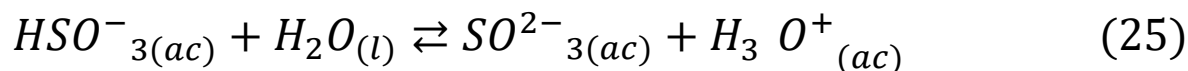
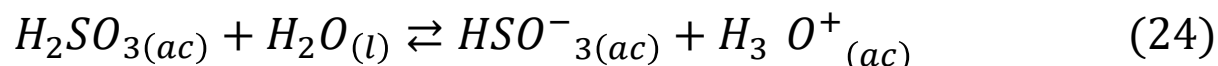
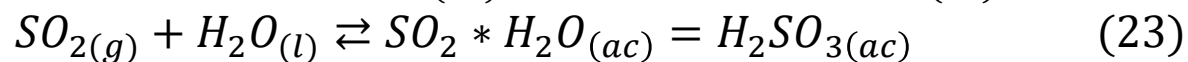


Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

Disolución de dióxido de azufre (SO_2)

- La disolución de SO_2 se puede manejar de manera similar a la de CO_2 . Cuando el SO_2 se disuelve en agua, se forman el ion bisulfito, HSO_3^- , y el ion sulfito, SO_3^{2-} :



Siguiendo los pasos del ejercicio de $[CO_{2(ac)_{tot}}]$ se tienen las siguientes expresiones análogas:

$$[SO_{2(ac)}]_{tot} = [S(IV)]_{tot} \quad (26)$$

$$[SO_{2(ac)}]_{tot} = [H_2SO_{3(ac)}] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \quad (27)$$

Y

$$k_{eff}(SO_2) = k_H(SO_2) \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+_{(ac)}]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+_{(ac)}]^2} \right] \quad (28)$$

Lluvia ácida

*Reacciones químicas en fase acuosa.
Disolución de dióxido de azufre (SO₂)*

$$k_{eff}(SO_2) = k_H(SO_2) \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H_3 O^+_{(ac)}]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3 O^+_{(ac)}]^2} \right] \quad (28)$$

Donde K_{a1} y K_{a2} ahora representan las constantes de disociación ácida sucesiva del SO_2 hidratado, es decir $SO_2 * H_2O_{(ac)}$ o $H_2SO_{3(ac)}$, con valores de 1.3×10^{-2} y 6.2×10^{-8} , respectivamente.

Lluvia ácida

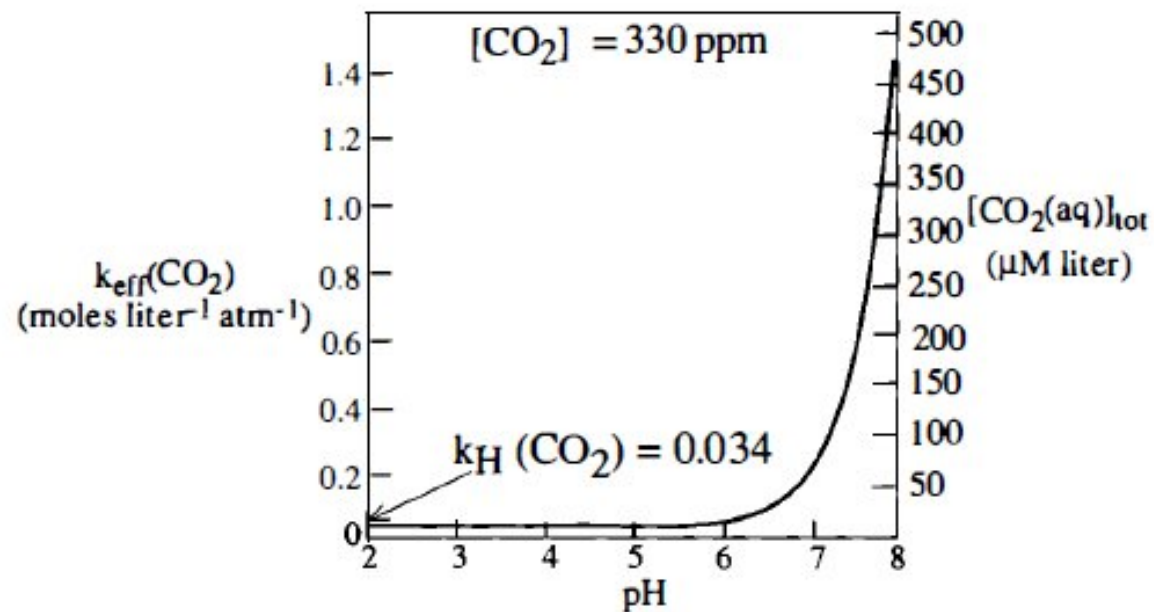
Reacciones químicas en fase acuosa.

Disolución de dióxido de azufre (SO_2)

- Debido a los valores mucho mayores de K_{a1} y K_{a2} para $H_2SO_{3(ac)}$, que para $H_2CO_{3(ac)}$, $k_{eff}(SO_2)$ aumenta mucho más rápidamente que $k_{eff}(CO_2)$ a medida que disminuye la concentración de $H_3O^+_{(ac)}$ (es decir, aumenta el pH de la solución).

- Por ejemplo $k_{eff}(SO_2)$ incrementa por casi 7 ordenes de magnitud, en el incremento de pH de 1 a 8.

- Mientras que $k_{eff}(CO_2)$ incrementa solo en un factor de cerca de 44, en el mismo rango de pH.



Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

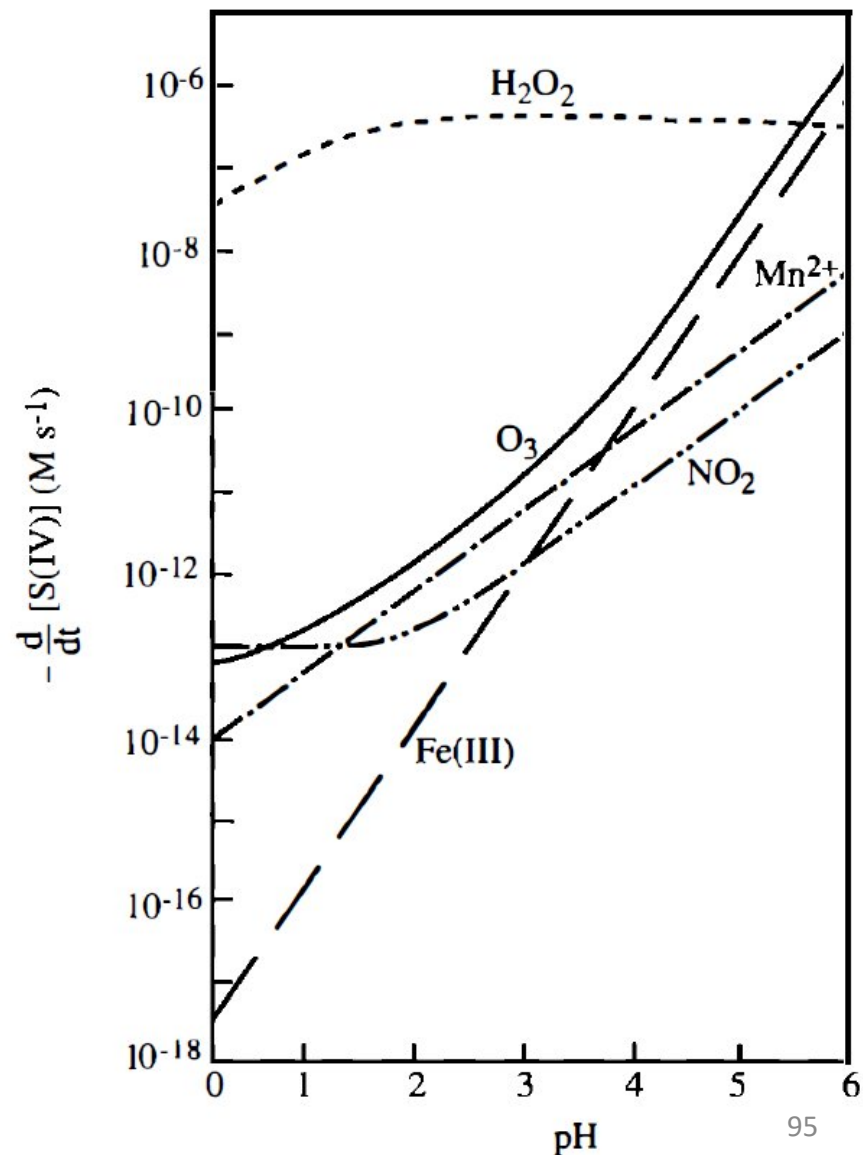
- Como hemos visto, la disolución de SO_2 en una solución acuosa produce $SO_2 * H_2O_{(ac)}$ (o $H_2SO_{3(ac)}$), $HSO_3^-_{(ac)}$, y $SO_3^{2-}_{(ac)}$. En las tres especies, el azufre (S) se encuentra en el estado de oxidación 4 (es decir, S(IV)).
- La oxidación subsiguiente es muy rápida, de las especies S(IV) a S(VI), es decir, a (SO_4^{2-}) en agua de nube.

Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

- Hay muchas vías en fase acuosa para la oxidación de S(IV) a S(VI) en las nubes.
- Los más importantes se comparan en la Figura, donde se puede ver que el H_2O_2 (peróxido de hidrógeno) es el oxidante más importante en un amplio rango de valores de pH, seguido por el O_3 , algunas reacciones catalizadas por metales y el NO_2 .
- Las condiciones asumidas son:
 $[\text{SO}_{2(\text{g})}] = 5 \text{ ppbv}$, $[\text{NO}_{(\text{g})}] = 1 \text{ ppbv}$, $[\text{H}_2\text{O}_{2(\text{g})}] = 1 \text{ ppbv}$,
 $[\text{O}_{3(\text{g})}] = 50 \text{ ppbv}$, $[\text{Fe(III)}] = 0.3 \mu\text{M}$, $[\text{Mn(II)}] = 0.03 \mu\text{M}$.
- Consideraremos brevemente cada uno de estos caminos de oxidación.

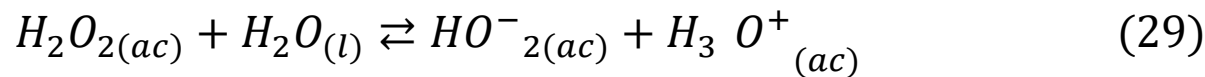


Lluvia ácida

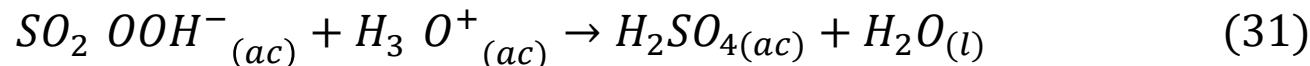
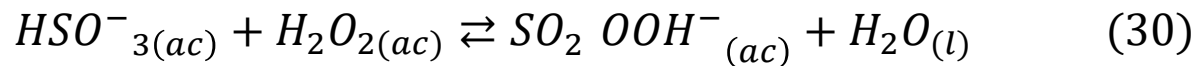
Reacciones químicas en fase acuosa.

Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

- El peróxido de hidrógeno es muy soluble en agua (Fig). Se disocia ligeramente para producir $HO_{2(ac)}^-$:



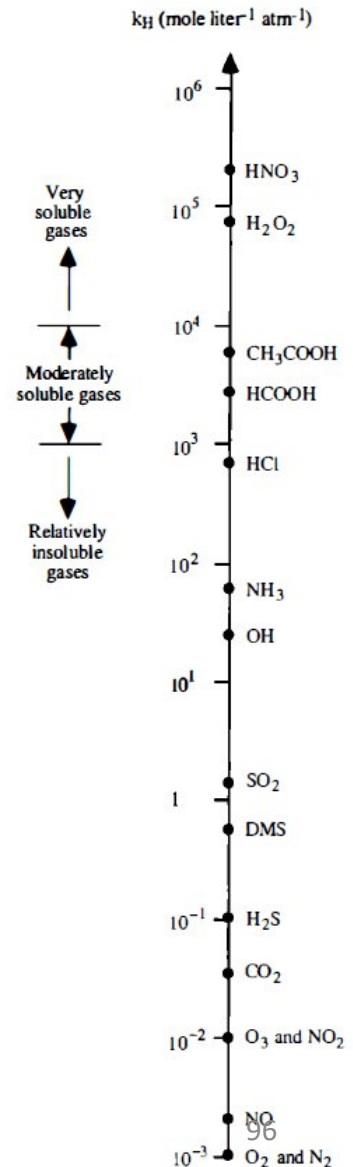
- Pero desde que este es un electrólito débil esta disociación puede ser ignorada.
- La conversión a $H_2SO_{4(ac)}$ procede como sigue:



Una ecuación de velocidad empírica para la oxidación es:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{k [H_3O_{(ac)}^+] [H_2O_{2(ac)}] [HSO_{3(ac)}^-]}{1 + K [H_3O_{(ac)}^+]} \quad (32)$$

Donde $k = (7.5 \pm 1.6) \times 10^{-7} M^{-1} s^{-1}$ y $K = 13 M^{-1}$ a 25°C.



Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

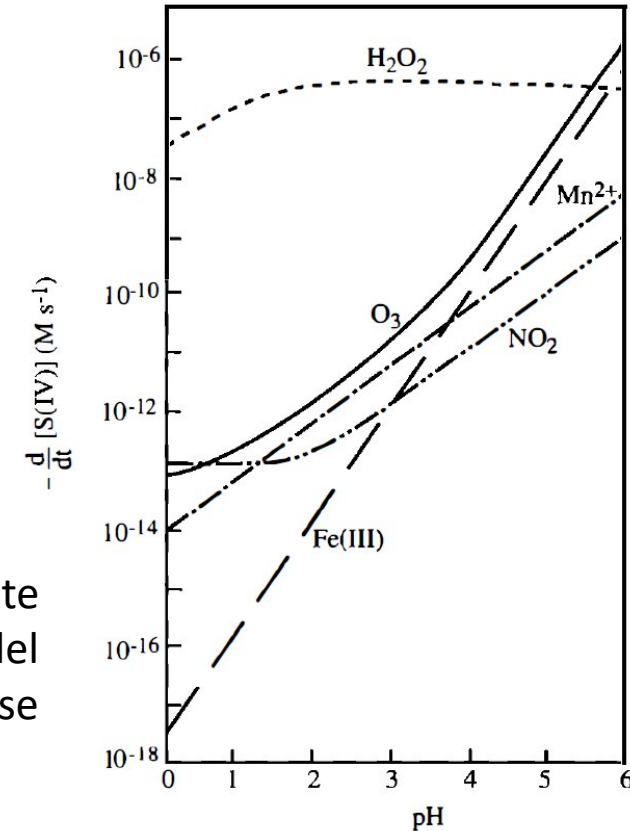
Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

- La ecuación 32 es graficada en la Figura,

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{k [H_3 O^+_{(ac)}] [H_2 O_{2(ac)}] [HSO^-_{3(ac)}]}{1 + K [H_3 O^+_{(ac)}]} \quad (32)$$

donde se puede ver que la velocidad de oxidación es esencialmente independiente del pH de la solución. Esto se debe a que la dependencia del pH de la solubilidad del S(IV) y el coeficiente de velocidad de reacción se compensan esencialmente entre sí.

- La reacción es tan rápida que el $H_2O_{2(g)}$ y el $SO_{2(g)}$ rara vez coexisten en las nubes de agua líquida.

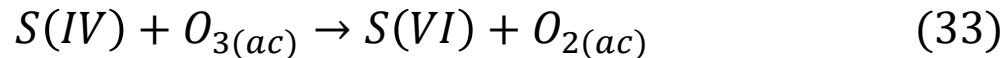


Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

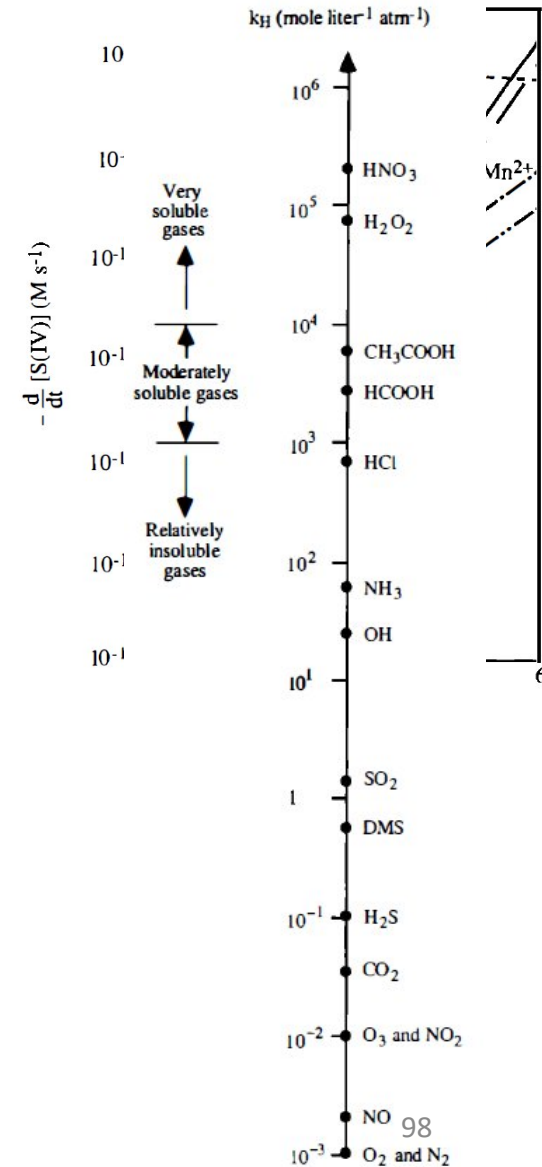
- El siguiente en importancia es el ozono (Fig.).
- De hecho, a valores de pH superiores a 5.5, el O₃ rebasa el H₂O₂, aunque el ozono es solo ligeramente soluble en agua. La reacción en fase acuosa se puede representar por:



- Estudios de laboratorio muestran que la velocidad de reacción esta dada empíricamente por:

$$-\frac{d}{dt}[S(IV)] = \left\{ k_0[H_2SO_{3(ac)}] + k_1[HSO_3^-(ac)] + k_2[SO_3^{2-}(ac)] \right\} [O_{3(ac)}]$$

Donde $k_0 = (2.4 \pm 1.1) \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$, $k_1 = (3.7 \pm 0.7) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ y $k_2 = (1.5 \pm 0.6) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ a 25°C.



