

Tema 7.- Contaminantes atmosféricos. Fuentes.

7.1.- Tipo de contaminantes.

7.2.- Principales contaminantes. Fuentes y efectos.

**7.3.- Efectos de los contaminantes atmosféricos en la
Meteorología.**

7.1.- Tipos de contaminantes.

El desarrollo industrial alcanzado por las sociedades modernas lleva asociado el proceso de contaminación atmosférica. La contaminación del aire puede ser debida bien a sustancias que no forman parte de la composición de la atmósfera, ó bien a un aumento o disminución de los componentes de la misma. Se entiende por *contaminante del aire* (ó *contaminantes atmosférico*) a toda aquella sustancia que esta presente en la atmósfera en cantidades que ejercen un efecto perjudicial directo sobre animales, plantas y personas, excluyendo como tales a los gases invernadero y los CFCs que se consideran como *contaminantes globales*.

Los contaminantes del aire podemos clasificarlos en *contaminantes primarios*, que son aquellos que se liberan en la atmósfera de forma directa. Entre ellos tenemos:

- Monóxido de carbono (CO).
- Óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Óxidos de azufre (SO_x).
- Hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (COVs, entre los que se incluyen el metano y los compuestos orgánicos volátiles no metánicos COVNM).
- Compuestos orgánicos tóxicos.
- Partículas.
- Otros: NH₃, H₂S, X₂, CO₂, N₂O, metales, etc.

Los *contaminantes secundarios* son aquellos que no se emiten directamente a la atmósfera, sino que son el resultado de las interacciones entre contaminantes primarios, componentes naturales de la atmósfera y radiación incidente de la misma. Entre ellos tenemos:

- Ozono (O₃).
- Oxidantes fotoquímicos.
- Sulfatos.
- Nitratos.
- Otros.

Los contaminantes emitidos a la atmósfera pueden tener un origen natural o antropogénico. La naturaleza es capaz de producir unas diez veces más CO y H₂O y unas cincuenta veces más NH₃ que la que resulta de la actividad humana. La concentración de estos gases en la atmósfera ha permanecido constante a través del tiempo mediante una serie de equilibrios cíclicos, pero como consecuencia del

desarrollo industrial se ha producido una alteración de este equilibrio originando los problemas de contaminación actuales.

Contaminantes primarios emitidos a la atmósfera

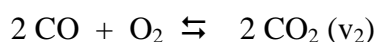
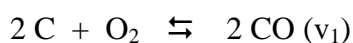
| Gas emitido | Tipo de fuente. Cantidad emitida (x 10 ⁶ Tm/año) | | | |
|------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------------------|
| | <i>Antropogénica</i> | | <i>Natural</i> | |
| SO ₂ | Combustión de carbón, petróleo, etc | 146 | Erupciones volcánicas | 6-12 |
| H ₂ S | Procesos químicos, tratamiento de aguas negras | 3 | Volcanes, acción biológica en pantanos y humedales | 30-100 |
| CO | Transporte | 300 | Incendios | > 3000 |
| NO _x | Combustión | 50 | Acción bacteriana | 60-270 |
| NH ₃ | Tratamiento de suelos | 4 | Descomposición biológica | 100-200 |
| N ₂ O | Fertilizantes nitrogenados | >17 | Acción biológica en suelos | 100-450 |
| HC | Combustión, escapes, procesos químicos. | 88 | Procesos biológicos: CH ₄ Terpenos | 300-1600 200 |
| CO ₂ | Combustión | 1,5.10 ⁴ | Descomposición biológica liberación de océanos | 1,5.10 ⁵ |

7.2.- Principales contaminantes. Fuentes y efectos.

Veamos los más importantes:

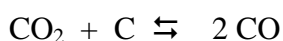
7.2.1. Monóxido de carbono (CO).

Más del 90% del CO presente en la atmósfera tiene un origen natural, formándose en gran medida por reacciones de oxidación atmosférica del CH₄ que resulta de la degradación anaerobia de la materia orgánica. En cuanto al CO de origen antropogénico, su principal fuente de emisión es el transporte. De forma general el CO se origina en cualquier proceso que implique una combustión incompleta.



