

# *Charla 7: Química Atmosférica y Composición del $PM_{2.5}$*

**Taller Centroamericano de  
Pronosticado de la Calidad del Aire  
San José, Costa Rica  
17-21 de Octubre del 2011**



# Material Particulado (*Particulate Matter – PM*)

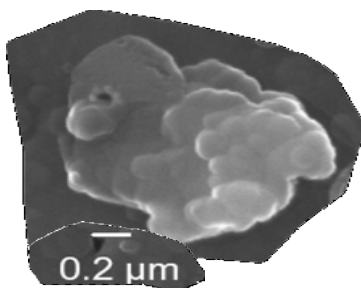
- Mezcla compleja de componentes sólidos y líquidos.
- Es un contaminante primario y secundario.
- Amplísima gama de tamaños.
- Se forma mediante muchos procesos diferentes.
- Aire limpio =  $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de PM (promedio 24 horas).
- Las concentraciones de fondo pueden ser más altas debido a altos niveles de contaminación, polvo o humo.
- Las concentraciones atmosféricas pueden variar entre 0 y  $> 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (promedio 24 horas).

# Material Particulado – Formas y Tamaños

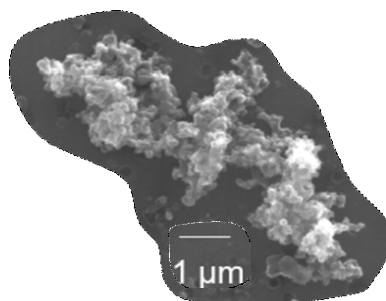
Las partículas varían en su forma y tamaño.

Categorías de tamaño:

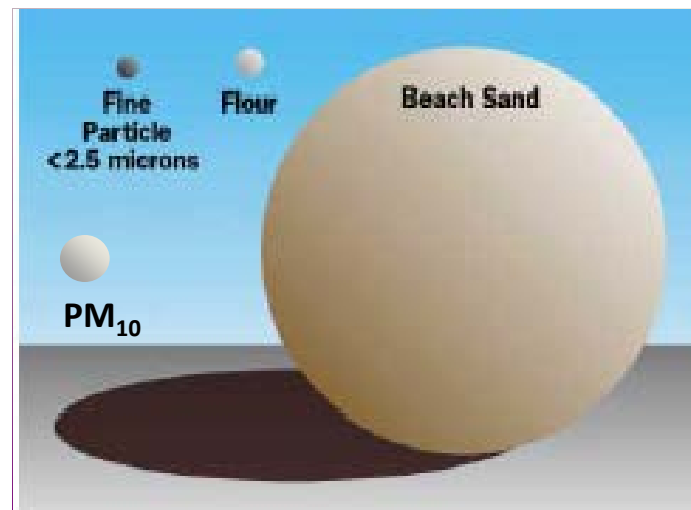
- Partículas ultrafinas ( $< 0.1 \mu\text{m}$ )
- Partículas finas ( $0.1 - 2.5 \mu\text{m}$ )
- Partículas gruesas ( $2.5 - 10 \mu\text{m}$ )



