



Electiva Química Ambiental 2020
Profesor Dr. Juan Carlos González

Clases virtuales: miércoles de 16 a 18 h y viernes de 14 a 16 h

Semana	Día	Tema	Responsables
1	28/08	Reunión informativa <u>Tema 1:</u> química de la atmósfera	J. González / D. Loureiro Q. Inorgánica
2	02/09	<u>Tema 1:</u> química de la atmósfera	J. González/ Q. Inorgánica
3	04/09	<u>Tema 2:</u> transporte de sustancias en el medio ambiente	Físico-Química/D. Loureiro
	09/09		
4	11/09	<u>Tema 2:</u> transporte de sustancias en el medio ambiente	Físico-Química/D. Loureiro
	16/09		
5	18/09	<u>Tema 3:</u> reacciones de los compuestos orgánicos en el medio ambiente.	Q. Orgánica/A. Saroti
	23/09		
6	25/09	<u>Tema 4:</u> compuestos de consumo masivo en el ambiente.	Físico-Química/ D. Loureiro
	30/09		
7	02/10	<u>Tema 4:</u> compuestos de consumo masivo en el ambiente	Q. Orgánica/A. Saroti
	07/10		
8	09/10	<u>Tema 5:</u> metales, complejos y compuestos organometálicos en el medio ambiente.	Q. Inorgánica/S. Bellú
9	14/10	<u>Tema 6:</u> metodologías analíticas aplicadas a compuestos de relevancia ambiental.	Q. Analítica/J. Arancibia
	16/10		
	21/10		
	23/10	Parcial presencial o virtual	
10	28/10	<u>Tema 7:</u> sistemas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales.	Físico-Química/Dana Loureiro
11	30/10	<u>Tema 8:</u> ciclos geoquímicos	Q. Inorgánica/M. Frascaroli
12	04/11	SEMINARIOS	

«Química ambiental» es asignatura de grado para Licenciatura en Química y asignatura electiva para las demás carreras, excepto plan 1997 y 2007. Los alumnos de este plan pueden optar por ella como asignatura electiva

Condiciones para aprobar la asignatura

1) Asistencia a clases teóricas : 80%

2) Aprobación del parcial / seminarios (o el respectivo recuperatorio, 06/11)

Química medioambiental



Todo proceso químico/físico tiene que ser realizado/evaluado en un contexto de bajo impacto ambiental (síntesis químicas, producción industrial, estudios ambientales, etc)

Conservación del medio ambiente

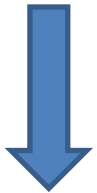
La vida transcurre en un medio ambiente global que podría ser dividido en : a) suelo; b) ríos, lagos, lagunas, océanos (aguas superficiales) y aguas subterráneas; c) atmósfera

La *química de la atmósfera* es una disciplina que ha ido cobrando cada vez más importancia: a medida que la comunidad internacional presta más atención a indicadores ecológicos se logran acuerdos internacionales (como el *protocolo de Kioto* para reducir las emisiones de *gases de efecto invernadero*),

**INVESTIGACIÓN
APLICADA**



**En nuestro grupo
de investigación**



**INVESTIGACIÓN
BÁSICA, BÉLGICA,
HUNGRÍA Y CHILE**

Eliminación de As, Cr, V, Mo y Se (casos particulares)
Eliminación de sustancias tóxicas (orgánica e inorgánicas) en efluentes industriales-Empresa Tekmin-UNR

(Proyecto UNR INCLUSIVA)

Control de silicatos solubles , dureza de aguas,
Convenio Petrobrás-UNR

Determinación de Cr, especiación, Unidad Funcional Administrativa de la Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires-UNR, partículas y sedimentos, **convenio (UNICEN)-UNU**

Abatimiento de As en napas superficiales de comunas de la Provincia de Santa Fe. Especiación de As(III) y As(V) → nuevo método analítico, complementación con la ósmosis inversa. **(Proyecto UNR INCLUSIVA y SECRETARÍA DE INOVACIÓN PRODUCTIVA DE LA PROVINCIA DE SANTA FE, PICT 2016)**

PICT 2016 :Desarrollo de nuevos adsorbentes híbridos orgánicos- inorgánicos y su aplicación en el tratamiento de efluentes y aguas subterráneas contaminadas por arsénico, molibdeno, cromo y/o selenio.

1- Convenio de “COOPERACIÓN Y ASISTENCIA” con el objeto de brindar a la empresa TEKMIN un Servicio Especializado de, análisis y asesoramiento.

2- Servicio Especializado de análisis y asesoramiento, con el objetivo de investigar: pH, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión totales, curva de distribución de partículas por tamaño, concentración de sílice soluble.

Acta acuerdo entre la Secretaría de Extensión Universitaria de la FBioyF de la UNR para prestar servicios a terceros. Organismo al que se le prestó el servicio: PETROBRAS ARGENTINA SOCIEDAD ANONIMA.

3- Servicio Especializado de análisis y asesoramiento, con el objetivo de investigar: determinación de Cr(III), Cr(VI) y Cr total, detección de óxidos de cromo en el material suspendido en agua. También se analizó la presencia de óxidos de manganeso.

Acta acuerdo entre la Secretaría de Extensión Universitaria de la FBioyF de la UNR para prestar servicios a terceros. Organismo al que se le prestó el servicio: Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Período: 2015. Rol: Responsable

4-Se determinó la concentración de As(V) o As(III) en 4 muestras líquidas de agua de napa aportadas por la Lic. Florencia Vaquero. De la localidad de Vicuña Mackena, Córdoba.

7-Andino (Santa Fe), se determinó: pH, dureza, Cr, As, nitrato, nitritos y color,

8-La Rivera (Santa Fe), determinación de As(V)/As(III),

9-San Javier (Santa Fe), determinación de As(V)/As(III)

5- detección/remisión de As(V), una charla informativa en la ciudad de Pueblo Esther. La misma fue convocada a pedido de vecinos de la citada ciudad, preocupados por la presencia de arsénico en las napas de uso diario. A la mencionada charla asistieron, además del personal de la cooperativa de agua local, personal de Aguas santafesinas, concejales y el intendente. Durante su desarrollo, se expusieron brevemente, nociones sobre la contaminación local de las napas por Arsénico y las opciones de tratamiento y prevención para el uso de ese agua. Finalmente, se respondieron preguntas de diversa índole realizadas por los vecinos. Se dejó abierta la posibilidad de nuevos encuentros para continuar trabajando con el equipo de gestión de la ciudad, para el mejoramiento de la calidad de agua y el exceso a información adecuado sobre su uso mediante distintos formatos, para la comunidad. Consejo deliberante de Pueblo Esther (Provincia de S. Fe). Noviembre 2019.

<http://r21noticias.com.ar/vecinos-reunidos-por-el-agua-en-pueblo-esther/>

<http://r21noticias.com.ar/vecinos-de-pueblo-esther-se-mueven-por-el-agua/>

1-Response surface methodology and optimization of arsenic continuous sorption process from contaminated water using chitosan, Bárbara Perez Mora, Sebastián Bellú, María Florencia Mangiameli, María Inés Frascarolia and Juan Carlos González, *J. of Water Process Engineering* 32 (2019) 100913

2-Optimization of continuous arsenic biosorption present in natural contaminated groundwater, Bárbara E Pérez Mora, Silvia I García, Sebastián E Bellú, and Juan C González, María F Mangiameli, *J. Chem Technol Biotechnol*, 2019,94:547-555

3-Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater, F. A. Bertoni, J. C. González, S. García, L. F. Sala, S. E. Bellú, *Carbohydrate polymers*, 180, 2018, 55-62

4-EPR and DFT analysis of biologically relevant Chromium(V) complexes with D-glucitol and D-glucose, S. Van Doorslaer, Q. Beirinckx, K. Nys, M. F. Mangiameli, B. Cuypers, H. Vrielinck and J. C. González, [*J. Inorg. Biochem.*](#), 2016, 162, 216-226.

5-Application of soy hull biomass in removal of Cr(VI) from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies, P. S. Blanes, M. E. Bordoni, J. C. González, S. García, A. M. Atria, Luis F. Sala, S. E. Bellú, *J. of Env. Chem. Eng.* 4, 2015, 516–526.

6- Application of green alga biomass for Mo(VI) sorption from contaminated water. kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies, F. A. Bertoni, A. Medeot, J. C. González, S. E. Bellú, L. F. Sala, *J. of Colloid and Interface Science* 446, 2015, 122–132.

La Química ambiental

Química del suelo

Organismos, agroquímicos y residuos tóxicos de origen antropogénico

Química de la atmósfera

Capa de ozono, efecto invernadero

Química del agua

Solamente el 0,83% del agua total del planeta es dulce y accesible. Calidad, propiedades fisicoquímica, tratamientos

La Química ambiental

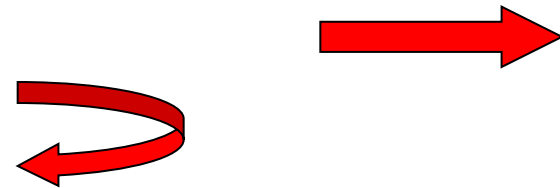
Contaminantes y cambios climáticos

Flujo de materia y energía (entre aire, agua y tierra), contaminación (antropogénica) y ciclos bioenergéticos

La atmósfera

La atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea a la tierra y se comenzó a formar hace 4.600 millones de años con el nacimiento de la tierra

La atmósfera primitiva estaba formada por CO_2 , N_2 , NH_3 , vapor de agua y pequeñas cantidades de H_2 , CH_4 y CO pero no contenía oxígeno



**Atmósfera
anaeróbica**

**Imposible concebir la vida tal como
la conocemos en la actualidad**

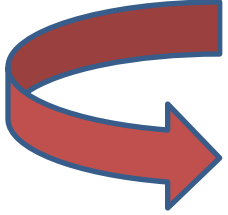
¿Como se formó el oxígeno?