La velocidad de la primera reacción (v₁) es mucho mayor que la de la segunda (v₂).

Otros procesos de formación son:



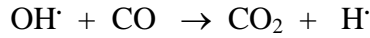
Esta reacción se produce a temperaturas elevadas que son muy frecuentes en los procesos industriales.

Asimismo el CO₂ formado se puede disociar a altas temperaturas según el siguiente equilibrio.

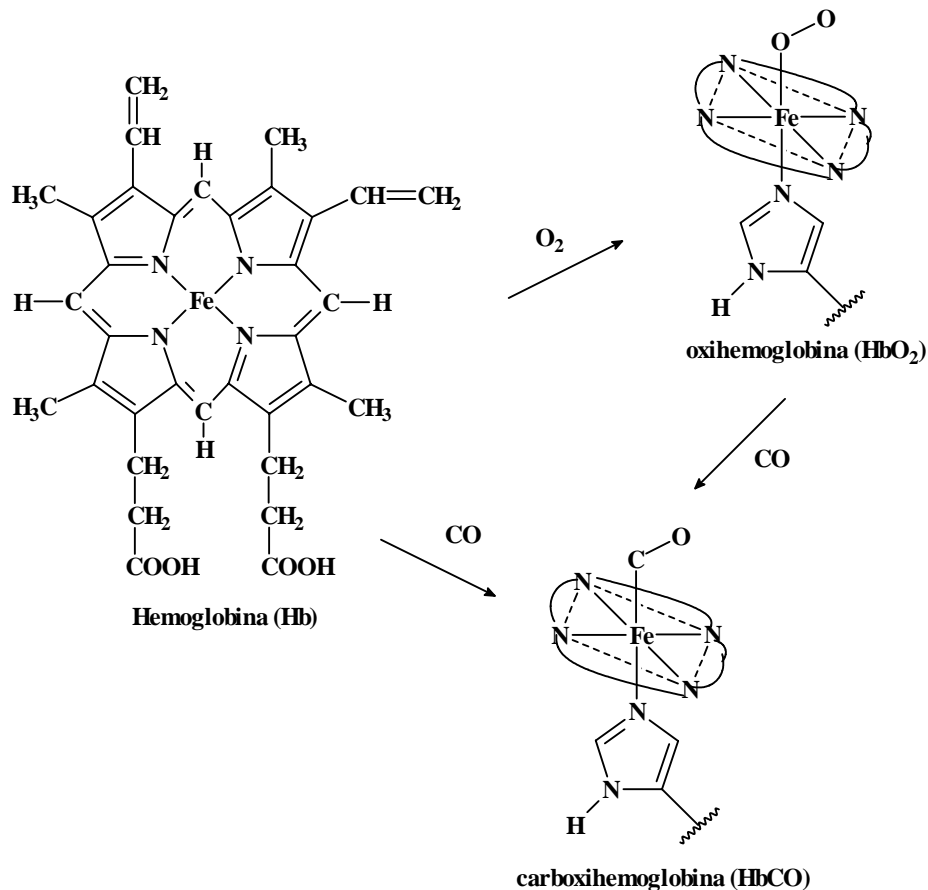


Una vez en la atmósfera los principales procesos que sufre son:

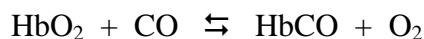
1.- Oxidación a CO₂ a través de radicales libres. Tiene lugar a través de un mecanismo que implica radicales.



2.- Eliminación biológica. En este proceso intervienen ciertos hongos existentes en el suelo, cuya absorción puede oscilar entre 7 mg de CO/h.m² suelo y 109 mg de CO/h.m² suelo según el tipo de hongo. Las plantas superiores pueden absorber CO con cantidades que van hasta unos 7,2 mg de CO/h.m² superficie según la especie. El principal efecto del CO es provocar asfixia en los organismos que respiran oxígeno ya que desplaza dicho elemento de la hemoglobina. Este es debido a que el hierro de la hemoglobina tiene una afinidad unas 320 mayor por el CO que por el O₂ formándose un complejo de carboxihemoglobina en lugar de la oxihemoglobina, lo cual se traduce en una deficiente aportación de oxígeno a los tejidos. Este proceso se agrava en los enfermos del corazón.



