

Química Física

DEL AMBIENTE Y DE LOS PROCESOS
MEDIOAMBIENTALES

FIGUERUELO \ DÁVILA

EDITORIAL REVERTÉ

**QUÍMICA FÍSICA
DEL AMBIENTE
Y DE LOS PROCESOS
MEDIOAMBIENTALES**

QUÍMICA FÍSICA DEL AMBIENTE Y DE LOS PROCESOS MEDIOAMBIENTALES

Juan E. Figueruelo

Catedrático de Química Física de la Universitat de València. España

Martín Marino Dávila

Profesor Investigador Titular
de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). México



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Barcelona - Bogotá - Buenos Aires - Caracas - México

Título de la obra:

Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales

Dr. Juan E. Figueruelo Alejano

Catedrático de Química Física de la Universitat de València
ESPAÑA

Dr. Martín Marino Dávila

Profesor Investigador Titular de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)
MÉXICO

Copyright © Juan E. Figueruelo, Martín Marino Dávila

Edición en papel:

ISBN 978-84-291-7903-3

Edición e-book (PDF):

ISBN 978-84-291-9311-4

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15, Local

08029 Barcelona

Tel: (34) 93 419 33 36

e-mail: reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y siguientes del Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (CEDRO) vela por el respeto a los citados derechos.

Edición en español

© EDITORIAL REVERTÉ. S.A., 2004

“Act in such a way that the effects of our actions are compatible with the long-term continuance of meaningful life on earth”

Hans Jonas

PRÓLOGO

Este libro es, en cierto sentido, el pago de una deuda con nuestros lectores, compañeros y amigos. Han sido varios los profesores universitarios y alumnos que nos han animado a ampliar el contenido de nuestro primer libro: a recordar, por una parte, diversos principios quimicofísicos y, por otra, a incluir variados conceptos de la compleja problemática de la química medioambiental. En este libro hemos pretendido atender ambos tipos de sugerencias. Para ello, se ha incluido un capítulo nuevo, el 5º, dedicado exclusivamente al estudio de los procesos de transferencia entre los diferentes compartimientos que constituyen nuestro medio ambiente. Asimismo, se han ido introduciendo en diversos capítulos, los necesarios fundamentos quimicofísicos de los procesos de reacción más importantes en la Química Ambiental: termomoleculares, fotoquímicos, heterogéneos, etc. El detallar los múltiples y variados conceptos que se han introducido en el libro no parece que sea éste el lugar idóneo para hacerlo, sí quisiéramos indicar, no obstante, que hemos procurado incluir una información lo más amplia y veraz de los temas más actuales en investigación y desarrollo, para lo que se ha realizado un exhaustivo estudio bibliográfico. En este contexto, al final de cada capítulo se incluyen las correspondientes referencias bibliográficas, otra novedad a sumar, además de la que supone la inclusión del desarrollo de algunos ejemplos que ilustran o aplican algunos de los conceptos que se han considerado especialmente significativos.

Son muchas las personas e Instituciones que han colaborado en diferentes formas a que esta edición sea posible. La memoria es débil y probablemente no nombremos a todas, a éstas les pedimos comprensión. Hecha esta salvedad, agradecemos de corazón la ayuda que nos han brindado:

- Los Profesores Carlos Menduiña (Universidad Complutense de Madrid), José Albaladejo (Universidad de Castilla la Mancha), Jesús Pérez (Universidad de las Palmas de Gran Canaria), Fernando Mijangos e Iñigo López Arbeloa (Universidad del País Vasco) por sus sugerencias y ánimos en la redacción del nuevo libro.
- El Dr. Millán, Director del CEAM (Centro Europeo de la Atmósfera), por poner a nuestra disposición las diversas facilidades de la Biblioteca del Centro.

- La Agencia Europea del Medio Ambiente, NASA, IPCC, CDIAC, NILU, EMEP, OMS por la información que aportan a la red y que hemos empleado en el libro.
- El Profesor Jaime Vázquez López, Vicerrector de Docencia de la Benemerita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y el Sistema de Investigación Regional Ignacio Zararagoza (SIZA) del CONACyT, Puebla (México), por contribuir al financiamiento de la edición.
- Los compañeros del Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia:
 - que han ido leyendo y corrigiendo los sucesivos capítulos, especialmente los profesores Raúl Crespo y Juan Luis Pascual-Ahuir,
 - que han aguantado al compañero Figueruelo “sus problemas informáticos y de reprografía” (y resolviéndolos en la mayoría de las ocasiones), Boro (Isidro Monzó), Paco Pérez Plá, José J. García Jareño, Teresa Martínez, Alejandro Soriano e Ignacio Tuñón.
 - El Profesor M. González Perea (BUAP) por su apoyo durante el proceso de edición del texto.
- Angelines y María, nuestras esposas, por su paciencia en las horas negras.