Nuestra atmósfera debe su alto contenido de oxígeno a una combinación de procesos geológicos y biológicos.

Para estudiar la atmósfera primigenia, los científicos examinan las huellas químicas que quedan grabadas en las piedras. Algunas de ellas tienen moléculas que sólo pudieron formarse con la presencia de oxígeno

➔ rocas más antiguas (30.000 años) no hay trazas de que haya existido oxígeno en la atmósfera, si en dióxido de carbono, metano y nitrógeno.

→ rocas menos antiguas (3.000 años) hay trazas de moléculas que solo pudieron formar con oxígeno



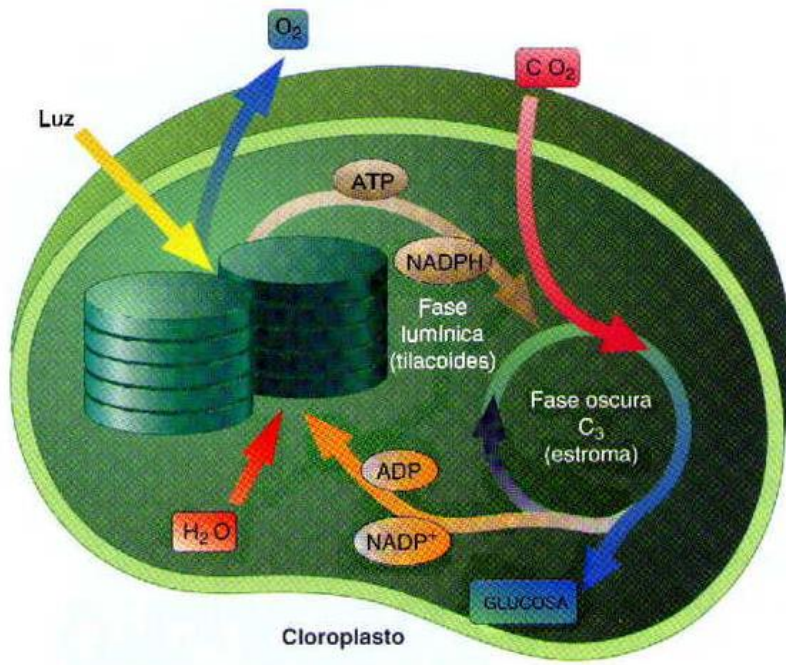
En esta atmósfera primitiva, los rayos solares descomponían el dióxido de carbono en pequeñas cantidades de oxígeno, que desaparecía casi al instante → alta reactividad



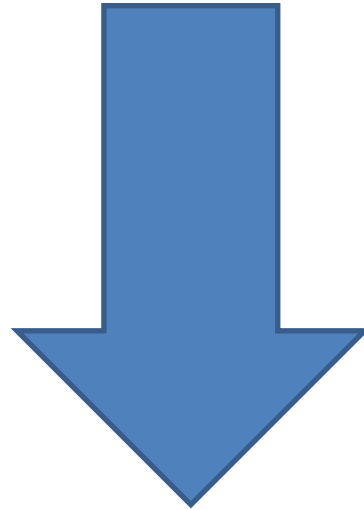
0,03% → como se explica el 21% ?

Algo comenzó a cambiar hace 3.000 millones de años

➔ hace tres mil millones de años pequeños organismos habían evolucionado en los mares (que se originaron por condensación del vapor de agua atmosférico) de tal manera que podían efectuar fotosíntesis. Mientras flotaban en la **superficie marina**, estos organismos se alimentaban de la luz solar y el CO_2 , mientras desechaban oxígeno a la atmósfera.



➔ nuestra atmósfera era ligeramente reductora hasta que hace 1.000 millones de años llegó a tener una composición similar a la actual



En la actualidad su composición
es

Composición de la atmósfera terrestre (aire seco, porcentajes)

Gas	Volumen (%)	
<u>nitrógeno</u> (N_2)	78,084	
<u>oxígeno</u> (O_2)	20,946	
<u>argón</u> (Ar)	0,9340	
<u>dióxido de carbono</u> (CO_2)	0,0387	
<u>neón</u> (Ne)	0,001818	
<u>helio</u> (He)	0,000524	
<u>metano</u> (CH_4)	0,000179	
<u>kriptón</u> (Kr)	0.000114	
<u>hidrógeno</u> (H_2)	0,000055	
<u>óxido nitroso</u> (N_2O)	0,00003	
<u>xenón</u> (Xe)	9×10^{-6}	
<u>ozono</u> (O_3)	0% a 7×10^{-6}	
<u>dióxido de nitrógeno</u> (NO_2)	2×10^{-6}	
<u>yodo</u> (I_2)	1×10^{-6}	
<u>monóxido de carbono</u> (CO)	0,1	
<u>amoniaco</u> (NH_3)	trazas	

Gas	Reaccionan
He	
Ne	
Ar	
Kr	
Xe	
inertes	
O_2	Reaccionan
N_2	Descargas eléctricas
CO_2	Rayos UV
	Actividad humana



Monóxido de carbono: CO(g)

El CO(g) se forma por la combustión incompleta de los materiales que contienen carbono – por ejemplo, los combustibles fósiles.

En Estados Unidos se produce $1 \times 10^{14} \text{g}$ de CO(g) cada año (las *dos terceras partes* proviene de los automóviles).

El *monóxido de carbono* es una *molécula poco reactiva* y en consecuencia no encierra un riesgo directo para la vegetación o para los materiales. Sin embargo, afecta a los humanos.

Tiene la capacidad de unirse con la hemoglobina. Una molécula de hemoglobina capta en el pulmón una molécula de oxígeno, la cual reacciona con el átomo de hierro para formar la *oxihemoglobina*. A medida que la sangre circula, la molécula de $\text{O}_2(\text{g})$, se libera en los tejidos que lo requieren para el *metabolismo celular* (los procesos químicos que se efectúan en la célula).

También el CO(g) se une de igual modo al hierro de la hemoglobina. El complejo se llama *carboxihemoglobina* y se representa como COHb(ac) . La *afinidad* de la *hemoglobina humana* por el CO(g) es alrededor de 210 veces mayor que para el $\text{O}_2(\text{g})$. Como resultado, una cantidad relativamente pequeña de CO(g) puede *inactivar* una *fracción significativa* de la *hemoglobina* de la sangre para el transporte de oxígeno.

Cambios en la composición de la atmósfera por la actividad antropogénica (humana)