Material Terrestre

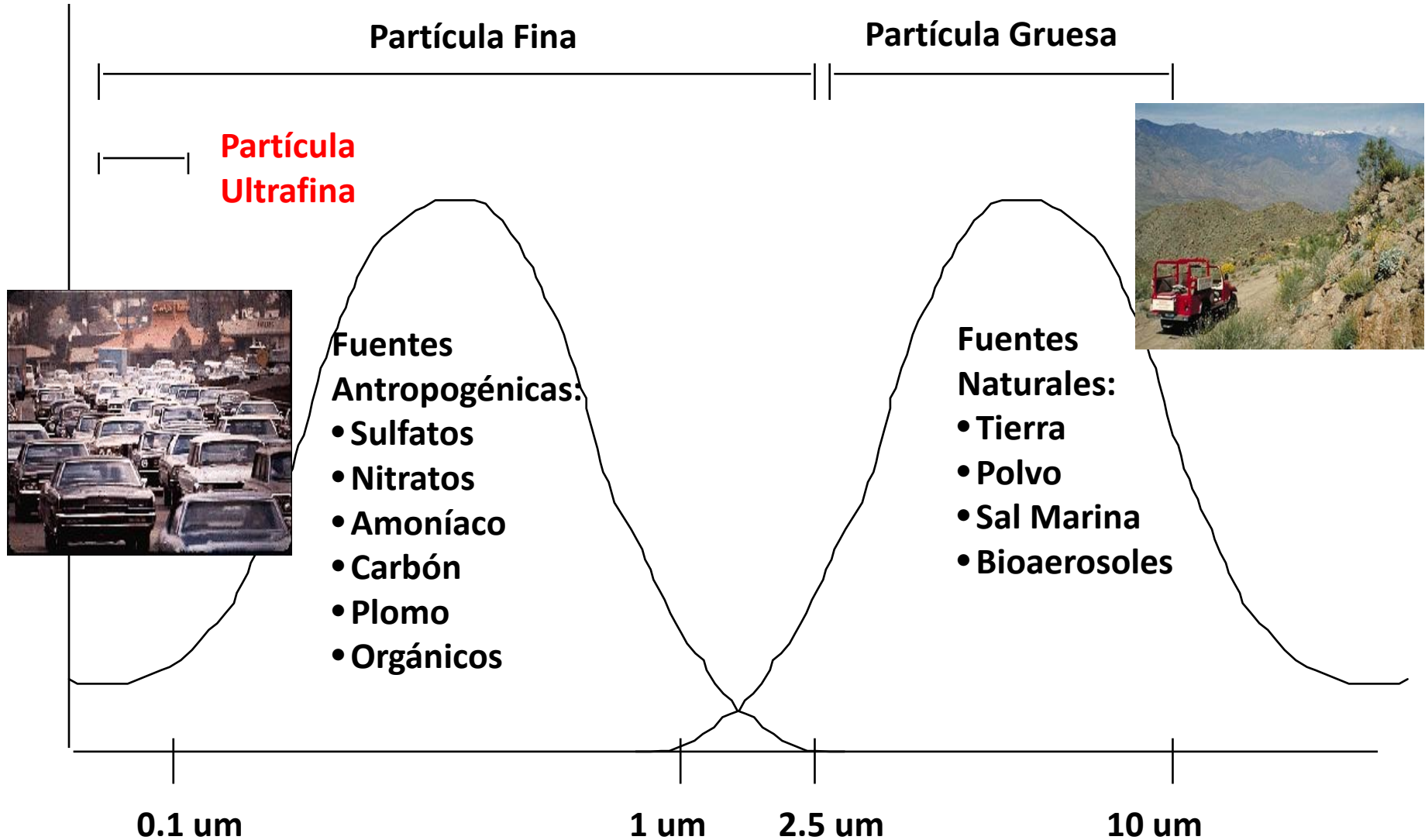


Aglomerados de Cadenas Carbónicas

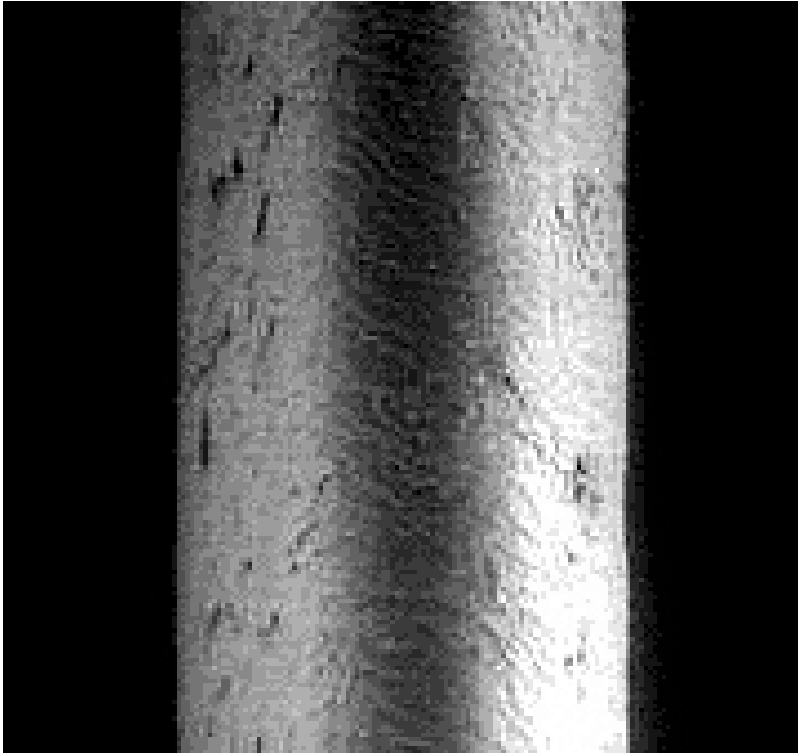


Esto es importante debido a las diferentes vías, química y muestreo.

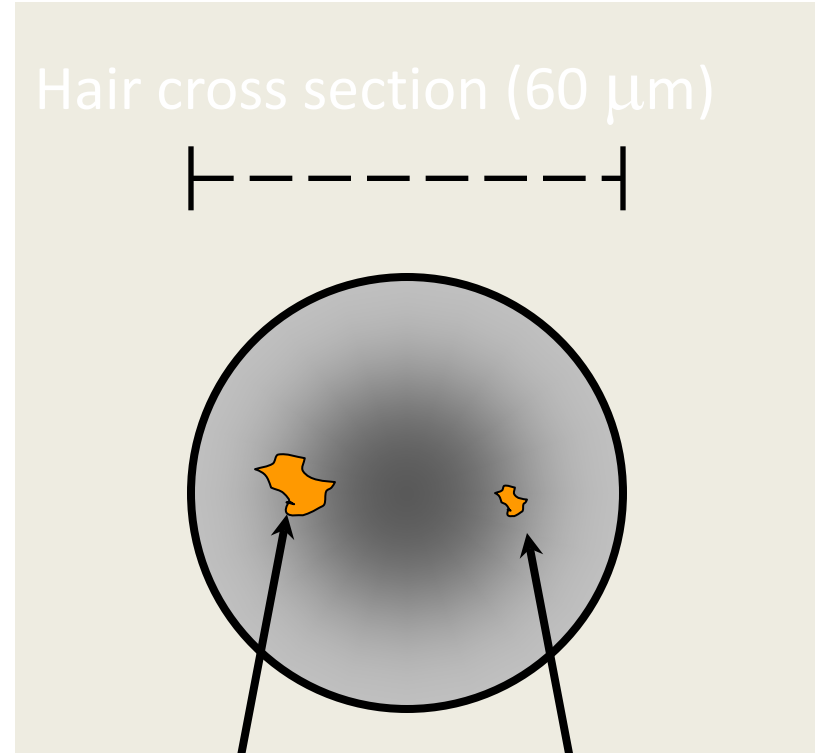
# Material Particulado – Tamaños y Composición