El equilibrio que se establece en este proceso es:



Por ese motivo cuando una persona sufre intoxicación por CO se le suministra oxígeno puro al objeto de desplazar el equilibrio hacia la izquierda.

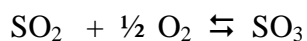
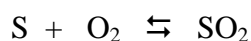
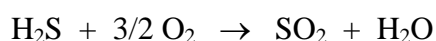
La concentración de CO en una zona de tráfico intenso puede llegar a alcanzar valores de 50 ppm que puede elevarse hasta unos 140 ppm cuando se produce una congestión. Un periodo de exposición de unas 8 horas a una concentración de 50 ppm equivale a un valor de un 5% de HbCO en la sangre.

7.2.2.- Óxidos de azufre (SO_x).

Aunque en este grupo se incluye tanto al SO₂ como al SO₃, en realidad el que se encuentra fundamentalmente en la atmósfera es el SO₂ al cual acompaña una pequeña cantidad (entre 1-2%) de SO₃, ya que este reacciona rápidamente con la humedad y precipita en forma de H₂SO₄.

Aproximadamente un 50% de las emisiones de SO₂ tienen un origen natural, principalmente como consecuencia de la oxidación del H₂S que se origina en la degradación anaeróbica de pantanos, zonas húmedas, océanos y fuentes biológicas terrestres. Las principales fuentes antropogénicas suelen ser el resultado de la actividad industrial, concretamente la combustión del carbón, fundamentalmente en centrales eléctricas, y las fundiciones de minerales ferrosos y no ferrosos, especialmente el cobre. En menor medida contribuye el transporte, ya que la presencia de azufre en el petróleo refinado es muy baja.

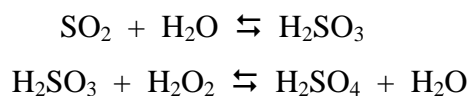
Los óxidos de azufre se forman en los procesos de combustión de cualquier sustancia que contenga azufre, siendo las cantidades de SO₂ formadas muy superiores a las de SO₃. Los procesos que tienen lugar serían:



A temperaturas elevadas el SO₃ es muy inestable, por lo que el segundo equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de SO₂ y oxígeno. Incluso a temperaturas bajas y si en el medio hay trazas de algún metal, este actúa como catalizador y desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

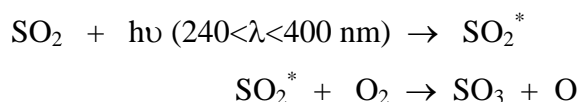
Una vez en la atmósfera el SO₂ sufre un proceso de oxidación paulatina a SO₃ según los siguientes procesos.

Procesos de oxidación heterogénea del SO₂. Como ya hemos visto este proceso puede tener lugar en la superficie de las gotas de agua debido a la elevada solubilidad del SO₂ ó bien sobre la superficie de las partículas.

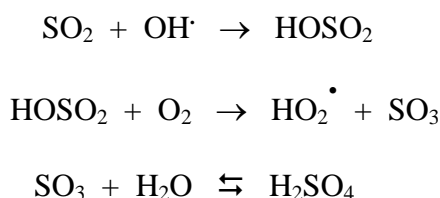


Procesos de oxidación homogénea del SO₂. Estos procesos generalmente tienen lugar de dos formas:

- *Fotooxidación directa.*



- *Acción de especies oxidantes.*



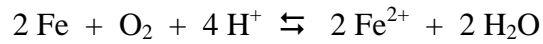
En lo que respecta a sus efectos, el SO₂ es un irritante pulmonar que resulta perjudicial, en especial para personas con problemas respiratorios. Así a concentraciones de 10 ppm se produce una irritación de nariz y garganta, provocando un incremento de secreción de mucosa y dificultando la respiración. A concentraciones mayores puede producir edema pulmonar y de glotis. A concentraciones de 400 ppm causa la muerte en menos de una hora. Pero los procesos más nocivos son debidos a su producto de oxidación, los aerosoles de ácido sulfúrico.