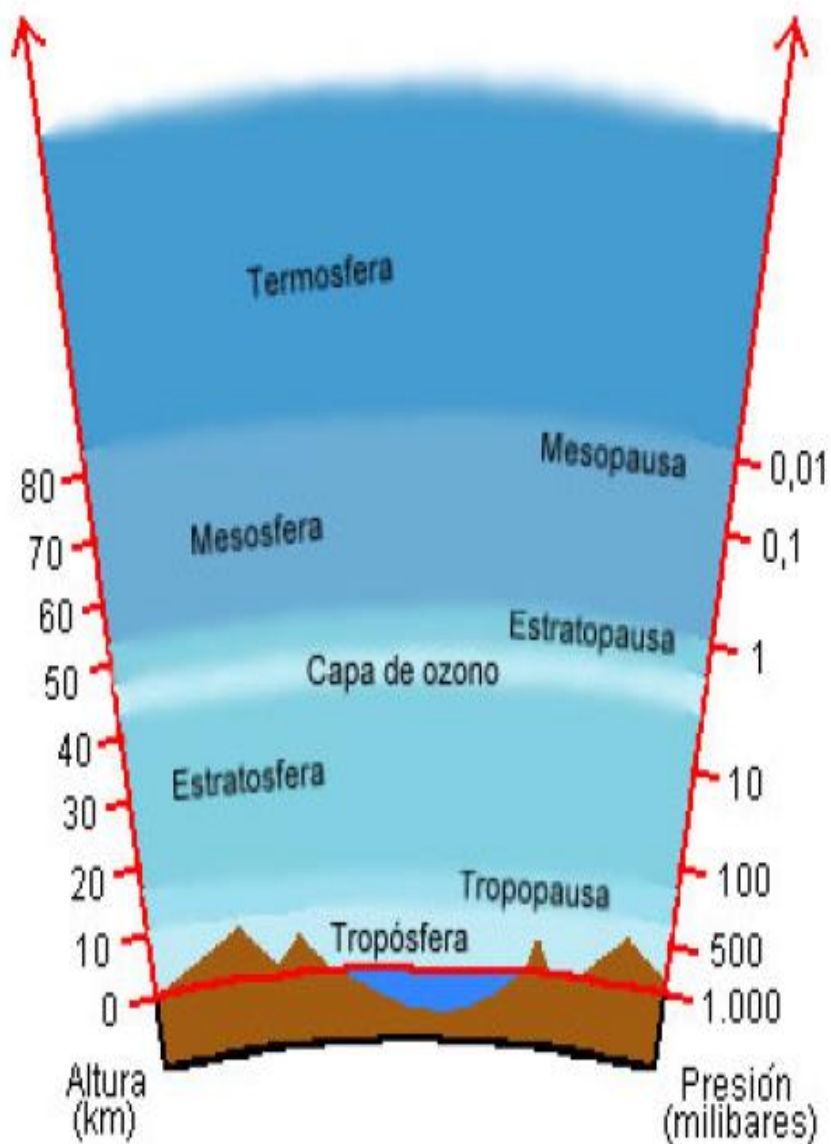
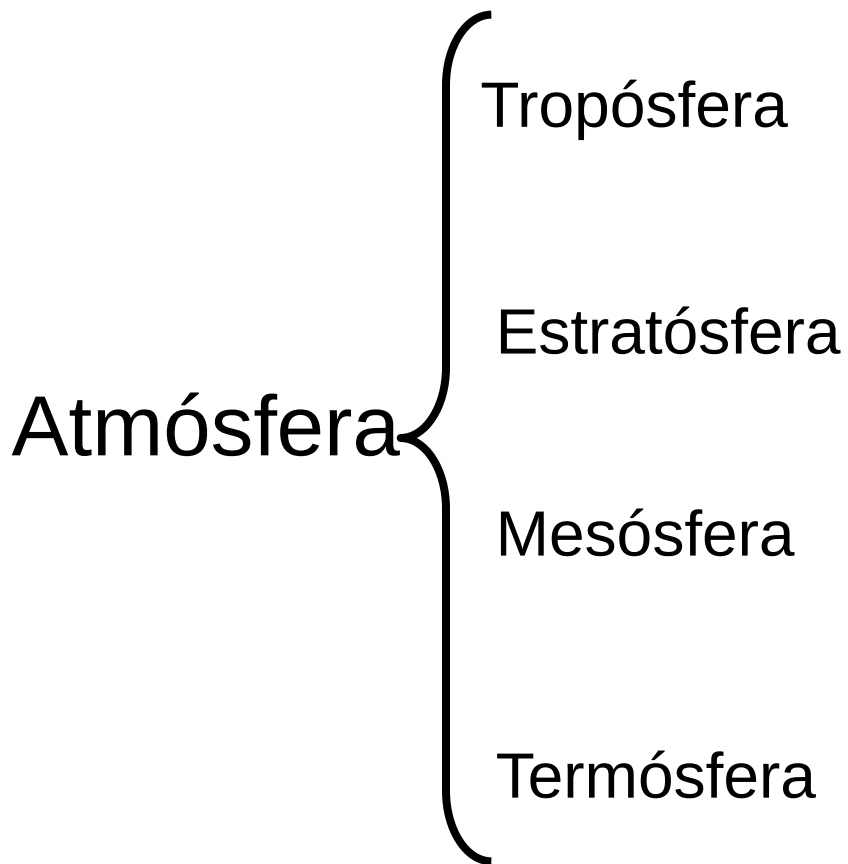
las emanaciones provenientes de los vehículos

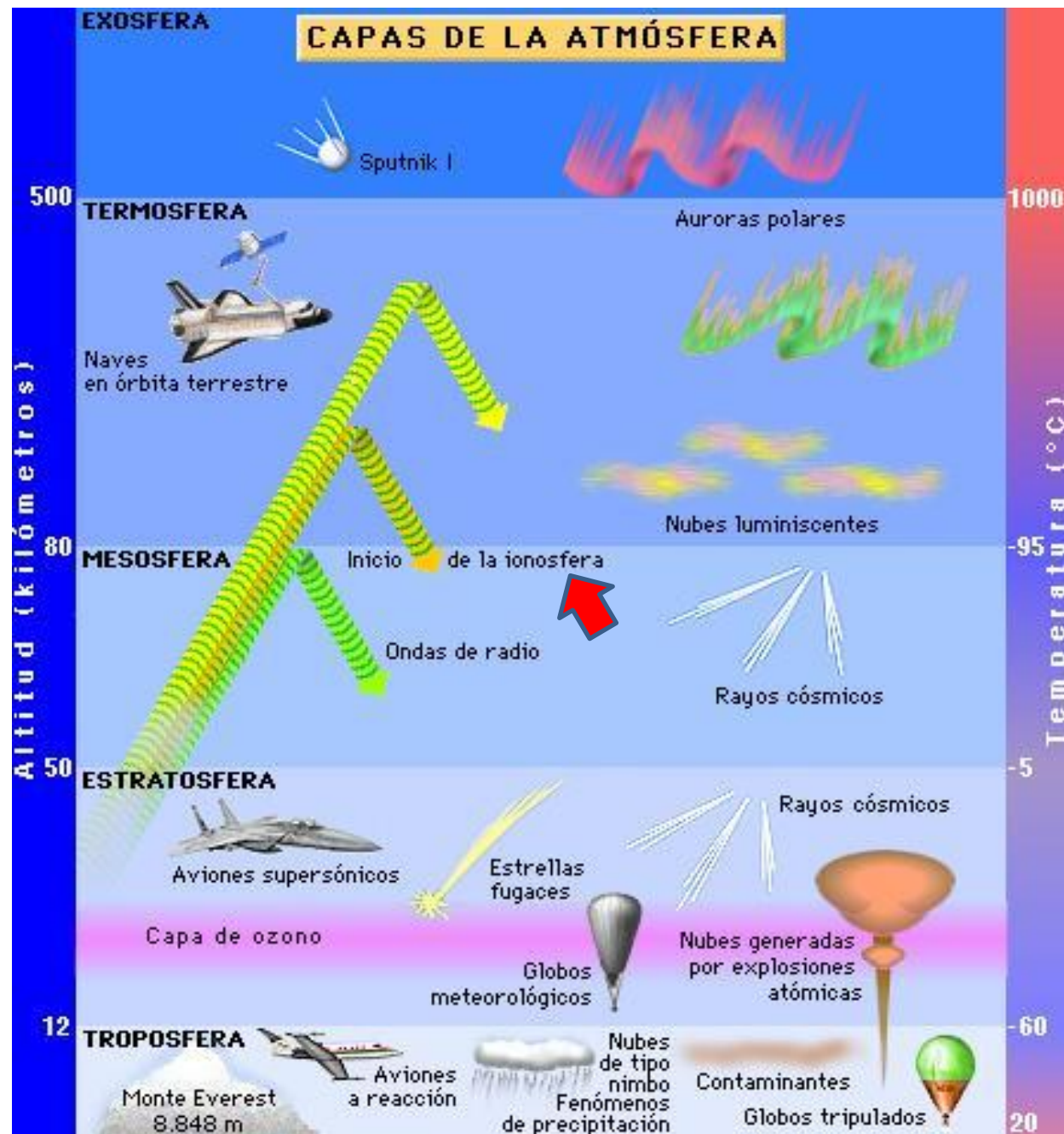
Quema de combustibles para generar energía

La actividad industrial

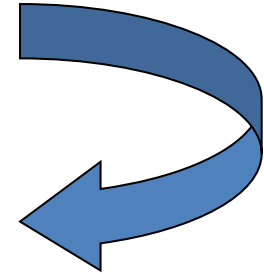
Centrales Termoeléctricas (SIEMENS)

Altos horno, hornos de lecho fluido (ACINDAR)





Dependencia de temperatura con la altitud



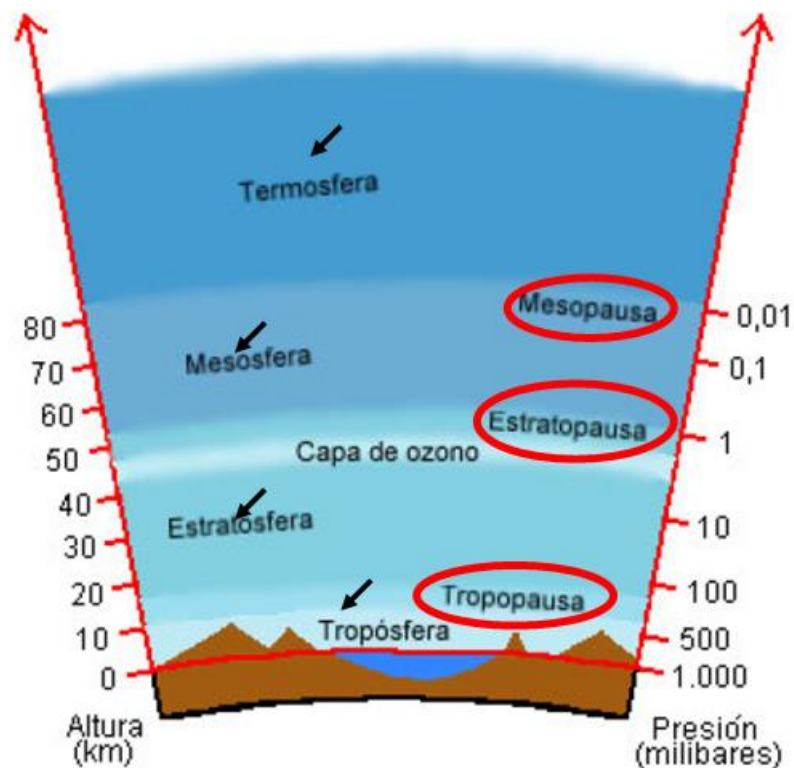
La Tropósfera

La troposfera es la capa inferior (más próxima a la superficie terrestre) de la atmósfera de la Tierra. A medida que se sube, disminuye la temperatura en la troposfera. En la troposfera suceden los fenómenos que componen lo que llamamos *tiempo o clima*