# Tamaño del PM Relativo a un Cabello Humano



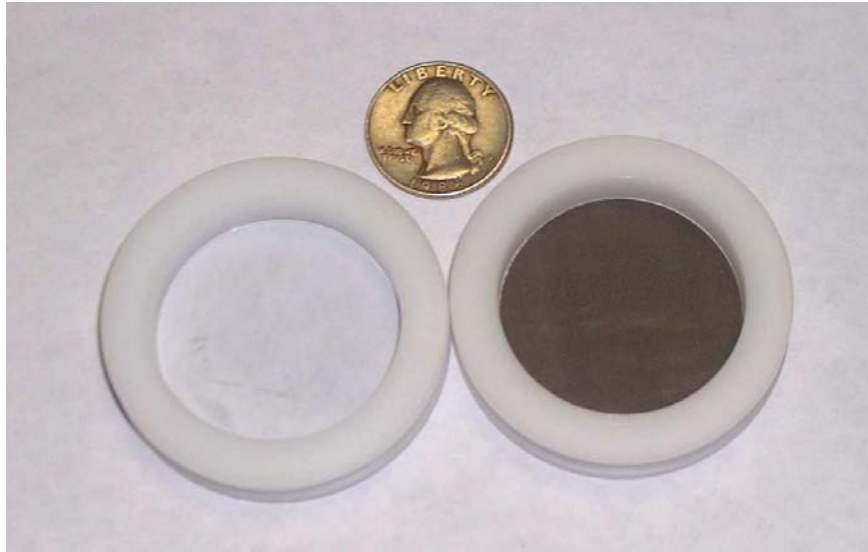
Cabello Humano



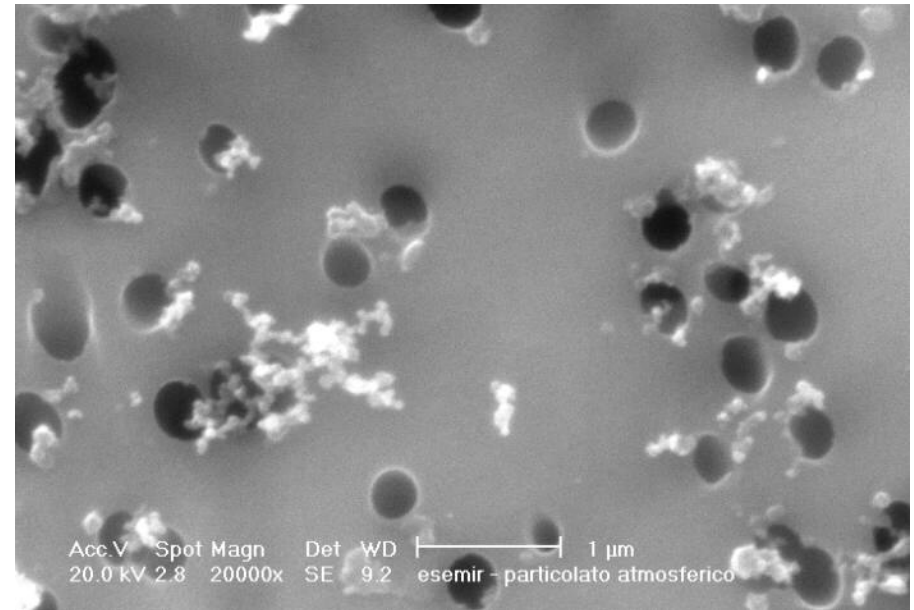
PM<sub>10</sub>  
(10 μm)

PM<sub>2.5</sub>  
(2.5 μm)

# Material Particulado



Filtros PM: limpio (izq.) y sucio (der.)



# Composición del Material Particulado

El PM es una mezcla de compuestos primarios y secundarios.

- PM Primario  
(emisiones directas)
  - Polvo suspendido
  - Sal marina
  - Carbono orgánico
  - Carbono elemental
  - Metales de la combustión
  - Cantidades pequeñas de sulfatos y nitratos
- PM Secundario  
(formado por gases precursores presentes en la atmósfera)
  - Sulfatos:  
Del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ )
  - Nitratos:  
De los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ )
  - Compuestos amoníacos :  
Del amoníaco ( $\text{NH}_3$ )
  - Compuestos carbónicos orgánicos:  
De los compuestos orgánicos volátiles (COV)

# Composición del Material Particulado

La mayor parte de la masa de PM en áreas urbanas y no urbanas se compone de una combinación de los siguientes componentes químicos:

- **Material Geológico.** Polvo suspendido que consiste principalmente de óxidos de Al, Si, Ca, Ti, Fe y otros óxidos metálicos.
- **Amonio.** Bisulfato, sulfato y nitrato amónico son los más comunes.
- **Sulfato.** Resulta de la conversión de  $\text{SO}_2$  gaseoso en partículas que contienen sulfato.
- **Nitrato.** Resulta del equilibrio reversible gaseoso-particulado entre amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y nitrato amónico particulado.
- **NaCl.** La sal se encuentra en el PM cerca de las costas marinas y donde se aplican productos para derretir el hielo en las carreteras.
- **Carbono orgánico (*organic carbon – OC*).** Consiste de cientos de compuestos que contienen principalmente carbono, hidrógeno y oxígeno.
- **Carbono elemental (*elemental carbon – EC*).** Compuesto de carbono sin mucho hidrocarburo ni oxígeno. El EC es negro; a menudo se le llama hollín.
- **Agua líquida.** Los nitratos y sulfatos solubles y los iones de amonio, sodio y otros inorgánicos, junto con algunos materiales orgánicos, absorben el vapor de agua de la atmósfera.

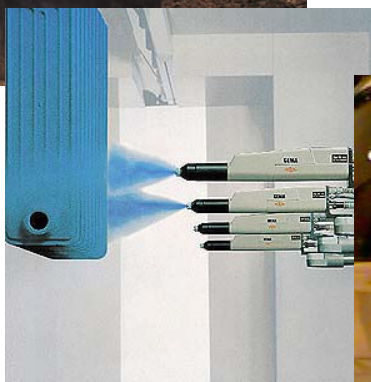
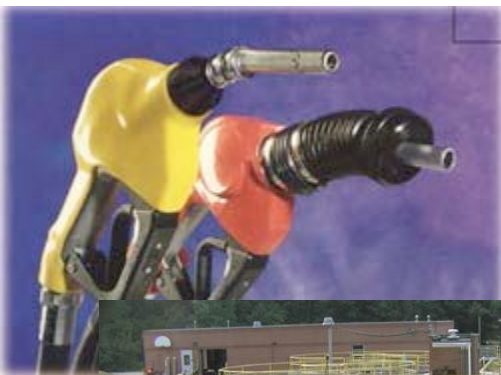
# Fuentes de PM: Fuentes Puntuales

**Fuente puntual:** Generalmente son instalaciones grandes que emiten contaminantes mediante fuentes identificables (tubos emisores o chimeneas).



# Fuentes de PM: Fuentes Difusas

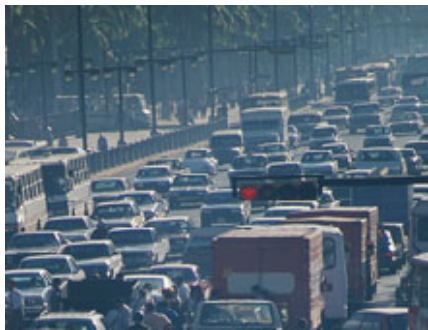
**Fuente difusa.** Cualquier fuente que emite un bajo nivel de contaminantes atmosféricos sobre un área difusa (no puntual), como instalaciones pequeñas (gasolineras, talleres de pintura), receptoras de desechos, corrales para ganado de engorde, sitios de construcción, etc.