En los vegetales el SO₂ produce daños localizados detectándose las zonas afectadas por una coloración de tonos amarillos y rojizos. Son particularmente sensibles a este contaminante los cultivos de alfalfa, judías, lechugas y espinacas. Entre las especies forestales su efecto es particularmente perjudicial para las coníferas, ya que la presencia del SO₂ disminuye su contenido en clorofila.

Este tipo de contaminante ataca a los materiales fundamentalmente en forma de aerosoles de ácido sulfúrico, concretamente a los materiales de construcción que contienen carbonatos (mármol, piedra caliza, pizarra, etc.).



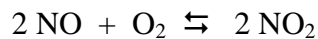
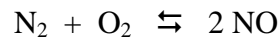
El sulfato cálcico (yeso) que se forma es disuelto por las lluvias originando daños en edificios y monumentos históricos. También afecta a los materiales metálicos, ya que favorece su corrosión por lixiviado ácido de sus constituyentes minerales.



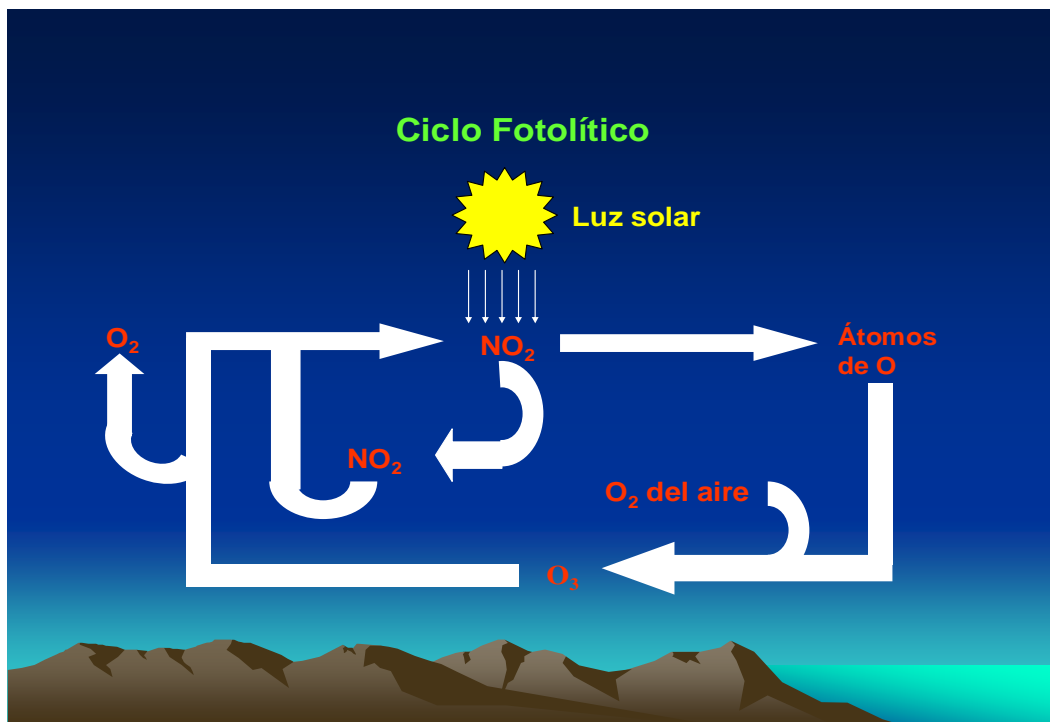
Estos efectos incrementan el coste de mantenimiento por la utilización de pinturas anticorrosión de hierro y estructuras de acero.

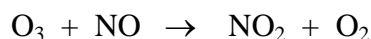
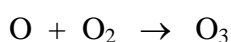
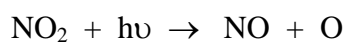
7.2.3.- Óxidos de nitrógeno (NO_x).