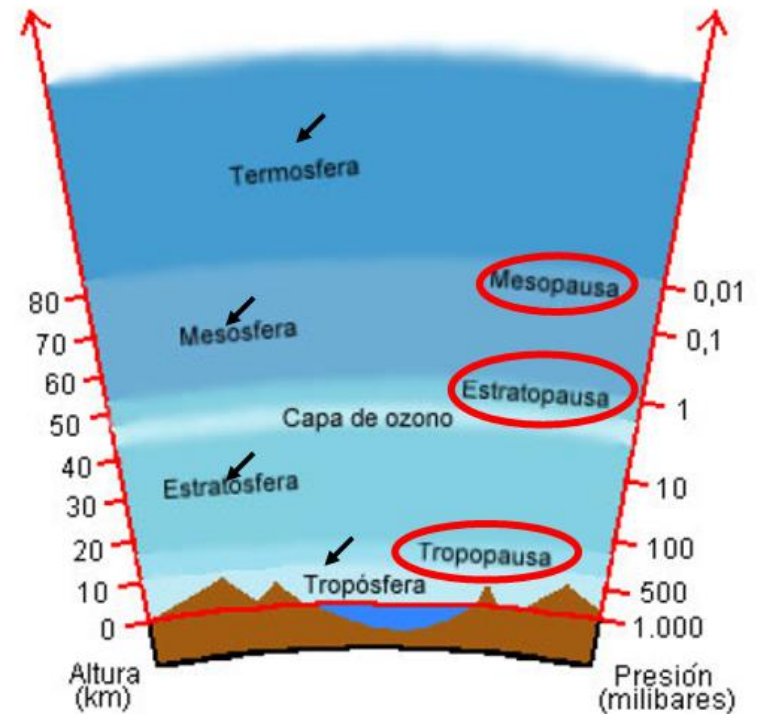
Nivel 0: superficie terrestre.

Troposfera se extiende hasta **7 a 17 km** por encima de la superficie terrestre. La temperatura promedio es de 14°C pero disminuye con la altitud (mínimo, -58°C). La presión atmosférica de la tropósfera de aproximadamente 1 atm (760 mm de Hg o 1 bar)



La Estratósfera

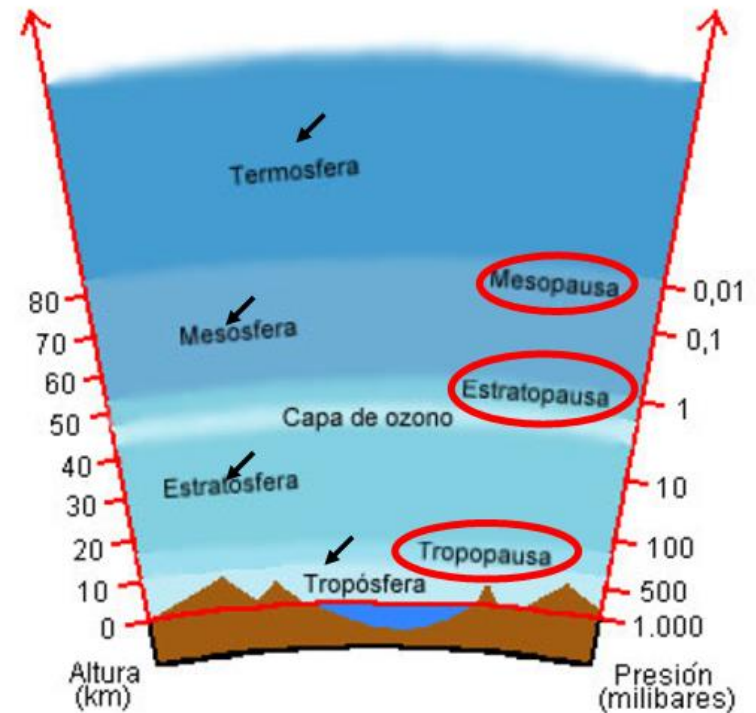
*La estratósfera es la segunda capa de la atmósfera de la Tierra. A medida que se sube, la **temperatura en la estratósfera aumenta**. El ozono provoca que la temperatura suba ya que absorbe ondas electromagnéticas peligrosas del sol y las convierte en calor. La estratosfera está por encima de la **tropósfera**. Se extiende desde la tropósfera hasta **50 km** por encima.*



La Mesósfera

La mesosfera es la tercera capa de la atmósfera de la Tierra. La temperatura disminuye a medida que se sube, como sucede en la **tropósfera**. Puede llegar a ser hasta de -90°C . Es la zona más fría de la atmósfera!

La mesosfera empieza después de la **estratósfera**. A veces, se puede distinguir la mesosfera en la orilla de un planeta (como una banda azul)



Mesósfera se extiende hasta **90 km** por encima de la superficie terrestre.

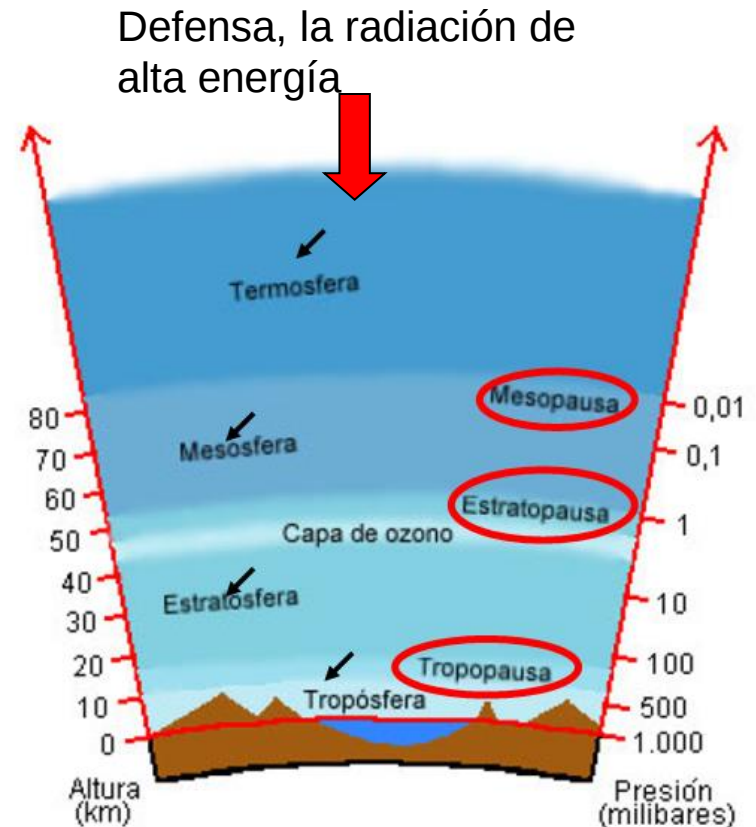
La Termósfera

La termósfera es la cuarta capa de la atmósfera de la Tierra. Se encuentra arriba de la **mesósfera**.

A esta altura, el aire es muy tenue y la temperatura cambia con la actividad solar. Si el sol está activo, las temperaturas en la termosfera pueden llegar a 1.500°C y ¡hasta más altas! (día)

La termósfera de la Tierra también incluye la región llamada **ionósfera**.

Los trasbordadores espaciales giran alrededor de la Tierra en la **Termósfera**.



Termósfera se extiende hasta **500 km** por encima de la superficie terrestre.

La Exósfera

La última capa de la atmósfera de la Tierra es la exósfera. *Esta es el área donde los átomos se escapan hacia el espacio.*

La fotografía muestra la Tierra, su atmósfera (es muy probable que las nubes sean de la tropósfera y de la estratósfera), el borde del planeta (la curva azul oscuro y la orilla que corresponden a la mesósfera y la termósfera), todo eso terminado por la **exósfera** (del azul más oscuro a negro) que se continúa en el espacio.



Exosfera se extiende hasta **más de 500 km** por encima de la superficie terrestre.

+500 km

Exosfera

500 km

Termosfera



90 km

Mesosfera

50 km

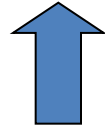
Estratosfera



10-12 km

Troposfera





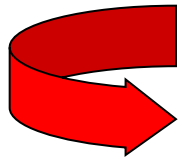
atmósfera superior (mesósfera), por arriba de los 120Km

El O_2 (g) absorbe gran parte de la radiación de alta energía de longitud de onda corta, proveniente del espectro solar, antes de que llegue a la atmósfera inferior. Al hacerlo se forma el oxígeno atómico, O (g).