# Fuentes de PM: Fuentes Móviles

Las **fuentes móviles** pueden ser **viales** o **no viales**:

- Las fuentes viales son cualquier fuente móvil de contaminación atmosférica, como automóviles, camiones, motocicletas y buses.
- Las fuentes no viales incluyen las que emiten contaminantes por medio de motores de combustión, como maquinaria agrícola y de construcción, locomotoras, buques marítimos comerciales, naves acuáticas recreativas, aeronaves, motonieves y equipos domésticos como chapeadoras y motoguadañas.



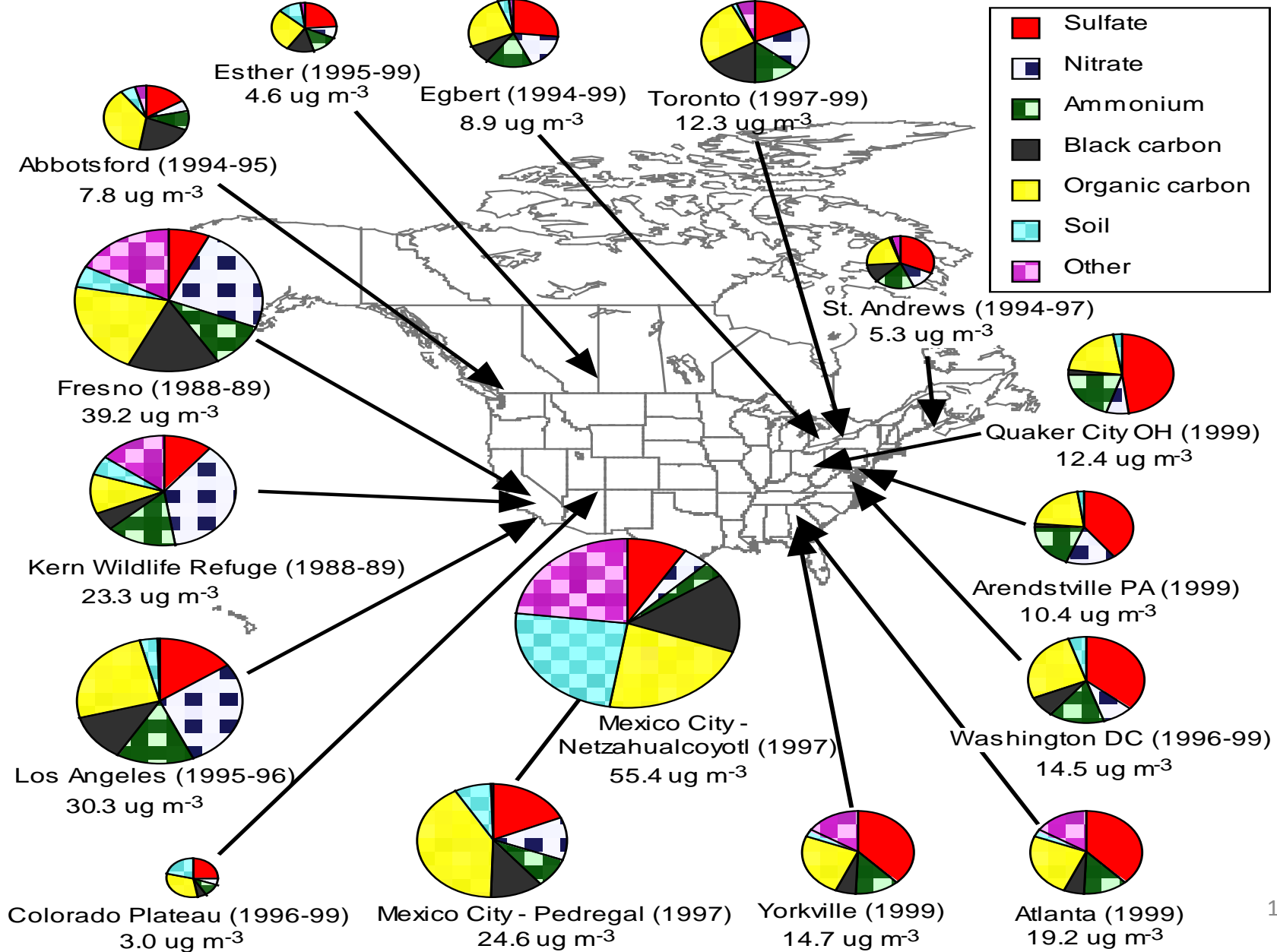
# Fuentes de PM: Fuentes Naturales

Las **fuentes naturales** producen emisiones biogénicas y geogénicas por medio de incendios forestales, polvo transportado por acción eólica, plantas, volcanes, géiseres, suelos y rayos.