Con este nombre se engloban aquellos compuestos que se detectan en la atmósfera y que son el N₂O, NO y NO₂. El origen de los mismos es muy diverso; el N₂O se origina fundamentalmente en procesos naturales y actividades agrícolas, donde los microorganismos del suelo degradan el nitrógeno proteico a N₂ y N₂O (*denitrificación*). Los otros dos compuestos tienen, por el contrario, un origen antropogénico, siendo sus principales fuentes el transporte y en los procesos de combustión a temperaturas altas.



La relación NO/NO₂ es bastante elevada, donde el NO que se incorpora a la atmósfera se oxida lentamente a NO₂. Los dos óxidos están implicados en el llamado *ciclo fotolítico* de los óxidos de nitrógeno, proceso que da lugar a la formación de un contaminante secundario de gran poder oxidante, el ozono.

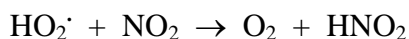
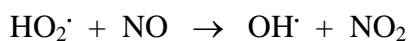
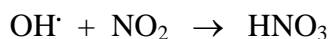




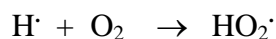
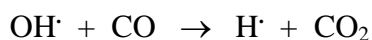
Si este ciclo no es perturbado la relación entre las concentraciones de NO y NO₂ permanece constante. La presencia de contaminantes como los hidrocarburos produce alteraciones profundas de este ciclo y conduce a la aparición de contaminantes secundarios.

La principal característica del NO y NO₂ en su intervención en los procesos fotoquímicos que tienen lugar en la troposfera. Teniendo en cuenta los efectos de la luz solar, podemos distinguir entre la *química diurna* y la *química nocturna*.

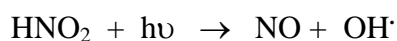
Química diurna. Tiene lugar a través de los radicales OH· y HO₂·:



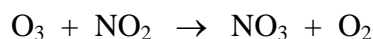
La presencia del CO como contaminante contribuye a formar radicales.



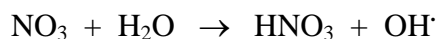
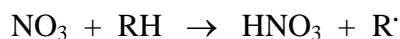
El HNO₂ formado se disocia dando lugar de nuevo al proceso.



Química nocturna. El proceso lo inicia el ozono (O₃) actuando como oxidante del NO₂.



Como resultado de estas oxidaciones se produce la formación de HNO₃ que se deposita sobre las gotas de las nieblas formando las neblinas ácidas matinales, las cuales posteriormente precipita en forma de lluvia ácida o de nitratos, que se originan por reacción con partículas de metales o NH₄⁺ o hidrocarburos presentes en la atmósfera.



En cuanto a sus efectos el NO actúa de manera similar al CO reduciendo el transporte de O₂ por la hemoglobina, aunque normalmente en una atmósfera contaminada la concentración de NO suele ser menor que la del CO. El NO₂ es más

tóxico y a partir de concentraciones de unos 13 ppm se detectan irritaciones oculares y nasales. A concentraciones mayores puede producir problemas pulmonares que pueden desembocar en edemas e incluso provocar la muerte. Para la mayor parte de los animales concentraciones de NO₂ superiores a 100 ppm son letales. Otro efecto importante es su contribución a la destrucción de la capa de ozono.

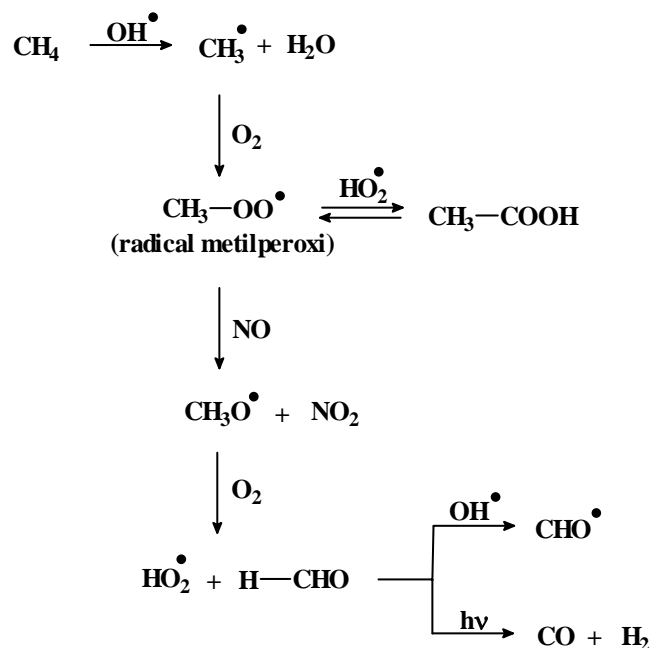
Los óxidos de nitrógeno (NO_x) conjuntamente con los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son los principales componentes que dan lugar a la formación del *smog fotoquímico* que forman las neblinas amarillentas que se encuentran presentes en las grandes ciudades del mundo, donde la acción combinada de los NO_x y los COVs da lugar a la formación de ozono y otros oxidantes, los cuales ejercen efectos perjudiciales sobre la salud.