400 Km	O_2 (1%)	O (99%)
130 Km	O_2 (50%)	O (50%)
<130 Km	Predomina O_2	

La energía de disociación del enlace de N_2 (g) es elevada $\rightarrow$ 951 kJ/mol (mucho más endotérmica que la del O_2)

Los fotones de longitud de onda muy corta poseen suficiente energía para disociar esta molécula.



$$E = h \nu$$

El resultado general es que en la atmósfera superior se forma muy poco nitrógeno atómico debido a la disociación de N_2 (g).

Fotoionización (1.901) Guillermo Marconi

- ➔ se creía que las ondas de radio viajaban en línea recta, se supuso que la comunicación por radio sobre la Tierra era imposible a grandes distancias.
- ➔ Marconi en 1.901, establece una comunicación radial entre Inglaterra y Estados Unidos (2.500 Km de distancia).
- ➔ 1.921 mediante estudios experimentales se estableció la *existencia de electrones en la atmósfera superior (comienza en la mesósfera y continúa en la termosfera)*

Proceso Energía de ionización

	(kJ/mol)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
$\text{N}_2 + h\nu \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	1495	80,1
$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	1205	99,3
$\text{O} + h\nu \rightarrow \text{O}^+ + \text{e}^-$	1313	91,2
$\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$	890	134,5

El oxígeno y la generación de iones en la atmósfera superior absorben la mayor parte de los rayos UV →

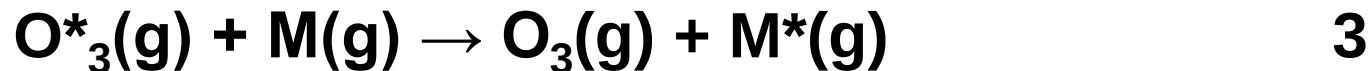
Ultravioleta A (onda larga)	UVA	400 – 315
Ultravioleta B (onda media)	UVB	315 – 280
Ultravioleta C (onda corta)	UVC	280 – 100
Ultravioleta lejano	FUV	200 – 122
Ultravioleta extremo	EUV	121 – 10

Capa de ozono en la atmósfera superior

- N_2 , el O_2 y el NO (g) *absorben fotones con longitudes de onda menores a 240 nm*
- *el ozono absorbe fotones con longitudes de onda en el rango de 240 a 310 nm.*

Consideremos *cómo se forma el ozono en la atmósfera superior y cómo absorbe los fotones.*

90 Km → radiación ionizante absorbida. La [O₂] en la mesósfera y estratósfera es elevada y se produce la reacción 2



A que altura la velocidad de formación de O₃ es mayor?

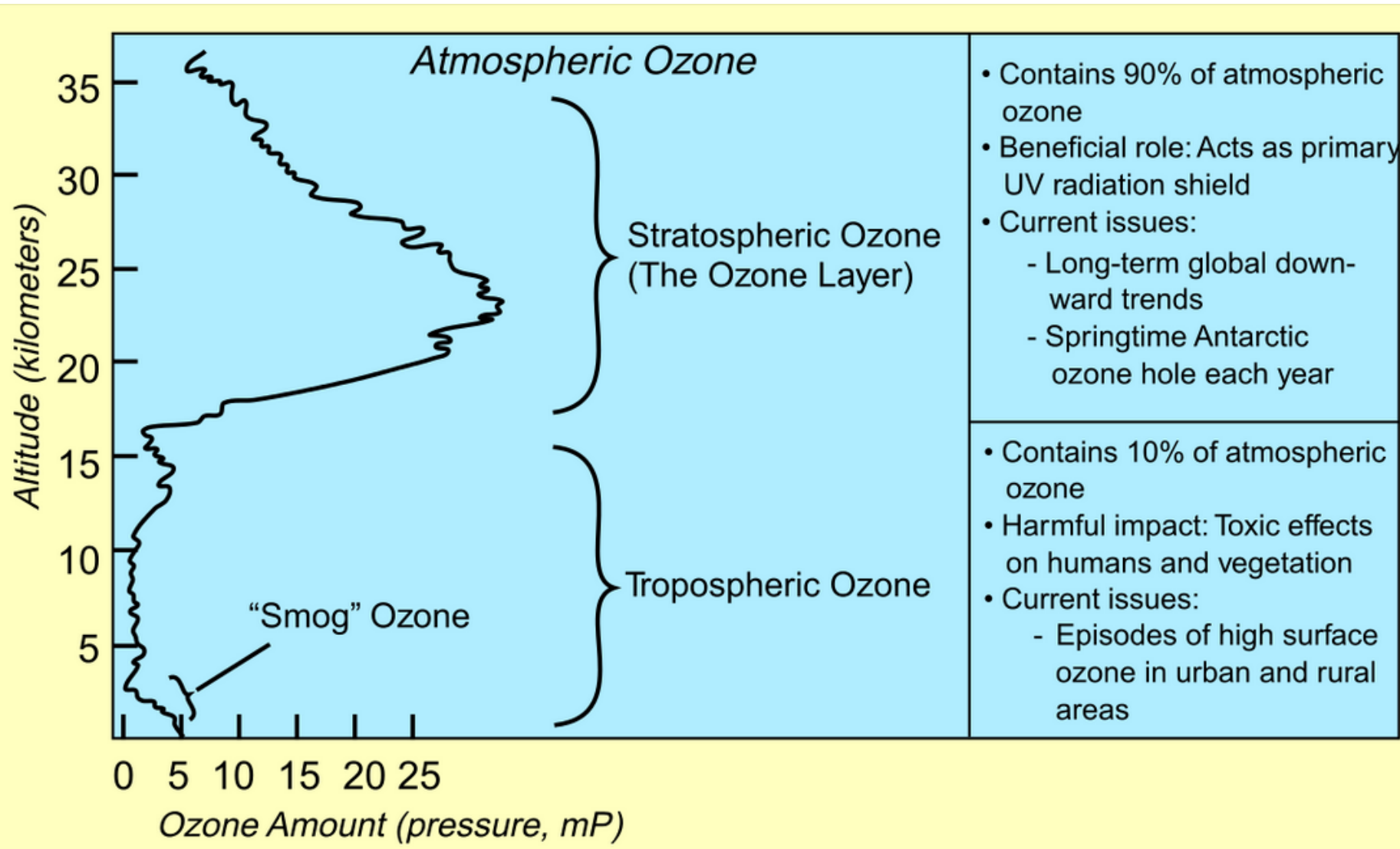
La velocidad con que se forma el ozono depende de:

- a) directamente de la velocidad de choques estabilizantes (reacción 3) y**
- b) inversamente de su descomposición (inversa reacción 2)**



La mayor velocidad de formación de O_3 ocurre a los 20-25 Km de altura

Esquema de la distribución de ozono en la atmósfera. El pico superior corresponde a lo que llamamos capa de ozono.





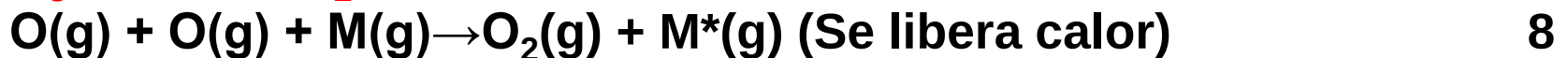
Tiempo de vida media relativamente corto → se requiere 105 kJ/mol para descomponerlo en O_2 y O

105 kJ/mol → fotones de 200-300 nm

La capa de ozono impide que estos fotones de alta energía lleguen a la Tierra. La vida no sería posible en presencia de esta radiación de energía elevada. El "escudo de ozono" es esencial para la vida en el planeta Tierra.

➔ *las moléculas de ozono* que se forman en este escudo, *representa solamente una fracción de los átomos de oxígeno* que existen en la estratosfera. Esto se debe a que *las moléculas de ozono se destruyen continuamente* a medida que se forman.

La *fotodescomposición* del ozono invierte *la reacción* que origina su formación. Tenemos así un proceso cíclico de formación y descomposición de ozono, que se resume como sigue (*ecuaciones 5 a 8*):



➔ Los procesos indicados en las *ecuaciones 5 y 7* son *fotoquímicos*; emplean un fotón solar para iniciar una reacción química.

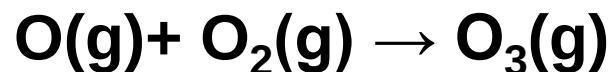
➔ Los procesos indicados en las *ecuaciones 6 y 8* son *reacciones químicas exotérmicas*.

El resultado neto de estos cuatro procesos consiste en un ciclo en el cuál la energía radiante solar se convierte en *energía térmica*.

El ciclo de la atmósfera en la estratosfera es responsable del aumento de temperatura que llega a su máximo en la *estratopausa*

Finalmente, el aire que respiramos, contiene 0,02 ppm de O_3 , pero en el verano se incrementa a 0,1 ppm, como resultado de la acción de la luz solar sobre el dióxido de nitrógeno emitido por la actividad automotriz.

luz del sol, el $NO_2(g)$ se disocia en $NO(g)$ y átomos de $O(g)$ los cuales pueden reaccionar con el $O_2(g)$ atmosférico, en presencia de una tercera molécula que actúa como una “*pileta energética*”, para producir ozono.



El ozono es un oxidante poderoso→ daño pulmonar y efectos perjudiciales a los seres humanos y al ambiente natural, cáncer de piel y cataratas, supresión de la respuesta del sistema inmunológico, daño en las cosechas y al fitoplancton.

límite = 0,1 ppm.