# La Composición del PM<sub>2.5</sub> Es Altamente Variable

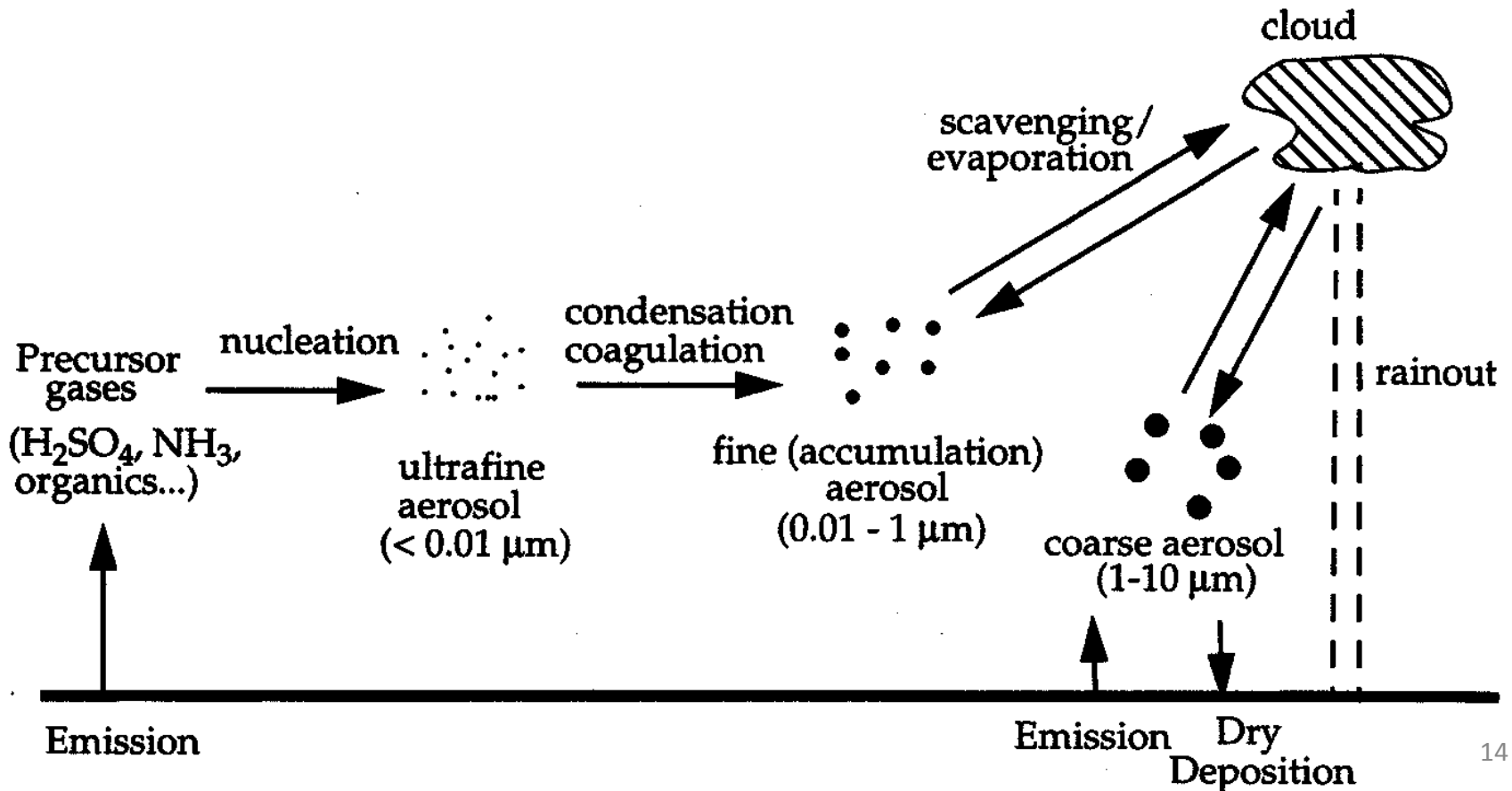
(Evaluación de PM por NARSTO)



# El Origen de Aerosoles Atmosféricos

Aerosol: Materia condensada dispersa suspendida en un medio gaseoso.  
Rango de Tamaños: 0.001 mm (racimo molecular) a 1 mm (gotita de lluvia).

Importancia ambiental: Salud (respiración), visibilidad, equilibrio radiativo, formación de nubes, reacciones heterogéneas, entrega de nutrientes.

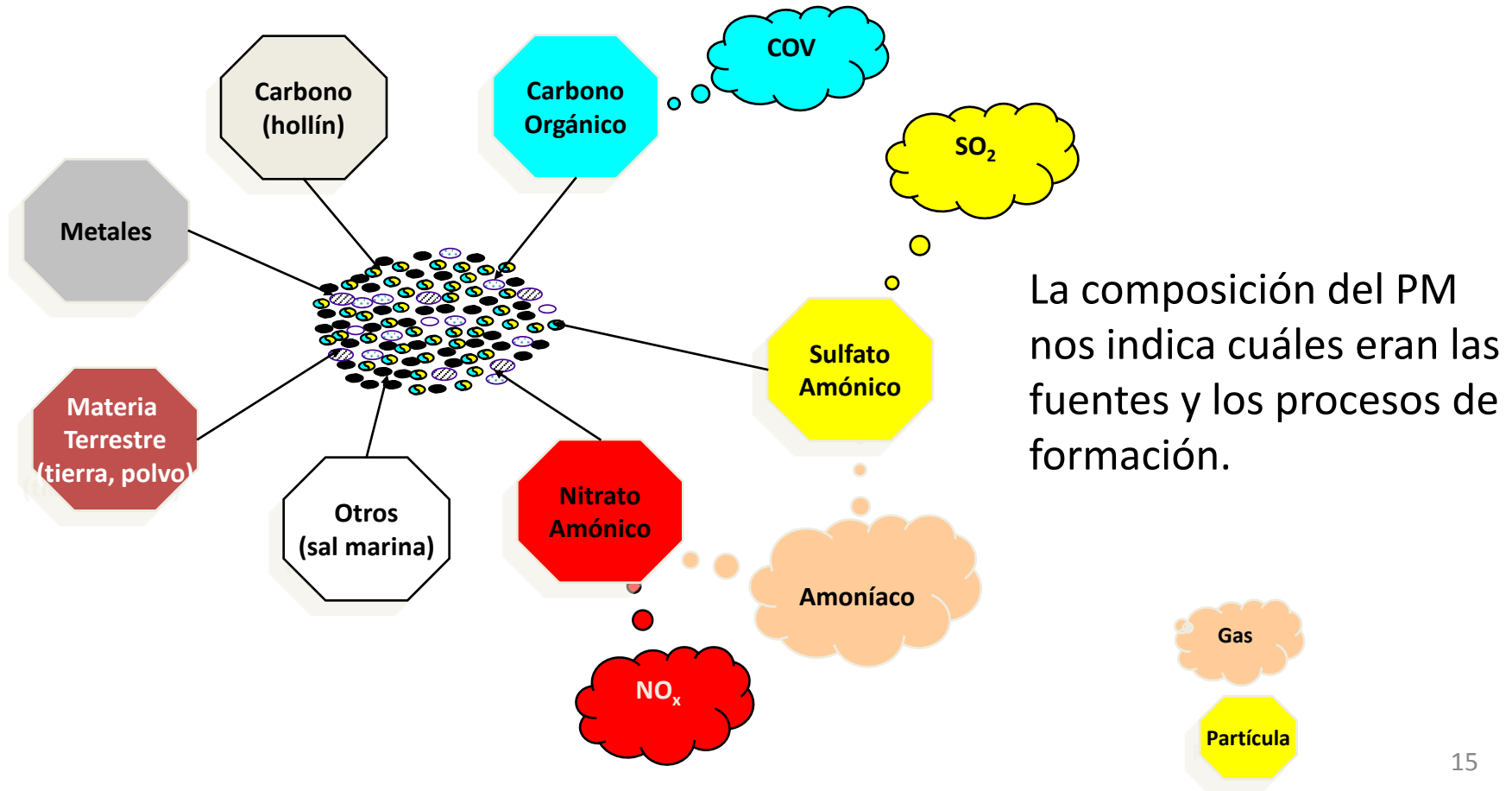


# Composición del Material Particulado

El PM contiene muchos compuestos.