J.E.F y M.M.D

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1 La atmósfera terrestre	1
1.1 Introducción	1
1.2 Nuestro medio ambiente: la Tierra	2
1.3 Hidrosfera	5
1.4 Génesis y evolución de la atmósfera	6
1.5 Estructura de la atmósfera	7
1.6 Composición de la atmósfera	11
1.7 Balance energético	13
1.8 Movimientos del aire	16
1.9 Humedad atmosférica	18
1.10 Vientos: circulación general	19
1.11 Corrientes de aire: termodinámica de la atmósfera	24
1.12 Estabilidad e inestabilidad vertical	26
1.13 Inversiones	28
i) Inversión de subsidencia	28
ii) Inversión por irradiación	29
iii) Inversión marina (frontal)	30
Referencias	32
Capítulo 2 Introducción a la contaminación de la atmósfera	33
2.1 Introducción	33
2.2 Sistema de contaminación del aire	34
2.3 Contaminantes primarios y secundarios	37
2.4 Dióxido de azufre	40
2.5 Monóxido de carbono	44
2.6 Óxidos de nitrógeno: NO _x	47

2.7	Amoniacó	50
2.8	Compuestos orgánicos volátiles (COV)	52
2.9	Partículas	58
2.10	Dispersión de la radiación por los aerosoles y visibilidad	69
2.11	Dispersión de contaminantes: Meteorología	78
2.12	Criterios de calidad del aire	80
2.13	Contaminación en espacios interiores	85
2.14	Radiactividad y radón	98
	Referencias	104

Capítulo 3 Procesos fotoquímicos de los componentes de la troposfera 109

3.1	Introducción	109
3.2	Fundamentos de fotoquímica	110
	i) Procesos fotoquímicos primarios	113
	ii) Procesos fotoquímicos secundarios	117
3.3	Intensidad de la luz solar en la troposfera	117
3.4	Evaluación de la velocidad de las reacciones fotoquímicas	121
3.5	Espectro de absorción y fotoquímica del O ₂ troposférico	123
3.6	Absorción y fotoquímica de otros componentes atmosféricos	127
3.7	Fuentes fotolíticas de radicales primarios	130
3.8	Procesos uni y termoleculares	137
	Referencias	141

Capítulo 4 Cinética y mecanismos de los principales procesos troposféricos 143

4.1	Introducción	143
4.2	Reacciones de los alcanos	145
4.3	Reacciones de los radicales alquilo	148
4.4	Reacciones de los radicales alquilperoxilo	149
	i) Reacciones con óxido nítrico	149
	ii) Reacciones de descomposición bimolecular	150
	iii) Reacciones con los radicales hidroperoxilo	151
	iv) Química nocturna de los radicales alquilperoxi	152
	v) Resumen	152
4.5	Reacciones de los radicales alcoxilo	153
	i) Reacción con el oxígeno y otros procesos de abstracción de H	153
	ii) Reacciones de isomerización	154
	iii) Reacciones de descomposición	154
	iv) Reacciones con óxidos de nitrógeno	156
	v) Resumen	157