Por contraste al efecto del ozono presente en la zona de estratósfera, es vital para la existencia del planeta, porque las moléculas de ozono absorben la radiación ultravioleta.

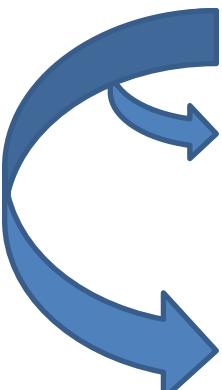
Disminución de la capa de ozono

En 1974, Investigadores de la U. de California, propusieron que el cloro de los clorofluorcarbonos (CFCs) puede agotar la capa de ozono.

CFI_3 (Freón 11)

CF_2Cl_2 (Freón 12)

empleados en exceso como gases refrigerantes, aires acondicionados y en la fabricación de plásticos



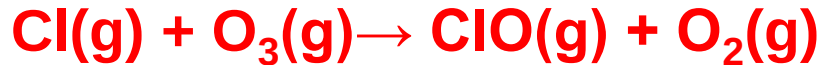
son no reactivos en la atmósfera inferior; *insolubles en agua* y por ello no son removidos de la atmósfera por la lluvia.

la falta de reactividad que los hace comercialmente útiles, les permite sobrevivir en la atmósfera y difundirse ocasionalmente en la *estratosfera* → existen varios millones de toneladas de CFCs en la atmósfera

Radiaciones de 190 a 225 nm, causan la fotólisis de un enlace de carbono-cloro de los CFCs



→ los átomos de cloro se *forman a mayor velocidad a una altitud* de 30 Km.



El ClO(g) reacciona con oxígeno atómico para formar nuevamente cloro atómico



El resultado neto de estas reacciones es la conversación de O₃ en O₂.

Los átomos de Cl actúan como catalizadores de la reacción de descomposición del ozono → se estima que un átomo de cloro puede destruir 100,000 moléculas de ozono antes de ser atrapado

Pregunta 1- Indicar si las siguientes expresiones son verdaderas o falsas.

En el caso de ser falsas, realizar una breve justificación:

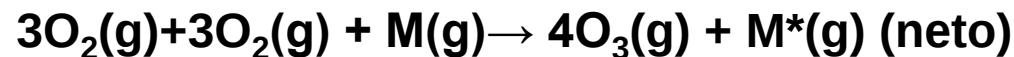
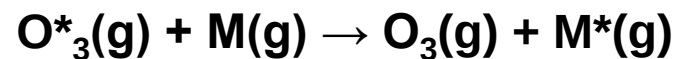
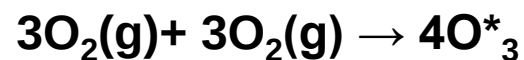
La atmósfera se divide en tres regiones: *tropósfera*, *mesósfera*, *termósfera*. La temperatura de la atmósfera varía de un modo uniforme de acuerdo con la altitud. Sobre la superficie, en la *tropósfera*, la temperatura aumenta al disminuir la altitud hasta alcanzar un máximo de 415K a 50Km. Casi toda *la vida se manifiesta en la mesósfera*.

R1 : Falsa. La atmósfera se divide en cuatro regiones: *tropósfera*, *estratósfera*, *mesósfera*, *termósfera*. La temperatura de la atmósfera varía de un modo complejo de acuerdo con la altitud. Sobre la superficie, en la *tropósfera*, la temperatura decrece al aumentar la altitud hasta alcanzar un mínimo de 215K a 12Km. Casi toda *la vida se manifiesta en la tropósfera*.

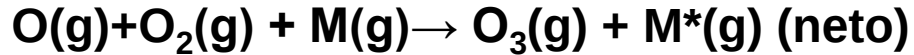
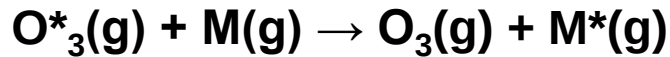
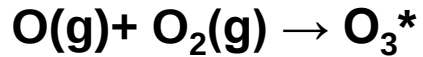
Pregunta 2: Aunque la porción exterior de la atmósfera, más allá de la *estratosfera*, contiene solamente una pequeña fracción de la masa de la atmósfera; juega un papel importante en la determinación de las condiciones de vida en la superficie terrestre. Esta capa superior se constituye en el bastión de defensa externo contra el peligro de la radiación y las partículas de alta energía que bombardean continuamente al planeta. A medida que esto sucede, las moléculas y los átomos de la atmósfera superior experimentan cambios químicos.

R 2. Verdadera.

Pregunta 3: Indicar si el siguiente mecanismo es el que corresponde a la formación de $O_3(g)$:



R 3. Falsa, el verdadero mecanismo es:



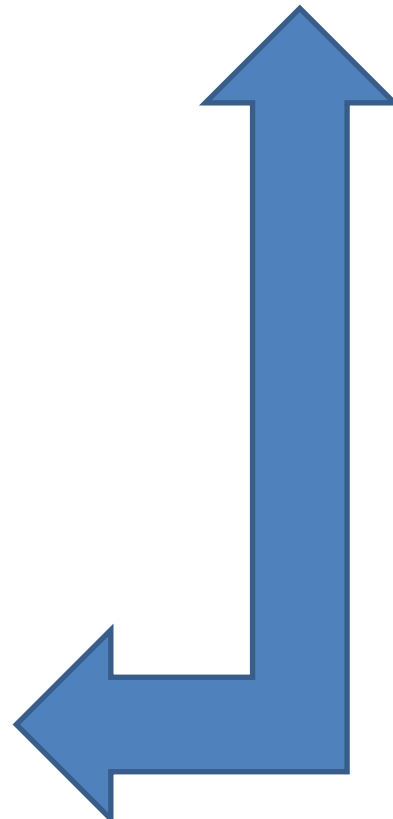
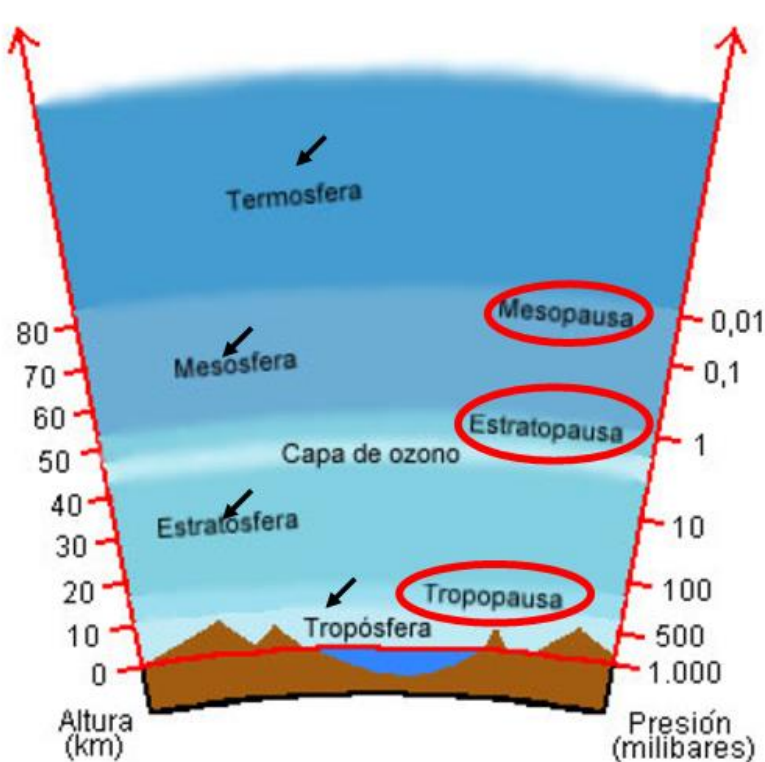
Pregunta 4: Calcular la longitud de onda de un fotón capaz de romper un enlace entre dos átomos cuya energía de unión es 495 kJ/mol

Datos: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ js}$; $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Química de la tropósfera

Las reacciones de fotodisociación y fotoionización explicadas, ocurren en la atmósfera superior. *Estos procesos dan como resultado una absorción casi completa de la radiación solar de menos de 300 nm, antes de que llegue a la tropósfera.*

Ya que los principales constituyentes de la tropósfera no interaccionan con radiaciones de longitud de onda mayor a 300 nm, las *reacciones fotoquímicas* que se efectúan en la tropósfera se llevan a cabo en ***mucha menor proporción.***



Composición de un aire contaminado típico

Componente/Fuente	Aire puro (ppm)	Aire contaminado
SO₂ Gases volcánicos, Incendios forestales, acción bacteriana, combustión de fósiles, procesos industriales	0,001-0,01	0,02-2,0 ppm
CO ₂ Descomposición de la materia orgánica. Combustión de combustibles fósiles, liberación a partir de los mares	310-330	350-700 ppm
CO Descomposición de materia orgánica, combustiones incompletas, emanaciones de procesos industriales	< 1,0 ppm	5-200 ppm
NO_x Descargas eléctricas, motores de combustión	0,001-0,01 ppm	0,01-0,5 ppm
CH ₄ Descomposición de materia orgánica. Emanaciones gaseosas a partir del ganado vacuno	1 ppm	1-20 ppm
partículas	10-20 µg/m ³	70-700 µg/m ³

La combustión del carbón y del petróleo son los responsables de un 80% del total de SO₂ (g) liberado en Estados Unidos

En un *ambiente urbano típico no muy contaminado*, el nivel de dióxido de azufre es alrededor del 0,08 ppm → esta concentración es considerablemente inferior a la del CO.