**Partículas Primarias**  
(emisiones directas)

**Partículas Secundarias**  
(formadas por gases precursores)

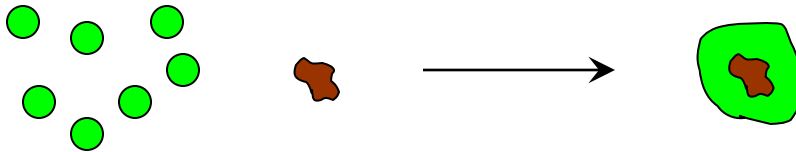


# La Química del Material Particulado

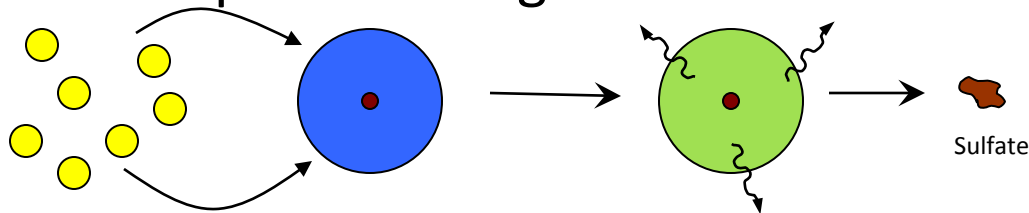
**Coagulación:** Partículas colisionan y se juntan.



**Condensación:** Gases condensan alrededor de una partícula sólida pequeña para formar una gotita de líquido.



**Procesos en las Nubes y Niebla:** Gases disuelven en una gotita de agua y reaccionan entre sí. La partícula formada así permanece después de evaporarse el agua.



**Reacción Química:** Gases reaccionan entre sí y forman partículas.

# Generación Química del PM a Base de Sulfatos

- Prácticamente todo el sulfato ambiental (99%) es secundario, ya que se forma en la atmósfera a base del  $\text{SO}_2$ .
- Aproximadamente la mitad de la oxidación del  $\text{SO}_2$  para producir sulfatos ocurre en la fase gaseosa mediante la oxidación fotoquímica en horas diurnas. Las emisiones de  $\text{NO}_x$  y hidrocarburos tienden a acelerar esta actividad de oxidación fotoquímica.
- Por lo menos la mitad de la oxidación del  $\text{SO}_2$  ocurre en las gotitas de las nubes por la reacción de moléculas del aire dentro de las nubes.
- Dentro de las nubes, los gases contaminantes solubles (como el  $\text{SO}_2$ ) son secuestrados por gotitas de agua, donde se oxidan rápidamente para crear sulfatos.
- Sólo una fracción reducida de gotitas caen en forma de lluvia, ya que la mayoría se evaporan, dejando un residuo de sulfatos (llamado 'residuo convectivo').
- Normalmente la tasa de conversión es del 1% al 10% por hora.

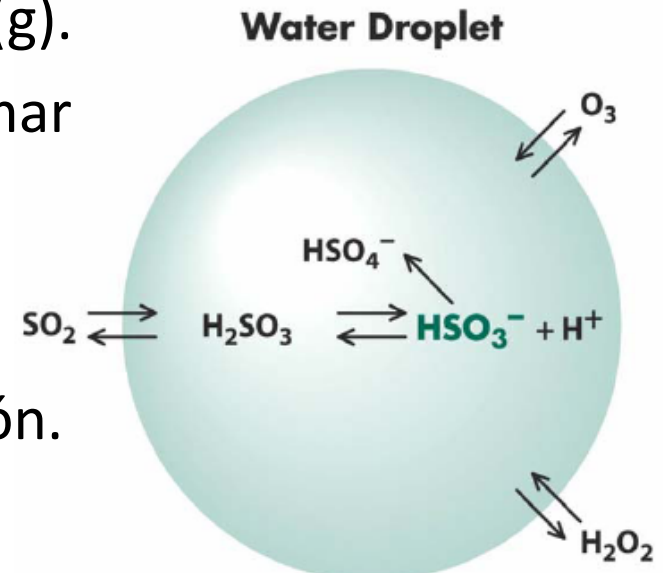
# Mecanismos para Convertir el S(IV) en S(VI)

¿Por qué es importante convertirlo en S(VI)?

- Permite que el ácido sulfúrico ingrese o se forme en las gotitas y partículas de aerosoles, incrementando su acidez.

Mecanismos:

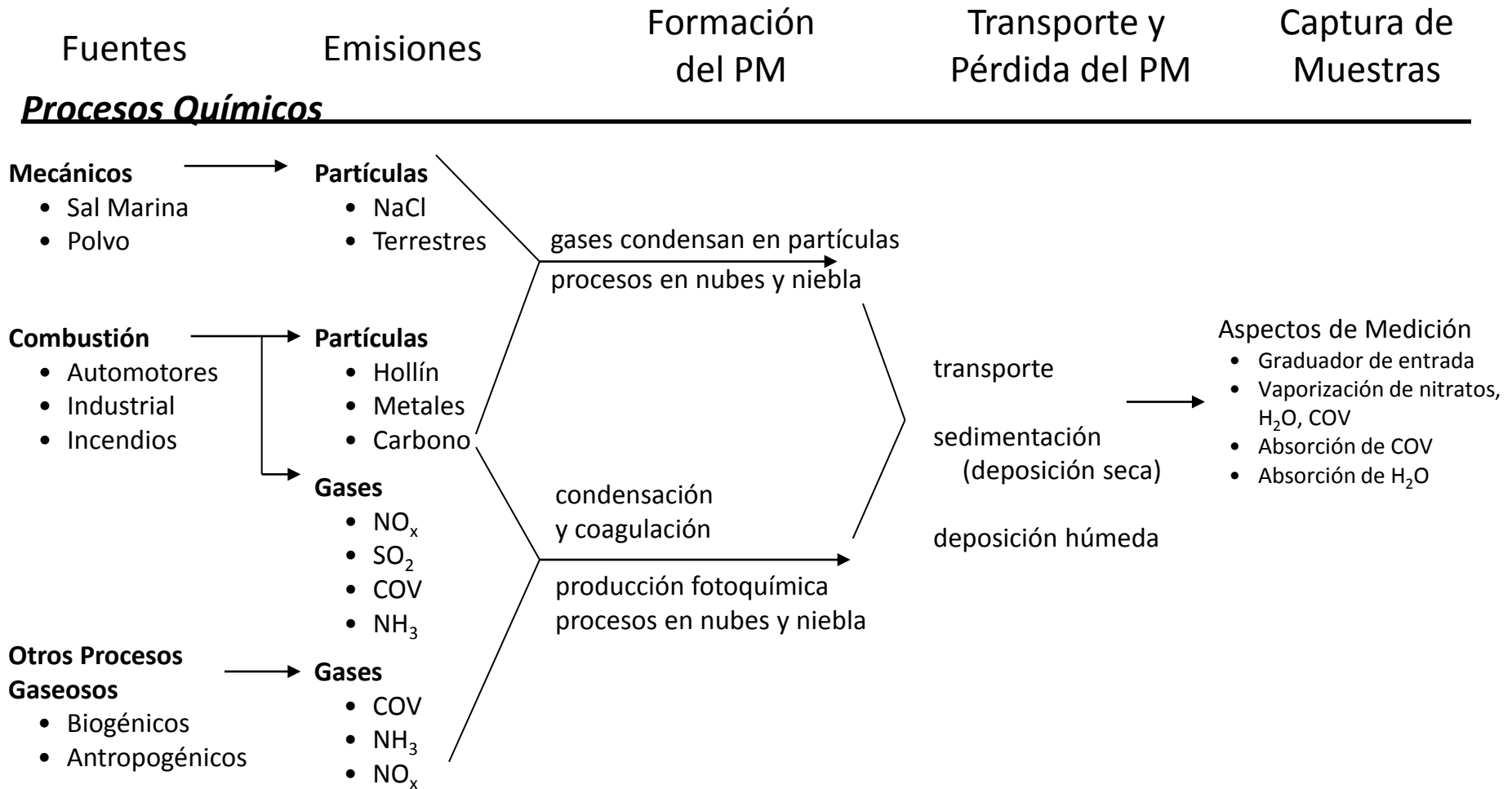
1. Oxidación en fase gaseosa de  $\text{SO}_2(\text{g})$  para producir  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ , seguida por la condensación del  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ .
2. Disolución del  $\text{SO}_2(\text{g})$  en agua para formar  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ , seguida por la conversión química acuosa del  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$  y sus productos de disociación, formando  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  y sus productos de disociación.



# Generación Química del PM a Base de Nitratos

- El  $\text{NO}_2$  puede convertirse en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al reaccionarse con radicales de hidroxil ( $\text{OH}$ ) durante horas diurnas.
  - La reacción del  $\text{OH}$  con el  $\text{NO}_2$  es diez veces más rápida que la reacción del  $\text{OH}$  con el  $\text{SO}_2$ .
  - La tasa pico de conversión diurna del  $\text{NO}_2$  al  $\text{HNO}_3$  en fase gaseosa varía entre el 10% al 50% por hora.
- En horas nocturnas, el  $\text{NO}_2$  se convierte en  $\text{HNO}_3$  mediante una serie de reacciones con el ozono y radicales de nitrato.
- El  $\text{HNO}_3$  reacciona con el amoníaco para formar nitrato amónico ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) particulado.
- Por lo tanto, el PM a base de nitratos se puede formar tanto de noche como de día. El proceso fotoquímico diurno también produce ozono.