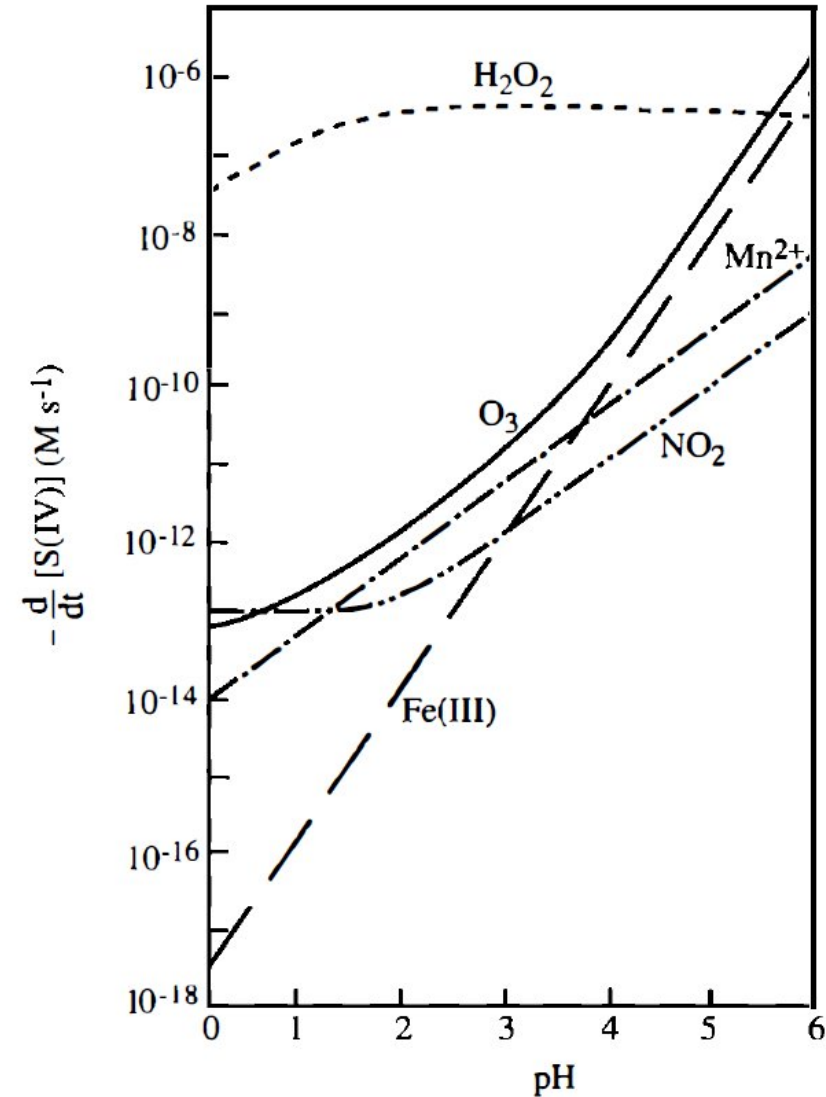
Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa. Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

- El coeficiente de velocidad efectivo (k), definido por:

$$-\frac{d}{dt}[S(IV)] = k[A_{(ac)}][S(IV)] \quad (35)$$

Incrementa rápidamente como incrementa el pH, desde un valor de cerca de $10^5 M^{-1} s^{-1}$ a un pH=2 a cerca de $3.0 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ a pH=6.0

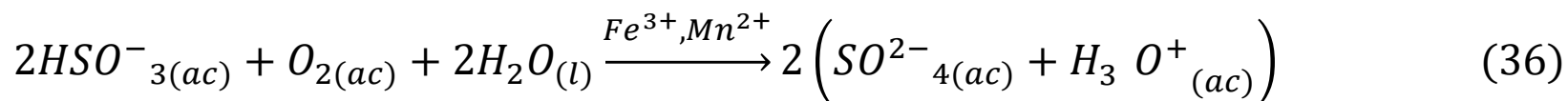


Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

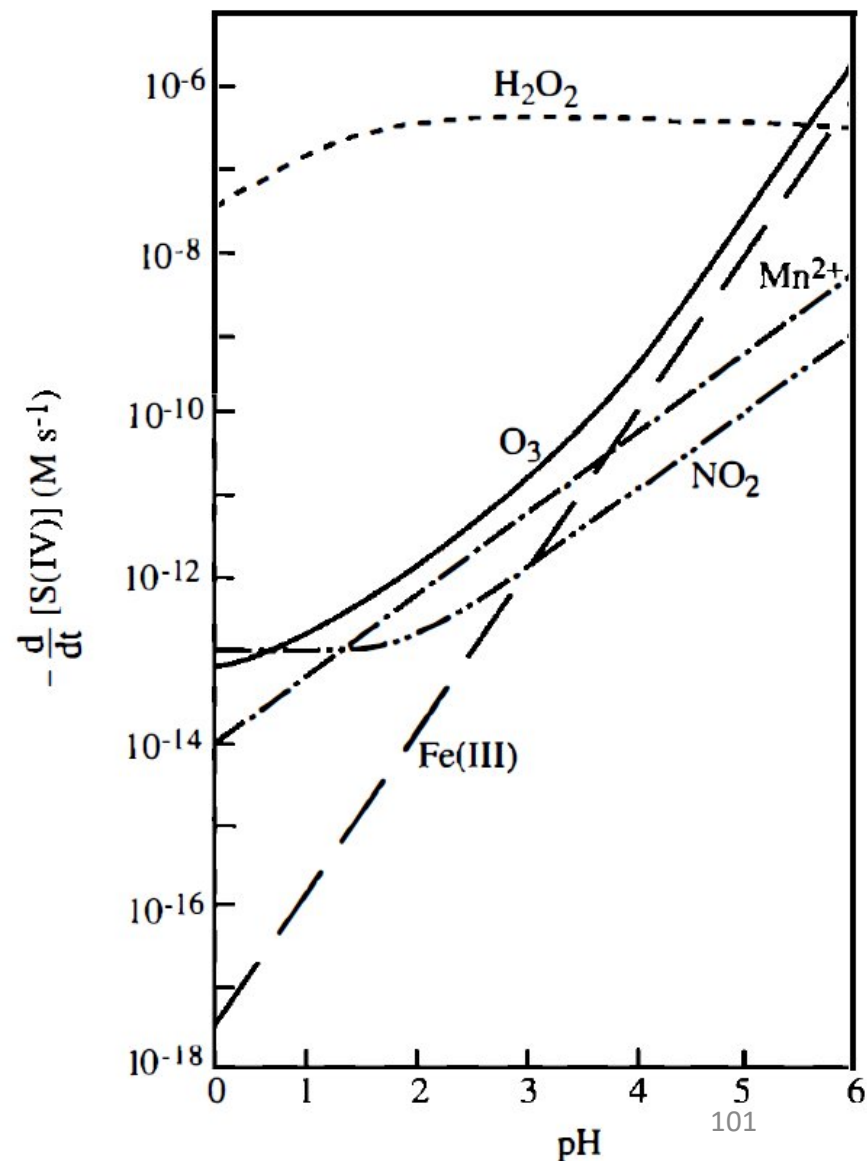
- El oxígeno (O₂) es soluble en agua, pero generalmente se cree que la oxidación del S(IV) por el O₂ disuelto es muy lenta en agua pura.
- Sin embargo, la velocidad de oxidación aumenta significativamente con el hierro (Fe³⁺) y el manganeso (Mn²⁺), que siempre están presentes en cantidades mínimas en el agua de la nube.
- A valores de pH típicos del agua de nube, el SO₂ está presente principalmente como HSO_{3(ac)}⁻, y la reacción de oxidación catalizada puede representarse por:



Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa. Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

- La velocidad de oxidación depende del pH de la solución.
- Existe alguna evidencia de que cuando están presentes (Fe^{3+}) y (Mn^{2+}), la velocidad de oxidación es de 3 a 10 veces más rápida que la suma de las dos velocidades catalizadas individuales.
- En consecuencia, la oxidación de S(IV) por O_2 catalizada por metales puede exceder la oxidación por O_3 y, a valores altos de pH, puede no ser mucho menor que la velocidad de oxidación de H_2O_2 .