A pesar de ello, el dióxido de azufre se considera como el peligro más serio para la salud entre los contaminantes mencionados, especialmente para las *personas con dificultades respiratorias*

El SO₂ proveniente de la combustión del carbón y del petróleo, dependen del nivel de su contenido de azufre.

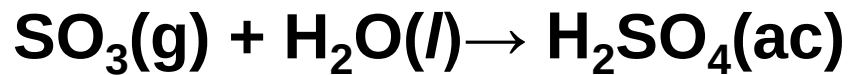
Petróleo del Oriente Medio → bajos en contenido de azufre (más caro)

Petróleo de Venezuela → azufre elevado (más barato).

Debido a nuestro interés en la contaminación (!!!!) con SO₂ (g), el petróleo con bajo en azufre tiene mayor demanda y, en consecuencia, su precio es mayor.

También contribuyen a elevar la concentración de SO_2 las erupciones volcánicas y otras fuentes como el $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (proviene del metabolismo bacteriano del fitoplacton → se oxida a SO_2)

30 millones de toneladas de $\text{SO}_2(\text{g})$ a la atmósfera en Estados Unidos cada año



La presencia del $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ en la lluvia es responsable en gran parte del fenómeno de la *lluvia ácida*. (También contribuyen los **NOx**, que forman $\text{HNO}_3(\text{ac})$)

Hace unos **200 años**, la lluvia tenía un valor de **pH** entre **6 a 7,6** unidades de pH

La lluvia

La lluvia normalmente presenta un *pH* de ***aproximadamente 5,65*** (ligeramente ácido), debido a la presencia del **CO₂** (g) atmosférico, que forma *ácido carbónico*, **H₂CO₃** (ac). Sin embargo, ahora, es común encontrar regiones que la lluvia presente un valor de pH entre **4 y 4,5** unidades de pH.

El valor del **pH** de la *niebla* ha descendido hasta alcanzar **2,0** unidades de **pH** (En la Ciudad de los Ángeles (USA))

El valor del **pH** de las aguas naturales superficiales normales presenta valores en el rango de **6,5 a 8,5**. A niveles de **pH** por debajo de **4,0**, son *destruidos* todos los *vertebrados*, la *mayor parte* de los *invertebrados*, y muchos *microorganismos*.

Efectos de la lluvia ácida

Los lagos más susceptibles son los que tienen bajas concentraciones de iones básicos, como HCO_3^-

La *lluvia ácida* afectó profundamente determinados lagos en: Europa del norte, norte de Estados Unidos y en Canadá. La acidez ha reducido dramáticamente las poblaciones de peces y los bosques.

300 lagos en el *Estado de Nueva York* (USA) no contienen peces
140 lagos en Ontario en Canadá están desprovistos de vida.

La *lluvia ácida* corroe muchos metales y materiales de construcción. Por ejemplo, el mármol y la *piedra caliza*, cuyo constituyente principal es $\text{CaCO}_3(\text{s})$, es fácilmente atacados por la *lluvia ácida*.

La lluvia ácida, corroe las construcciones. Puede disolver, por ejemplo, el **carbonato de calcio**, CaCO_3 (s), y afectar de esta forma a los **monumentos y edificaciones** construidas con **mármol** o piedra **caliza**.



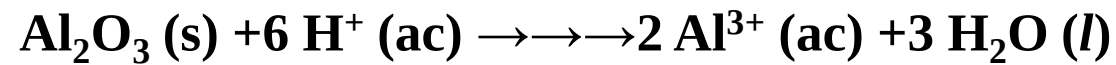
Un efecto indirecto es que los **protones**, H^+ , procedentes de la lluvia ácida arrastran **iones** del suelo; como consecuencia, se produce **un empobrecimiento de nutrientes esenciales** y el **estrés en las plantas**, que las hace más vulnerables a las **plagas**. Si en cambio, los afectados son los cuerpos acuíferos, se produce la redisolución de las formas precipitadas de los iones.

En ambos casos es un comportamiento típico para compuestos de ***cationes*** como hierro, calcio, aluminio, plomo o zinc.



También hay que considerar que los ***nitratos*** y ***sulfatos***, sumados a los cationes ***lixiviados*** de los suelos, contribuyen a la ***eutrofización*** de ríos y lagos, embalses y regiones costeras, lo que deteriora sus condiciones ambientales naturales y afecta negativamente a su aprovechamiento.

Tomemos como ejemplo el elemento *aluminio* depositado en el fondo de un lago cuyo pH natural se encuentra en el rango 5,5-7,0. El ion Al^{3+} se encontrará precipitado en el fondo, como $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$. Por acción de la lluvia ácida desciende el pH del lago a valores inferiores a 5,0 $\rightarrow$ se produce la redisolución del óxido de aluminio.



El ion $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$ en un medio ácido por debajo de 5,0 unidades de pH, se encuentra mayormente como $[\text{Al} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} (\text{ac})$. Los peces respiran por las branquias. Si en ellas se introduce $[\text{Al} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} (\text{ac})$, entonces se manifiesta el proceso de hidrólisis favorecido por la baja concentraciones de $\text{H}^+ (\text{ac})$ en el medio fisiológico (el pH de la zona branquial es de valor 7,0)



Por el Principio de Lé Châtelier, la disminución en la concentración de protones, *desplaza el equilibrio hacia la derecha*, por lo tanto, considerando el proceso de hidrólisis completo:

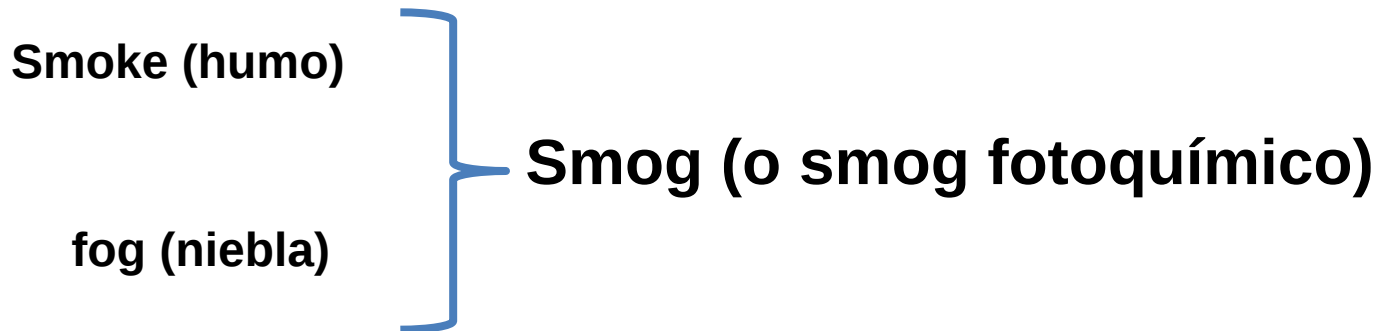
$[\text{Al} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} (\text{ac}) \rightarrow \rightarrow \rightarrow [\text{Al} (\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] (\text{s}) + n\text{H}^+ (\text{ac})$, se produce la deposición de hidróxido de aluminio sobre las branquias y el pez muere por asfixia.

Entre las medidas que se pueden tomar para ***reducir la emisión de los contaminantes precursores de la lluvia ácida*** tenemos:

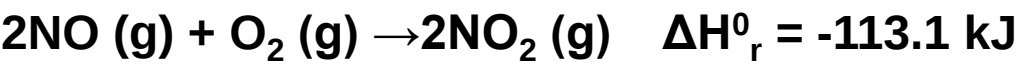
- Reducir el nivel máximo de azufre en diferentes combustibles.
- Trabajar en conjunto con la industria para establecer disminuciones en la emisión de $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{NO}_x(\text{g})$, usando tecnologías para control de emisión de estos óxidos.
- Impulsar el uso de ***gas natural*** en diversas industrias.
- Introducir el ***convertidor catalítico en vehículos de transporte.***
- La ***conversión a gas*** en vehículos de empresas mercantiles y del gobierno.
- Ampliación del sistema de ***transporte eléctrico (condicionado !!!)***
- Instalación de equipos de control*** en distintos establecimientos.
- No agregar muchas ***sustancias químicas*** en los cultivos.
- Control de las condiciones de combustión*** (temperatura, oxígeno,etc.)

Óxidos de Nitrógeno y el smog fotoquímico

El término smog se refiere a una condición particularmente desagradable de contaminación en **ciertos ambientes urbanos** y se da cuando *las condiciones del clima producen una masa de aire relativamente estática*. El smog, hizo famosa a la ciudad de Los Ángeles se describe con más exactitud con el término *smog fotoquímico*, debido a que los procesos fotoquímicos juegan un papel importante en su formación.