# La Química del Material Particulado

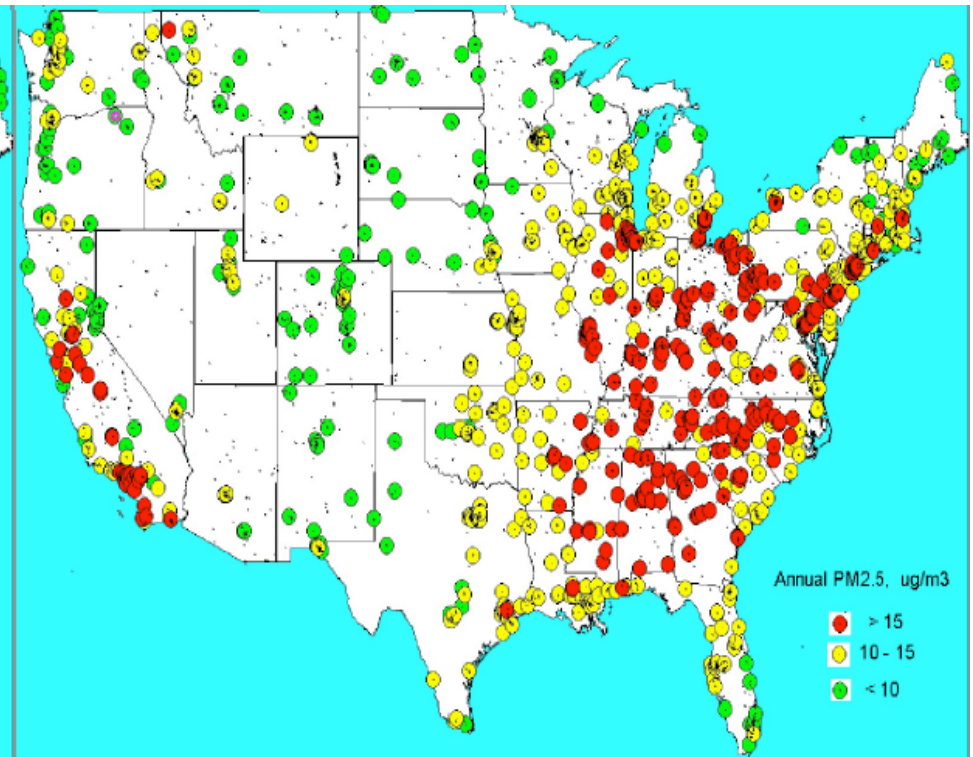
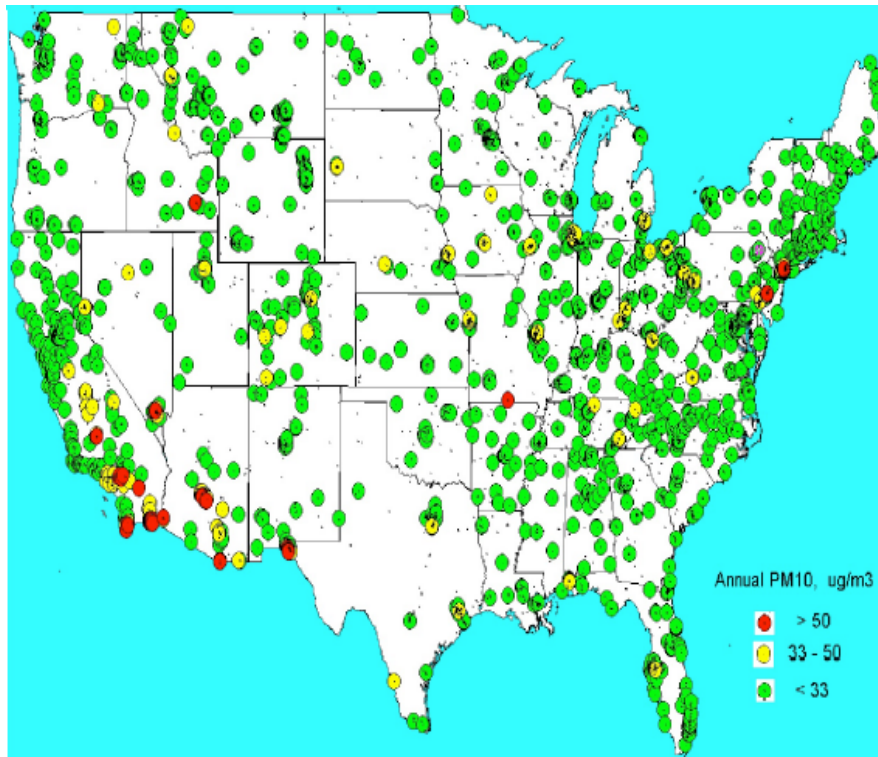


# Concentraciones Medias Anuales de PM en EE.UU. (1995-2000)

Evaluación de PM por NARSTO, 2003

**PM<sub>10</sub>**

**PM<sub>2.5</sub>**



Los puntos rojos señalan niveles que superan la norma nacional de calidad del aire.

*Norma para PM<sub>10</sub>: 50  $\mu\text{g m}^{-3}$*

*Norma para PM<sub>2.5</sub>: 15  $\mu\text{g m}^{-3}$*

# Tendencias en las Concentraciones de PM

- Definiciones
  - Las tendencias son cambios a largo plazo (varios años) en los niveles de contaminación atmosférica producidos por cambios demográficos y en los patrones de emisiones.
  - Los ciclos son los cambios diarios y episódicos en los niveles de contaminación.
  - Los episodios son eventos de varios días caracterizados por concentraciones elevadas de contaminantes que afectan la calidad del aire.
- Importancia para el pronosticado
  - Determinar cómo los cambios en las emisiones afectan a la calidad del aire.
  - Saber cuáles contaminantes suelen ocurrir durante cierta temporada.
  - Entender los cambios ‘normales’ día a día.
- Tres plazos temporales:
  - Tendencias a largo plazo
  - Tendencias estacionales (por temporada)
  - Ciclos cortos
    - Día/noche (ciclo diario)
    - Día específico de la semana
    - Varios días

# Tendencias a Largo Plazo (Cinco o Más Años)

- Afectadas por:
  - Cambios en los patrones de emisiones.
    - Al imponerse controles más estrictos, los niveles de contaminantes normalmente tienden a reducirse.
    - Condiciones meteorológicas similares no necesariamente producirán las mismas concentraciones de contaminantes.
  - Cambios en los patrones meteorológicos de un año a otro.
    - Cambios climáticos que se dan a lo largo de varios años.
    - Por ejemplo, las temperaturas sobre el promedio normal generalmente producen concentraciones de ozono mayores que las normales.
  - Cambios en el entorno de los monitores (ubicación, entorno).
    - Si los equipos de monitoreo son trasladados o se dan cambios en su entorno, las condiciones de calidad del aire serán afectadas.
  - La métrica empleada para evaluar tendencias puede afectar los resultados.
    - Concentración máxima (pico)
    - Percentil 90
    - 4to valor más alto
    - Días sobre umbral

# Tendencias Estacionales

- Afectadas por:
  - La temporada en sí (temperatura, precipitación, nubosidad).
    - Las condiciones meteorológicas inusuales pueden afectar la severidad de los episodios.
    - Por ejemplo, las temperaturas sobre el promedio normal generalmente producen concentraciones de ozono mayores que las normales.
  - Cambios significativos en los patrones de emisiones.
    - Combustibles reformulados.
    - Cambios en las emisiones industriales.
    - Cambios en los equipos de calefacción y/o aire acondicionado.
- Es beneficioso entender los patrones estacionales para cada contaminante.
  - Determinan la temporada correspondiente para el pronosticado.

# Ciclos Cortos

- Controlados principalmente por las condiciones meteorológicas y los eventos de emisiones que son predecibles.
- Afectados por:
  - Condiciones meteorológicas.
    - Radiación solar
    - Vientos
    - Dispersión
    - Otros factores
  - Cambios significativos en los patrones de emisiones.
    - Incendios
    - Eventos no rutinarios (días feriados, etc.)
    - Cambios en los patrones para días específicos de la semana.

*Cielo Tormentoso sobre el Palacio del Parlamento*  
Claude Monet, 1904