7.2.4.- Hidrocarburos y oxidantes fotoquímicos.

Los hidrocarburos o COVs son contaminantes primarios del aire, los cuales posteriormente pueden sufrir una serie de procesos de transformación dando lugar a contaminantes secundarios que pueden llegar a causar efectos más graves que los ocasionados por los hidrocarburos originales y por esos los estudiaremos conjuntamente. Entre los hidrocarburos que se emiten a la atmósfera tenemos compuestos alifáticos y aromáticos, siendo de entre ellos el metano el que se encuentra en mayor cantidad y del cual ya se ha hablado en el tema anterior. El resto de compuestos se pueden agrupar como compuestos orgánicos volátiles no metánicos (COVNM).

Aproximadamente un 85% del metano que se encuentra en la atmósfera tiene una fuente natural (descomposición anaerobia de la materia orgánica) mientras que el resto tiene su origen en las actividades agrícolas, procesos de tratamiento y eliminación de residuos y en el tratamiento y distribución de combustibles fósiles. El resto de COVNM tiene su origen por un lado en la naturaleza ya que las plantas liberan hidrocarburos, básicamente terpenos volátiles, pero la principal fuente es antropogénica, concretamente en el transporte, siendo los turismos los vehículos que más contaminan, así como en el uso de disolventes en instalaciones industriales.

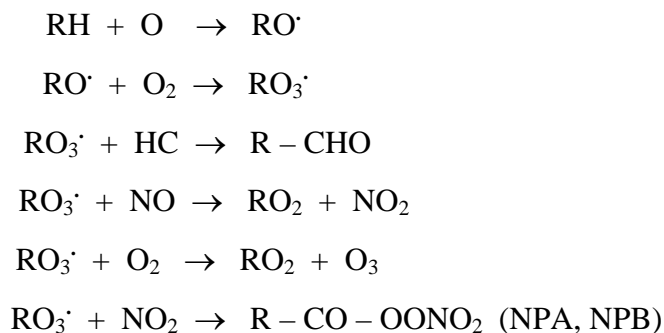
En la atmósfera los hidrocarburos sufre una serie de procesos complejos que los transforman en oxidantes fotoquímicos, generalmente a través de radicales libres. Así, en el caso del metano el proceso que sufre se indica en el siguiente esquema:



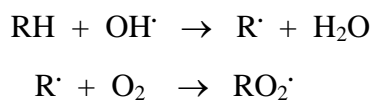
Los procesos de transformación de los hidrocarburos estarán determinados por la presencia de agentes oxidantes presentes en la atmósfera como son las especies OH[•], O₃ y oxígeno atómico, así como los óxidos de nitrógeno (NO_x). Las reacciones de los mismos con los hidrocarburos dan lugar a especies orgánicas con un estado de oxidación superior como son los aldehídos, generando nuevos radicales libres que dan lugar a reacciones hemolíticas que a su vez pueden tener como resultado la formación de los llamados nitratos de peroxiacilo (NPAs) y los nitratos de peroxibenzoilo (NPBs).