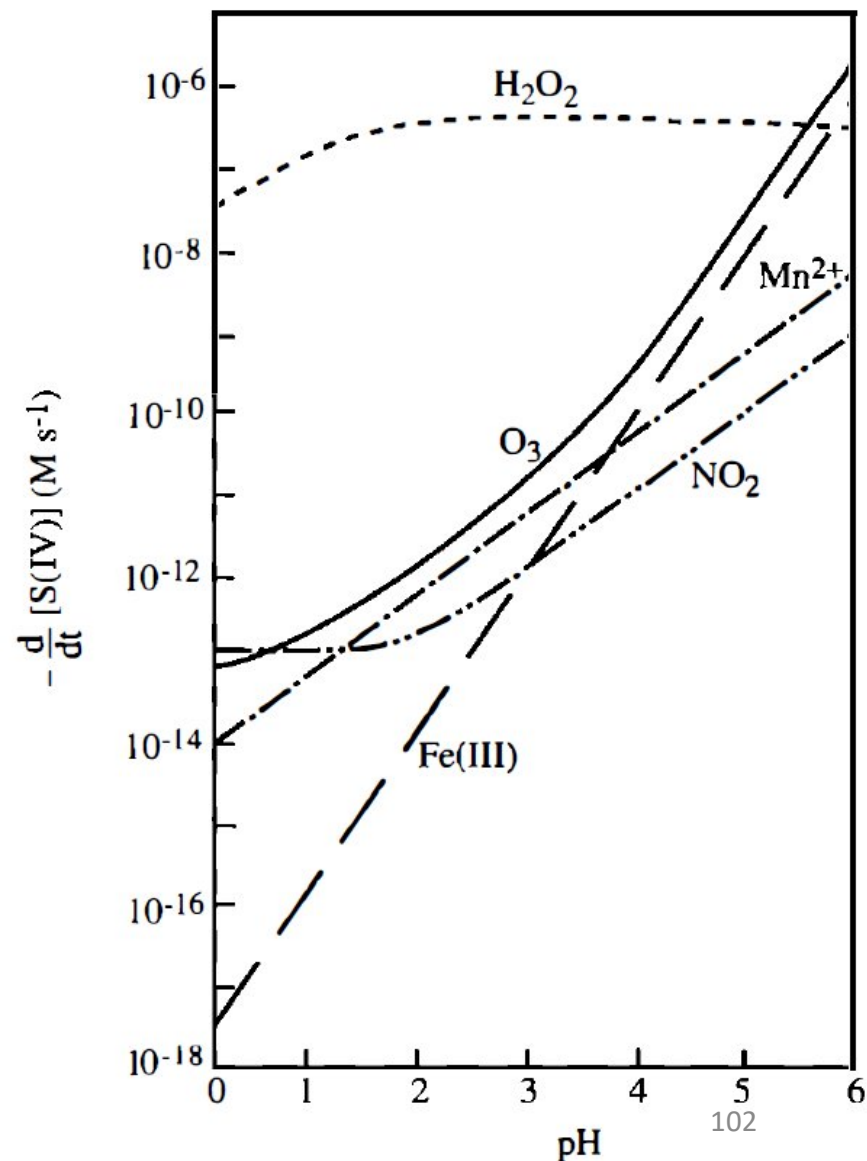


Lluvia ácida

Reacciones químicas en fase acuosa.

Oxidación de S(IV) a S(VI) en solución

- El dióxido de nitrógeno (NO_2) puede reaccionar con SO_2 disuelto en agua, en la forma de $\text{HSO}_3^-(ac)$, para formar S(VI).
- Sin embargo, esta reacción es lenta; además, la solubilidad del NO_2 en agua es baja.



Lluvia ácida

Fuentes de sulfato en precipitación

- En la tabla se muestran los valores de los parámetros utilizados para estimar el contenido de azufre de la precipitación que llega al suelo desde una nube cumulonimbus. Tenemos dos escenarios: (1) una nube situada en un aire muy contaminado (p. ej., sobre el noreste de los Estados Unidos) y (2) una nube situada en un aire muy limpio (p. ej., sobre los océanos del sur).

Parameter	Scenario 1 (polluted)	Scenario 2 (clean)
Concentration of SO ₂ in air	10 ppb	0.1 ppb
Concentration of sulfate in air in which cloud forms	3 μgm ⁻³	1 μgm ⁻³
Rate of sulfate production in cloud water	7.9 × 10 ⁻⁸ moles ⁻¹	2.5 × 10 ⁻⁹ moles ⁻¹
Collection efficiency of sulfate by hydrometeors below cloud base	0.3	0.3
Cloud liquid water content	0.5 gm ⁻³	0.5 gm ⁻³
pH of cloud water	4.5	5.0

Lluvia ácida

Fuentes de sulfato en precipitación

- Si consideramos primero los casos en los que los hidrometeoros que se acumulan son gotas de lluvia, vemos que en ambos casos (contaminado y limpio) la nucleación y las reacciones químicas en fase acuosa dominan la concentración de sulfato en los hidrometeoros que llegan al suelo.

- Para el aire contaminado, la producción de sulfato en fase acuosa domina sobre la eliminación de nucleación (61 % frente a 37 %).
- Para el aire limpio, ocurre lo contrario (78% de eliminación de nucleación y 18% de reacciones químicas en fase acuosa).