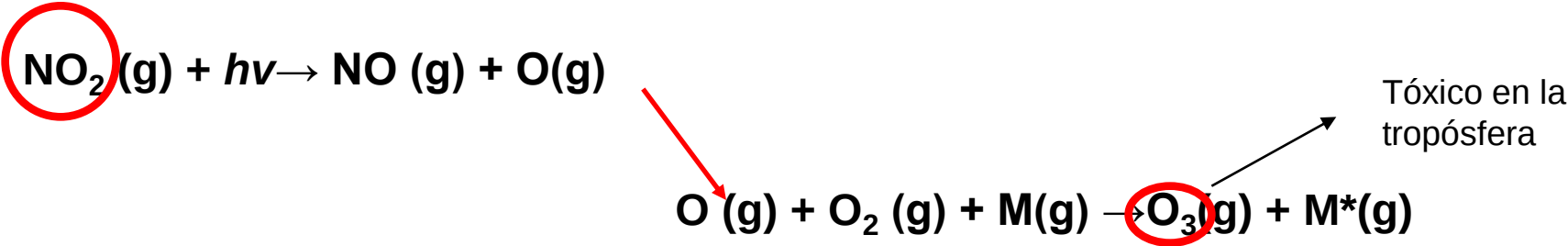


El óxido nítrico, NO(g), se forma en pequeñas cantidades en los cilindros de los motores de combustión interna por reacción directa entre nitrógeno y oxígeno



Antes del control de la contaminación, los niveles típicos de emisión de NO_x (g) eran de 4 g/milla. Actualmente la normativa exige valores menores a 1 g/milla para los automóviles.

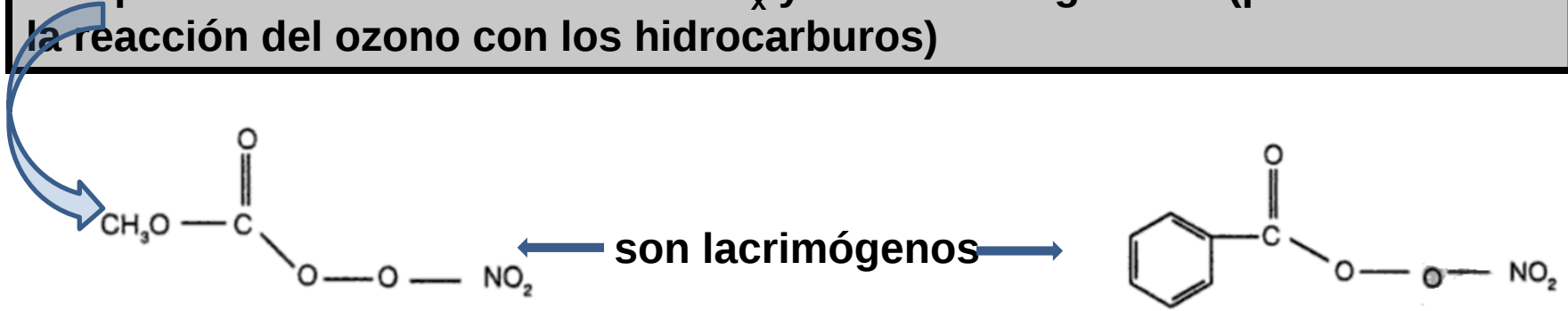
La *fotodisociación* del NO₂(g) da lugar a NO(g) y O(g), requiriendo una entrega de **304 kJ/mol**, lo cual corresponde a un *fotón* de longitud de onda de 393nm. Por consiguiente con la luz del sol, el NO₂(g) sufre una disociación a NO(g) y O(g)



El smog fotoquímico es una mezcla compleja



hidrocarburos no quemados, partículas, $\text{NO}_x(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{O}_3(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ y compuestos formados entre los NO_x y radicales orgánicos (proviene de la reacción del ozono con los hidrocarburos)



Medidas para reducir la emisión de los precursores del smog fotoquímico:

Reducir el nivel de azufre en los combustibles.

La industria → disminuir la emisión de $\text{SO}_x(\text{g})$ y $\text{NO}_x(\text{g})$

Impulsar el uso de gas natural en diversas industrias.

Introducir el convertidor catalítico → Los convertidores catalíticos están diseñados para reducir drásticamente los niveles de dos de los ingredientes principales del smog: $\text{NO}_x(\text{g})$ y los hidrocarburos (g).

Instalación de equipos de control en distintos establecimientos.

Una forma de eliminar el SO₂ del carbón y del petróleo formado durante su combustión.

➔ Introducir piedra caliza pulverizada, CaCO₃ (s), dentro de la cámara de combustión.



Después la cal reacciona con SO₂ (g) formando sulfito de calcio



Aproximadamente la mitad del SO₂(g) se elimina por contacto con el sólido seco. El gas de horno debe ser “burbujeado” en una suspensión acuosa de cal para eliminar cualquier SO₂ que no haya reaccionado. Este proceso, es de difícil diseño, reduce la efectividad calorífica del combustible y produce una enorme cantidad de desperdicio sólido. Una planta de energía eléctrica que satisface las necesidades de una población de 150.000 personas podría producir anualmente alrededor de 160.000 toneladas de desperdicio sólido si se equipara con el sistema de purificación antes descrito.

El smog fotoquímico en Pekín (China)



Pregunta 5: La presencia del $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ en la lluvia no es responsable del fenómeno de la *lluvia ácida*. La mayor contribución proviene de los NO_x , que forman $\text{HNO}_3(\text{ac})$. Hace unos 1.200 años, la lluvia presentaba un valor de pH en un rango de 3 a 10 unidades de pH. Ahora, es común encontrar regiones que la lluvia presente un valor de pH entre 4 y 4,5 unidades de pH.

R 5. Falsa. La presencia del $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ en la lluvia es responsable en gran parte del fenómeno de la *lluvia ácida*. (También contribuyen los NO_x , que forman $\text{HNO}_3(\text{ac})$) Hace unos 200 años, la lluvia presentaba un valor de pH en un rango de 6 a 7,6 unidades de pH. Ahora, es común encontrar regiones que la lluvia presente un valor de pH entre 4 y 4,5 unidades de pH.

Pregunta 6: El $\text{CO}_2(\text{g})$ se forma por la *combustión incompleta* de los materiales que contienen carbono y azufre – por ejemplo, los combustibles fósiles. El término efecto invernadero es exactamente igual al de calentamiento global.

R 6: Falsa. El $\text{CO}(\text{g})$ se forma por la combustión incompleta de los materiales que contienen carbono – por ejemplo, los combustibles fósiles

Pregunta 7: Medidas que se pueden tomar para reducir la emisión de los contaminantes precursores del smog:

Aumentar el nivel máximo de azufre en diferentes combustibles.

Trabajar en conjunto con las fuentes fijas de la industria para establecer disminuciones en la emisión de SO_x(g) y NO_x(g), empleando tecnologías para control de emisión de estos óxidos.

No Impulsar el uso de gas natural en diversas industrias.

Descartar el uso del convertidor catalítico en vehículos.

La conversión a gas en vehículos de empresas mercantiles y del gobierno.

Descartar el empleo del sistema de transporte eléctrico.

Instalación de equipos de control en distintos establecimientos.

Control de las condiciones de combustión (temperatura, oxígeno, etc.)

R 7. Falso. Soluciones para evitar el smog fotoquímico.

Medidas que se pueden tomar para reducir la emisión de los contaminantes precursores del smog:

Reducir el nivel máximo de azufre en diferentes combustibles.

Trabajar en conjunto con las fuentes fijas de la industria para establecer disminuciones en la emisión de SO_x(g) y NO_x(g), empleando tecnologías para control de emisión de estos óxidos.

Impulsar el uso de gas natural en diversas industrias.

Introducir el convertidor catalítico.

La conversión a gas en vehículos de empresas mercantiles y del gobierno.

Ampliación del sistema de transporte eléctrico.

Instalación de equipos de control en distintos establecimientos.

Control de las condiciones de combustión (temperatura, oxígeno, etc.)

Pregunta 8: La denominada *curva Keeling* no aporta ninguna información sobre el *crecimiento continuo de CO₂ en la atmósfera* desde 1958.

Falsa: La denominada *curva Keeling* muestra el *crecimiento continuo de CO₂ en la atmósfera* desde 1958.

R 8. Falsa: La denominada *curva Keeling* muestra el *crecimiento continuo de CO₂ en la atmósfera* desde 1958.

Pregunta 9: Es *preciso diferenciar* entre el efecto *invernadero natural* del originado por las actividades de los hombres (*antropogénico*) *Efecto invernadero artificial*, más conocido como *calentamiento global del planeta tierra*. La población se ha multiplicado y la tecnología ha alcanzado una enorme y sofisticada producción de forma que se están presionando muchas partes del medio ambiente terrestre siendo *la Atmósfera la zona más vulnerable de todas* debido a su *poco espesor*.

R 9. Verdadero

Pregunta 10. Indicar si el siguiente párrafo presenta al error conceptual: *“El ozono es un componente clave del smog fotoquímico. Si bien el ozono es una pantalla de protección esencial para la radiación ultravioleta en la atmósfera superior, es un contaminante indeseable en la tropósfera. Es muy reactivo y tóxico. Respirar aire que contiene cantidades apreciables de ozono puede ser peligroso para quienes sufren de asma, realizan ejercicios físicos intensos y por sobre todo, para los ancianos. Por consiguiente, se presentan dos problemas importantes que involucran al ozono (a) perjudicial en cantidades excesivas en ambientes urbanos (tropósfera) (b) disminución del nivel de $O_3(g)$ en la estratosfera, donde es vital la presencia del mismo.”*

R 10. Verdadero.