4.6	Reacciones de los alquenos con radicales hidroxilo y nitrato	158
	i) Reacciones con radicales hidroxilo	158
	ii) Reacciones con el radical nitrato	164
4.7	Reacciones de los alquenos con ozono: birradicales Criegee	165
	i) Reacción con el ozono	165
	ii) Reacciones de los compuestos de Criegee	167
4.8	Reacciones de los alquenos con otros oxidantes	171
4.9	Reacciones de los alquinos	173
4.10	Reacciones de los hidrocarburos aromáticos	175
	i) Reacción con los radicales hidroxilo	175
	ii) Reacciones con otras especies oxidantes	184
	iii) Resumen	185
4.11	Reacciones de los compuestos orgánicos oxigenados	186
	i) Compuestos carbonilo	186
	ii) Alcoholes y éteres	190
	iii) Aerosoles y cinética	191
4.12	Reacciones troposféricas de compuestos inorgánicos de nitrógeno	192
	i) Óxidos de nitrógeno	192
	ii) Oxiácidos del N	200
	iii) Amoníaco	204
4.13	Compuestos orgánicos del nitrógeno	206
4.14	Ozono en la troposfera. Potenciales de creación fotoquímica del ozono	211
	i) Procesos de degradación de COV en la troposfera	212
	ii) Balance de ozono en la troposfera	215
	iii) Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono	218
	iv) Efectos del ozono	220
4.15	SMOG sulfuroso y contaminación fotoquímica	223
	Referencias	225
Capítulo 5 Transferencias entre compartimientos medioambientales		231
5.1	Introducción	231
5.2	Equilibrios entre fases: generalidades	233
5.3	Reparto aire-agua: ley de Henry	235
5.4	Reparto aire-aerosoles	239
5.5	Otros sistemas bifásicos	240
	i) Reparto agua-biota	240
	ii) Generalización a otros sistemas bifásicos	241
5.6	Coefficiente de reparto octanol-agua: correlaciones con otros coeficientes de reparto	242
	i) Coeficiente de reparto n-octanol-agua	242
	ii) Correlaciones de $K_{OW,i}$ con otros coeficientes de reparto	242
	iii) Acerca de y de p_i^* y $\gamma_i^{W,0}$	245

5.7	Adsorción: ecuación de Junge-Pankow	246
5.8	Implicaciones medioambientales derivadas de las características quimicofísicas de los contaminantes	248
5.9	Variación de los coeficientes de reparto con la temperatura. Efecto saltamontes	255
5.10	Tiempos de residencia en los compartimientos medioambientales	256
5.11	Procesos de deposición	257
5.12	Deposición seca de gases	257
5.13	Deposición seca de partículas. Sedimentación	263
5.14	Coagulación de partículas	267
5.15	Tiempos de residencia de las partículas en la atmósfera	270
5.16	Deposición húmeda	271
5.17	Nucleación	272
5.18	Deposición húmeda de partículas	280
5.19	Deposición húmeda de especies gaseosas	283
	Referencias	291
Capítulo 6 Lluvias ácidas		293
6.1	Introducción	293
6.2	Reacciones heterogéneas	294
6.3	Velocidad de oxidación del SO ₂ en la troposfera	302
	i) Compuestos reducidos de azufre	302
	ii) Consideraciones generales	304
6.4	Reacciones homogéneas en fase gas	304
6.5	Procesos heterogéneos: equilibrios de ionización y constantes de Henry efectivas	308
	i) Equilibrios de ionización	308
	ii) Constantes de Henry efectivas	310
6.6	Reacciones de oxidación en fase acuosa y sobre superficies	313
	i) Oxidación por O ₂	313
	ii) Ozono	316
	iii) Agua oxigenada e hidroperóxidos orgánicos	317
	iv) Radicales libres oxidantes	319
	v) Compuestos de nitrógeno	319
	vi) Reacciones sobre superficies	320
	vii) Contribuciones de los diversos procesos a la formación de aerosoles de sulfúrico	321
6.7	Oxidación de NO ₂ a ácido nítrico	323
	i) Formación en fase gas	324
	ii) Reacciones heterogéneas	325
	iii) Comparación entre los diferentes procesos	326

6.8 Comparación y contrastes entre los ácido sulfúrico y nítrico.
 Otras especies ácidas 326
 i) Comparación y contrastes entre los ácidos sulfúrico y nítrico 326
 ii) Contribución de otras especies a la lluvia ácida 328
 6.9 Influencia de la meteorología 330
 6.10 Dinámica de la química ambiental: modelos de transporte 331
 i) Modelos de Transporte: Generalidades 331
 ii) Modelos simples 334
 iii) Transporte turbulento 337
 iv) Modelos 3-D 339
 v) Miscelánea 342
 6.11 Nieblas ácidas 343
 6.12 Efectos ecológicos 344
 i) Fitotoxicidad directa 344
 ii) Fitotoxicidad indirecta 344
 iii) Acidificación de lagos 345
 iv) Corrosión de estructuras y obras ornamentales 345
 v) Efectos sobre animales y sobre los seres humanos 346
 6.13 Transporte a largas distancias. Cargas críticas 347
 Referencias 351