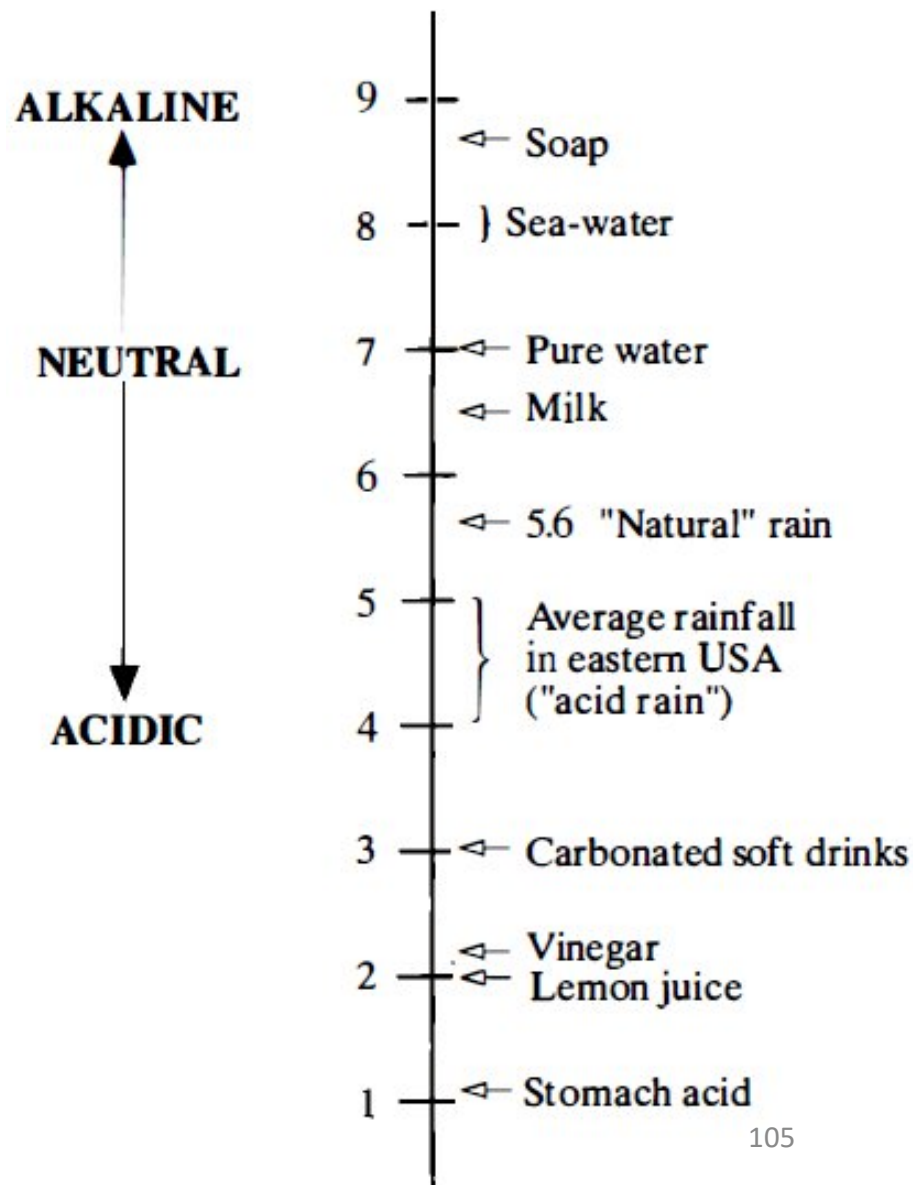
Scenario	Percentage Contribution to Sulfate Content			Total Sulfate Concentrations in Rain at Ground Level (M)
	Nucleation Scavenging	Aqueous-Phase Chemical Reactions	Below-Cloud Base Precipitation Scavenging	
1 (polluted)	37	61	2	1.4×10^{-4}
2 (clean)	78	18	4	2.2×10^{-5}
1* (polluted)	27	71	2	1.2×10^{-4}
2* (clean)	76	18	6	1.4×10^{-5}

- Esta diferencia es atribuible a que la concentración de $\text{SO}_{2(g)}$ es cien veces mayor en el aire contaminado que en el aire limpio.

Lluvia ácida

Composición química de agua de lluvia

- El pH del agua pura es 7.
- El pH del agua de lluvia en condiciones atmosféricas muy limpias es 5.6. Esto se debe en parte a la absorción de CO_2 en el agua de lluvia y la formación de ácido carbónico.
- Sin embargo, como se muestra en la Figura, el pH del agua de lluvia en el aire contaminado puede ser significativamente inferior a 5.6, dando lugar a lo que se conoce como lluvia ácida.
- Esto se debe a la incorporación de gases y partículas contaminantes en la lluvia.
- Los sulfatos contribuyen a la acidificación de la lluvia. Pero también,



Lluvia ácida

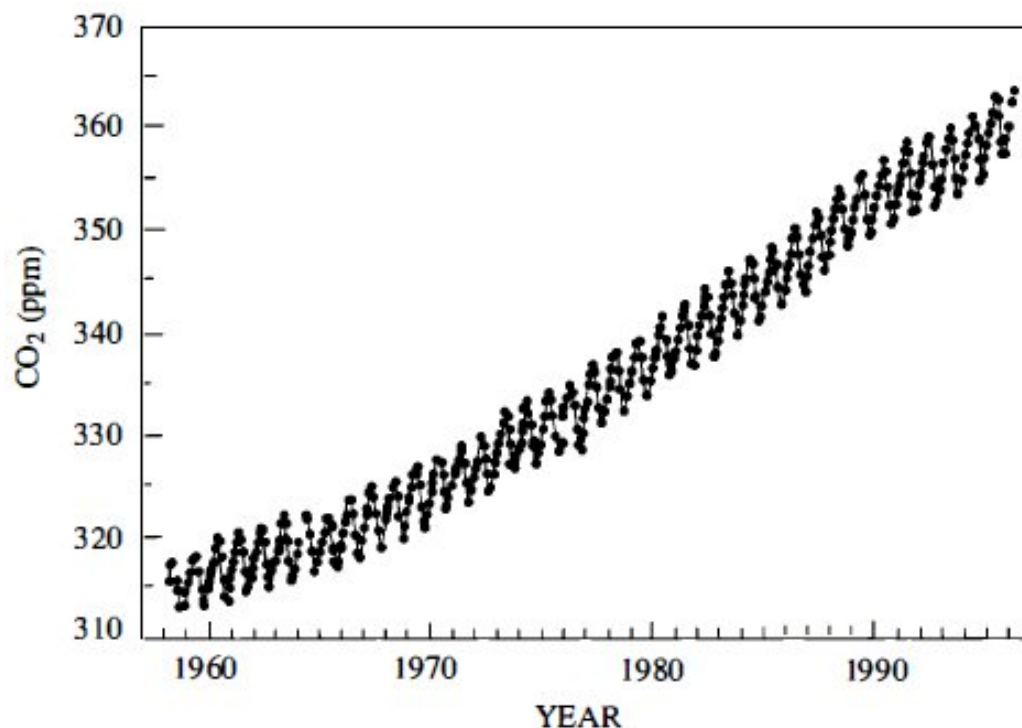
Composición química de agua de lluvia

- Otras especies además del sulfato contribuyen a la lluvia ácida.
- Por ejemplo, en Pasadena, California, hay más nitrato que sulfato en la lluvia, y el ion amonio (NH_4^+) está presente en concentraciones relativamente altas.
- Poker Flat, Alaska, aunque en una ubicación remota, tiene lluvia y nieve con un pH promedio de 4.96, siendo el sulfato el principal contribuyente.