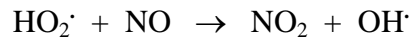
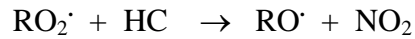
Todos estos contaminantes secundarios tienen un poder oxidante mayor que el oxígeno y dan lugar al smog fotoquímico, que en determinadas condiciones climatológicas pueden dar lugar a un smog de elevada gravedad.

Las reacciones que tienen lugar son:

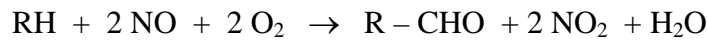


A través de radicales tendríamos:





Siendo el balance total:



Los principales efectos de los contaminantes son debidos fundamentalmente a la acción de los oxidantes fotoquímicos producidos a partir de los hidrocarburos más que a la acción de estos últimos. Los hidrocarburos alifáticos producen efectos nocivos a partir de concentraciones de 500 ppm, mientras que para los hidrocarburos aromáticos el umbral de la toxicidad esta en 25 ppm. Para los NPA es de 0,7 ppm y para los NPB es de 0,005 ppm.

En las plantas estos contaminantes producen procesos de necrosis en las hojas y una disminución del crecimiento y producción. Así, se ha observado que las espinacas, tomates o tabaco son sensibles al ozono y empiezan a sufrir procesos de deterioro a partir de concentraciones entre 0,03 y 0,05 ppm.

En el caso de los animales y seres humanos la primera manifestación es la irritación de los ojos, y en función de la concentración, tiempo de exposición y naturaleza del oxidante fotoquímico puede producir otros síntomas como dolores de cabeza, tos, irritación del aparato respiratorio, dolor de garganta e incluso daños más graves que pueden llegar a ser letales a concentraciones elevadas.

Los materiales compuestos por macromoléculas orgánicas (polímeros sintéticos o naturales) si en su esqueleto presentan dobles enlaces son muy sensibles al ataque del ozono y los oxidantes fotoquímicos, produciéndose fragmentación de las moléculas (ruptura de enlaces) con lo cual se alteran sus propiedades (menos elasticidad y más quebradizos).

7.2.5.- Compuestos orgánicos tóxicos.

Solo un número limitado de compuestos orgánicos pueden ser considerados como contaminantes atmosféricos y entre ellos tenemos los aldehídos, el benceno y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).

Entre los *aldehidos* en más utilizado a nivel industrial es el formaldehído, el cual es un gas potencialmente cancerígeno. Su principal fuente de contaminación son las resinas de formaldehído con las que se fabrican los materiales de contrachapado de

madera, paneles y aislamiento de fibras de vidrio, los cuales se emplean en la construcción de edificios. En la actualidad otra fuente de formaldehído es la oxidación parcial del metanol y de la misma manera la combustión de etanol que también libera grandes cantidades de acetaldehído (etanal), debido a la utilización cada vez mayor de estos dos compuestos como combustible de automóviles. También a nivel de traza se ha encontrado en la troposfera otro aldehído, la acroleína.



prop-2-enal (acroleína)

El *benceno* es un compuesto químico con una actividad cancerígena probada (leucemia), estando incluido en la lista de las 20 sustancias químicas más peligrosas. Es un compuesto ampliamente utilizado en la industria petroquímica, química y de manufacturación, utilizándose además en la elaboración industrial del estireno y el fenol, así como su aplicación como aditivos de las gasolinas. Como compuestos alternativo se emplea el tolueno, ya que la presencia de un grupo alquilo facilita su oxidación por las enzimas del hígado, formando ácido benzóico que se excreta fácilmente.

Los *hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)* como ya se ha indicado anteriormente son cancerígenos, cuyos efectos se producen por acción de una enzima, el citocromo P450, presente en el hígado, la cual metaboliza estos compuestos incorporando oxígeno al HAP formando un epóxido, el cual reacciona con las bases heterocíclicas del ADN, produciendo una alteración genética.

Estos compuestos se forman como subproductos en la combustión del carbón y su principal forma de contaminación es por su presencia en las partículas de hollín que se producen en los motores diesel o en el humo que se desprende en la quema de carbón y en los incendios forestales.

7.2.6.- Partículas.