Capítulo 7 Cambio climático 355

7.1 Introducción 355
 7.2 Mecanismo del efecto invernadero 358
 i) Generalidades 358
 ii) Condiciones para la absorción de IR 359
 iii) Gases que contribuyen al efecto invernadero 360
 7.3 Dióxido de carbono, CO₂ 361
 7.4 Agua 364
 7.5 Metano 364
 7.6 Óxido nítrico 368
 7.7 Ozono y clorofluorocarbonados 370
 7.8 Aerosoles y nubes 373
 7.9 Forzamiento de la radiación. Potenciales de calentamiento global 374
 7.10 Efectos indirectos 380
 7.11 Predicciones sobre el cambio climático 384
 i) Temperaturas y clima 384
 ii) Emisiones 385
 iii) Forzamientos radiativos 385
 iv) Consecuencias del cambio climático 386
 v) Protocolo de Kyoto 388

7.12 Reducción de emisiones de gases invernadero	390
i) Reducción de las concentraciones atmosféricas de CO ₂	391
ii) Secuestro oceánico del CO ₂	394
iii) Otros métodos de eliminación del CO ₂	398
iv) Reducción de las emisiones de metano y óxido nitroso	398
v) Otros combustibles. Fuentes alternativas de energía	399
vi) Consideraciones finales	404
Referencias	405
Capítulo 8 La capa de ozono	411
8.1 Estratosfera: la capa de ozono	411
8.2 Mecanismo de formación y destrucción no catalítica del ozono	413
8.3 Procesos catalíticos de destrucción del ozono	416
i) Generalidades	416
ii) Ciclos	417
iii) Promotores	419
iv) Efectividad de los ciclos. Formación de especies almacén	421
8.4 Cloro y bromo en la estratosfera	423
8.5 Interacción de las químicas troposférica y estratosférica	428
8.6 Nubes estratosféricas	431
8.7 Formación de agujeros	433
8.8 Potenciales de destrucción de ozono. Protocolo de Montreal	440
8.9 Destrucción ozono troposférico ártico	445
8.10 Efectos derivados de la disminución de la capa de ozono	448
Referencias	453
Capítulo 9 Introducción a la Química de la Hidrosfera	457
9.1 Introducción	457
9.2 Hidrosfera. Ciclo hidrológico	459
9.3 Propiedades fisicoquímicas del agua	461
9.4 Propiedades fisicoquímicas de los sistemas acuáticos	463
9.5 Salinidad y partículas en los sistemas acuáticos	466
9.6 Temperatura en los sistemas acuáticos. Estratificación térmica	468
9.7 Gases en los sistemas acuáticos	470
Referencias	473
Capítulo 10 Equilibrios ácido-base y redox en los sistemas acuáticos	475
10.1 Equilibrios del CO ₂ en los sistemas acuáticos	475
10.2 Equilibrios en agua pura y salina	477
i) Equilibrios en agua pura	477
ii) Equilibrios en agua salada	478

10.3	Equilibrios en los sistemas naturales	480
10.4	Alcalinidad y dureza de las aguas naturales	483
10.5	Equilibrios redox	487
10.6	Procesos redox: diagramas p_e -pH	491
10.7	Fotosíntesis	495
10.8	Transmisión electrónica y fosforilación	498
10.9	Reacciones fotoindependientes	500
10.10	Iluminación y nutrientes	501
10.11	Procesos redox en los sistemas acuáticos: las bacterias como catalizadores	508
10.12	Otros procesos fotoquímicos en los sistemas acuáticos	512
	i) Procesos fotoquímicos directos	512
	ii) Reacciones fotoquímicas indirectas	513
	iii) Reacciones fotoquímicas heterogéneas	515
	Referencias	516
Capítulo 11 Contaminación en los sistemas acuáticos		517
11.1	Clasificación de los contaminantes	517
11.2	Nutrientes, sedimentos y eutrofización	518
11.3	Residuos que requieren oxígeno	524
11.4	Patógenos. Purificación microbiológica del agua	529
11.5	Metales: generalidades, mercurio	533
11.6	Bioacumulación de contaminantes	540
	i) Definiciones de bioacumulación, magnitudes relacionadas y unidades	540
	ii) Visión ecológica de la acumulación	542
	iii) Aproximación termodinámica	545
	iv) Aproximación cinética	546
11.7	Petróleo	549
11.8	Productos orgánicos	555
11.9	Productos inorgánicos	561
11.10	Contaminación térmica	564
11.11	Materiales radiactivos	567
	Referencias	570