	Poker Flat, Alaska (Mean for 1980–1981)	Pasadena, California (Mean for 1984–1987)
Composición química media (en μeq por litro) de lluvia en un área limpia remota (Poker Flat, Alaska) y en un área urbana contaminada (Pasadena, California)		
SO_4^{2-}	10.2	18.7
NO_3^-	2.4	23.8
Cl^-	4.8	21.7
Mg^{2+}	0.5	5.1
Na^+	2.1	19.8
K^+	1.2	1.1
Ca^{2+}	0.5	7.6
NH_4^+	2.0	18.8
pH	4.96	4.72 ₀₆

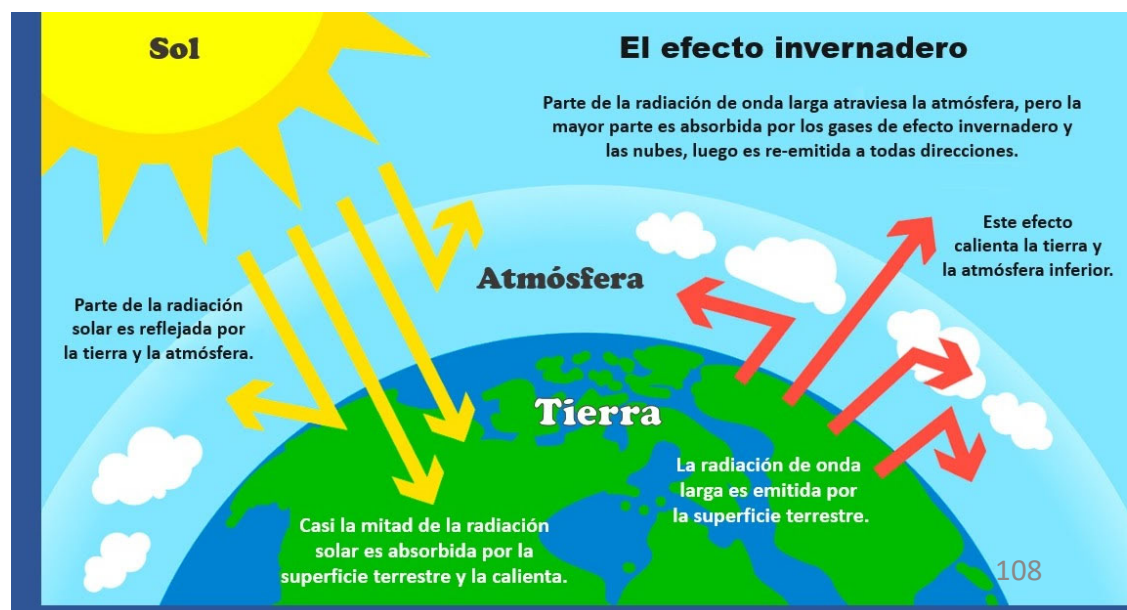
Gases invernadero

- Los efectos de la contaminación a escala mundial están bien ilustrados por el aumento mundial de las concentraciones de CO₂ desde principios del siglo XX (Fig).
- Otros gases traza asociados con la contaminación (p. ej., CO, CH₄, N₂O y varios CFC) también muestran concentraciones crecientes en todo el mundo.
- CO, CH₄, N₂O y CFC son gases de efecto invernadero que pueden causar el calentamiento global.



Gases invernadero

- Como hemos visto, alrededor del 50% de la radiación solar que incide sobre la parte superior de la atmósfera terrestre (TOA, por sus siglas en inglés) alcanza la superficie de la Tierra, donde es absorbida.
 - En consecuencia, la superficie de la Tierra es la principal fuente de calor para la atmósfera.
 - La radiación de onda larga de la superficie de la Tierra es absorbida en gran parte por la atmósfera.
 - La atmósfera, a su vez, emite radiación de onda larga hacia arriba y hacia abajo.
-
- El flujo descendente de radiación de onda larga de la atmósfera hace que la superficie de la Tierra tenga una temperatura más alta que la que tendría en ausencia de gases invernadero. Efecto invernadero.



Gases invernadero

- Los cambios en las concentraciones de gases de efecto invernadero (y aerosoles) en la atmósfera han provocado una perturbación en el equilibrio de radiación del sistema Tierra-atmósfera, lo que se conoce como **forzamiento radiativo**.
- El forzamiento radiativo se puede definir como la perturbación de la irradiancia neta (en $W m^{-2}$) en la parte superior de la atmósfera terrestre.
- Si la perturbación es positiva (es decir, hay un aumento en la irradiancia neta del sistema Tierra-atmósfera), tenderá a aumentar la temperatura del sistema Tierra-atmósfera.
- Si la perturbación es negativa, tenderá a bajar la temperatura del sistema Tierra-atmósfera.

Gases invernadero

- El **forzamiento radiativo** promediado mundialmente debido a los cambios en las concentraciones de gases de efecto invernadero bien mezclados (CO_2 , CH_4 , N_2O y halocarbonos) desde la época preindustrial se estima en $+2.45 \pm 0.37 \text{ W m}^{-2}$.
- Aumentos en las concentraciones de CO_2 , CH_4 , N_2O de alrededor del 30%, 145% y 15%, respectivamente, representan contribuciones del 64%, 19% y 6%, respectivamente, a este forzamiento radiativo.
- Se estima que un aumento en el O_3 troposférico (no bien mezclado) causó entre $+0.2$ y $+0.6 \text{ W m}^{-2}$ adicionales de forzamiento radiativo.
- Dado que muchos gases de efecto invernadero tienen largos períodos de residencia en la atmósfera (p. ej., CO_2 y N_2O), producen un forzamiento radiativo a largo plazo.
- La contribución de los halocarbonos (es decir, clorofluorocarbonos, CFC e hidroclorofluorocarbonos, HCFC) al forzamiento radiativo directo es aproximadamente $+0.25 \text{ W m}^{-2}$.
- Sin embargo, el forzamiento radiativo neto debido a los halocarbonos se reduce a alrededor de 0.1 W m^{-2} porque han provocado reducciones en la concentración de ozono en la estratosfera.