El efecto que las partículas ejercen en la atmósfera podemos resumirla en:

1. Alteran el balance de la radiación terrestre.
2. Tienen efectos nocivos para la salud.

Las partículas por su tamaño son capaces de penetrar en los pulmones, bloqueándolos y evitando el paso del aire con el consiguiente problema de salud. Cuando el tamaño de las partículas es superior a varias micras quedan atrapadas en la nariz y la garganta.

Un tipo de partículas particularmente peligrosas son las originadas por las fibras de asbesto ya que incluso a bajas exposiciones pueden producir un tipo de cáncer de la cavidad pleural (*mesotelioma*). La *crocidolita* es la forma más nociva del asbesto ya que sus fibras son capaces de penetrar profundamente en los pulmones. Otra forma más corriente de asbesto es la *crisolita* la cual presenta un grado menor de toxicidad. El asbesto es un material de uso muy corriente en aislamientos y materiales contra incendios de edificios, aunque debido a su toxicidad en la actualidad esta prohibida su utilización.

Las partículas de hollín constituyen un problema medioambiental grave debido a su capacidad de absorber sobre su superficie cantidades significativas de sustancias tóxicas, siendo bastante abundantes en los gases de los tubos de escape y en los incendios. Cuando se quema carbón se forma hollín junto con SO_2 , el cual en presencia de niebla puede formar un aerosol de sulfato que se combina con el hollín para formar un smog altamente perjudicial para la salud como sucedió en Londres en 1952.

7.3.- Efectos de los contaminantes atmosféricos en la Meteorología.

El clima de una región viene determinado fundamentalmente por dos factores que son:

1. La temperatura con sus variaciones estacionales.
2. Cantidad y distribución de las precipitaciones.

Estos dos factores son producidos como consecuencia de la diferente forma de circular el aire sobre la superficie de la Tierra.

En la actualidad los océanos contribuyen a moderar la temperatura media de la superficie terrestre al actuar sobre el CO_2 que se emite a la atmósfera como consecuencia de la actividad humana. Los océanos ejercen su efecto sobre el clima global absorbiendo calor de la atmósfera y transfiriendo parte de él a las profundidades oceánicas donde se almacena temporalmente. Se cree que este efecto haya podido retrasar en cierta medida el calentamiento de la atmósfera terrestre. Sin embargo, estudios recientes prevén que parte de este calor almacenado sea liberado y devuelto a la atmósfera contribuyendo al calentamiento global, el cual puede alterar las corrientes

oceánicas las cuales actúan transfiriendo calor de una parte a otra del planeta, almacenan CO₂ y calor.

Concretamente un aumento del deshielo de Ártico y Antártico supondría un aporte de agua dulce a las corrientes marinas pueden ralentizar o alterar los efectos de estas corrientes y estudios basados sobre cambios climáticos anteriores predicen variaciones en la temperatura atmosférica de más de 5°C en menos de 40 años.

Además un cambio en el nivel del mar como consecuencia del deshielo puede producir modificaciones en la cantidad de calor y de CO₂ que pueden almacenarse en el océano y variaciones en la naturaleza y localización de los biomas de la Tierra. El efecto que puede causar un hipotético deshielo importante en Groenlandia y en consecuencia aumento del nivel del mar tendría como resultado la inundación de muchos humedales costeros, así como de islas y ciudades al nivel del mar.

Como consecuencia de las elevaciones de las temperaturas aumentaría la evaporación de las aguas superficiales originándose más nubes un caldeoamiento al absorber y liberar calor a la troposfera o bien un efecto contrario de enfriamiento de la atmósfera al reflejar la luz solar al espacio. El balance neto de estos dos efectos contrario dependerá de si es de día o de noche y del tipo y altitud de las nubes.

Bibliografía.-

- Connell, D. E. **Basics Concepts of Environmental Chemistry.** Lewis Publishers.
- Orozco Barrenetxea, C. et al. **Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química.** Editorial Thompson.
- Spiro, T.G-, y Stigliani, W. M. **Química Medioambiental.** Editorial Pearson-Prentice-Hall.
- Tyler Millar, G. **Introducción a la Ciencia Ambiental.** Editorial Thompson.