Gases invernadero

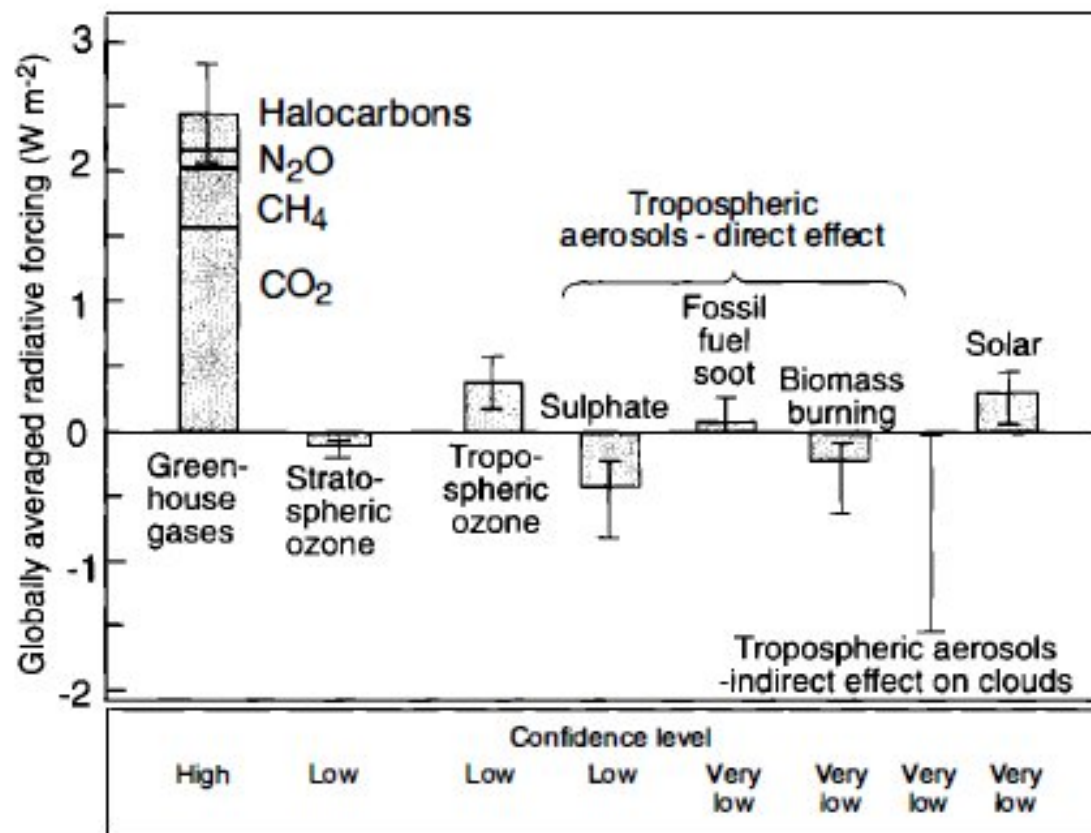
- A diferencia de los gases de efecto invernadero, los aumentos en las concentraciones de aerosoles atmosféricos tienden a enfriar la atmósfera al aumentar la reflexión de la radiación solar hacia el espacio.
- Sin embargo, también en contraste con los gases de efecto invernadero de larga duración y bien mezclados, los aerosoles atmosféricos de fuentes antropogénicas tienen tiempos de residencia cortos y tienden a concentrarse en áreas industrializadas/urbanas, donde producen un gran forzamiento radiativo local.
- Por ejemplo, se ha estimado que el forzamiento radiativo promedio en la cuenca del Amazonas durante los dos meses pico de la temporada de quema de biomasa es de $-15 \pm 5 \text{ W m}^{-2}$.
- Sin embargo, el forzamiento radiativo promediado a nivel mundial debido al humo de la quema de biomasa es de solo -0.3 W m^{-2} .

Gases invernadero

- Se estima que el forzamiento radiativo directo total promediado a nivel mundial debido a los aerosoles antropogénicos es de aproximadamente -0.5 W m^{-2} .
- Los aerosoles también pueden tener un efecto radiativo indirecto importante debido al hecho de que un componente del aerosol (llamado núcleo de condensación de nubes) puede aumentar la concentración de las gotitas de las nubes y, por lo tanto, aumentar el reflejo de la radiación solar en las nubes. Sin embargo, el forzamiento radiativo negativo debido a este efecto indirecto de los aerosoles está mal cuantificado.
- La figura resume y compara las estimaciones de los forzamientos radiativos promediados a nivel mundial y anual debido a los cambios en las concentraciones de gases de efecto invernadero y aerosoles desde la época preindustrial hasta 1995.

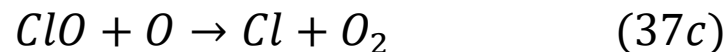
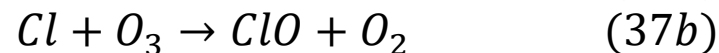
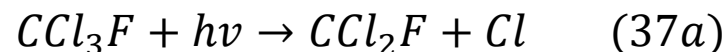
Gases invernadero

- Estimación de los forzamientos radiativos antropógenos promediados global y anualmente debido a los cambios en las concentraciones de gases de efecto invernadero y aerosoles desde la época preindustrial hasta 1995 y a los cambios naturales en la producción solar desde 1850.
- La altura de la barra rectangular indica una estimación de rango medio del forzamiento, y la barra de error muestra una estimación del rango de incertidumbre.
- La confianza subjetiva de que el forzamiento real se encuentra dentro de la barra de error se indica mediante el "nivel de confianza". [De Cambio Climático 1995, Ed. J. T. Houghton et al., Cambridge University Press (1996).]

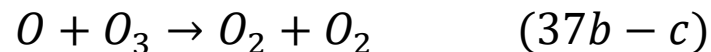


Gases invernadero

- El forzamiento radiativo neto debido a los halocarbonos se reduce a alrededor de 0.1 W m^{-2} porque han provocado reducciones en la concentración de ozono en la estratosfera.
- En 1975, Rowland y Molina postularon que los clorofluorocarbonos, CFC, pueden modificar la concentración del ozono en la estratosfera.
- Los CFC son compuestos muy estables químicamente y han sido usados por alrededor de 50 años, como refrigerantes, propulsores de aerosoles, agentes espumantes, agentes de limpieza y supresores de incendios.
- Debido a su estabilidad en la troposfera por períodos largos de tiempo, tienen oportunidad de difundirse en la estratosfera.
- En la estratosfera al exponerse a radiación de longitud de onda corta ($\lambda < 220 \text{ nm}$), pueden fotodisociarse, originando átomos de cloro, y el cloro interfiere con el balance del ozono de la siguiente manera:



Reacción neta:



Gases invernadero

- En la figura se muestra el perfil del ozono y CIO medidos a una altitud de 18 km en un vuelo de avión desde el sur de Chile hacia el Polo Sur.
- Los investigadores han encontrado una disminución anual similar pero menos intensa en el ozono sobre la región ártica.
- Estudios adicionales proporcionan evidencia de disminución del ozono estratosférico sobre las regiones templadas del mundo.
- Estas observaciones han provocado una eliminación mundial de la fabricación y el uso de clorofluorocarbonos y halógenos.
- Estos productos químicos estarán presentes en niveles elevados durante muchos años debido a su estabilidad.