Capítulo 1

LA ATMÓSFERA TERRESTRE

1.1 Introducción

En los últimos años, el interés en el estudio de la química de los sistemas naturales ha aumentado en forma espectacular. La química juega un papel importante en nuestro ambiente y es un sentimiento público el culpar a los productos químicos sintéticos y a sus fabricantes de los problemas de contaminación. No se reconoce, sin embargo, que la mayor parte de los problemas ambientales de los últimos siglos, como la contaminación biológica de las aguas potables, sólo encontraron solución cuando se aplicaron a los mismos la Ciencia en general y la Química en particular. Es más, los sorprendentes aumentos en la expectativa de vida del hombre y en su nivel material de vida que han tenido lugar en los últimos lustros se deben en gran parte a la Química y al empleo de nuevos productos químicos. Es cierto que son los productos químicos, en su acepción más general, los que se encuentran en el meollo de los problemas medioambientales, en los cambios tanto locales como globales del medio ambiente, acelerados por el aumento de la población mundial y el consumismo químico. Las mejoras en los niveles sanitario y de vida en los países desarrollados se han conseguido a costa de la degradación global del Planeta.

Aunque en el párrafo precedente se ha puesto énfasis en el término contaminación, la Química del Ambiente abarca mucho más que el estudio de la contaminación. Sólo entendiendo la movilidad natural de los elementos y de sus compuestos pueden apreciarse los cambios debidos a la actividad humana.

La ruptura y disgregación de las rocas para formar suelos, la ingestión de productos químicos móviles por las plantas y su posterior retorno al terreno, una vez muerta la planta, para ser asimilados de nuevo por otras plantas, constituyen el llamado CICLO BIOGEOQUÍMICO, que muestra la interacción de la Geología con la Biología y con la Química. Es más, el ciclo biogeoquímico es sólo una parte del ciclo geoquímico en el que se

produce el transporte de un material desde la tierra al mar, pasando a veces por la atmósfera, para reincorporarse posteriormente a la tierra. Los elementos se mueven a través de ciclos durante los cuales sufren diversas variaciones químicas. Es la Química Ambiental la que intenta explicar el porqué ocurre un cambio específico o se ha seguido un particular camino. En este contexto, una posible definición de la Química Ambiental podría ser la siguiente: “La Química Ambiental estudia el papel de los elementos químicos en la síntesis y descomposición de los materiales naturales, cualquiera que sea su naturaleza, incluyendo los cambios introducidos por la acción del hombre”. Tal como se ha insinuado al hablar de los ciclos biogeoquímicos, es indiscutible que la Química Ambiental es una ciencia interdisciplinaria, ya que no puede entenderse sin el empleo de otras disciplinas como la Biología y la Geología y sin el apoyo de las Matemáticas, la Física, la Ingeniería y la Medicina.

A la hora de concretar un Programa de estudio para la Química Física Ambiental, existen dos orientaciones, como se puede inferir de lo apuntado anteriormente; orientaciones que pueden conducir a dos Programas muy diferentes. Se puede pensar, por una parte, en una Química Física Medioambiental en un sentido amplio, que estudie los procesos químicos que se dan de forma “natural” en el medio ambiente. En esta línea el contenido de la disciplina se centraría en el estudio de los procesos físicoquímicos que ocurren en la Naturaleza, mientras que los procesos fisicoquímicos debidos a la contaminación de origen antropogénico se estudiarían de forma puntual y en relación con el proceso “natural” perturbado. Alternativamente, el Programa podría centrarse en los procesos de contaminación antropogénica y tratar sólo los procesos “naturales” afectados por los anteriores. La solución ideal sería aquella que tuviera en cuenta las dos orientaciones a la vez, pues la dicotomía medio ambiente “natural-limpio” y “antropogénico-contaminado” es artificial. Nuestro medio ambiente es único y no se pueden separar las reacciones químicas “naturales” de las “antropogénicas”, pues en la mayor parte de los procesos medioambientales participan especies de ambos orígenes. Es esta última opción la que se ha intentado seguir a lo largo de este texto.

1.2 Nuestro medio ambiente: la Tierra

Nuestro medio ambiente es el planeta Tierra y dentro del mismo los humanos desarrollamos nuestras actividades en una zona limitada, aunque, como veremos posteriormente, el transporte de materiales entre las diversas zonas del planeta interrelacione zonas alejadas entre sí y que los materiales producidos en la zona estrecha, que constituye nuestro hábitat, afecten considerablemente a regiones muy alejadas de ella.

Aunque existe alguna controversia sobre el origen del sistema solar, incluyendo el del planeta Tierra, se admite hoy que la Tierra se formó como entidad independiente del Sol hace unos $4,6 \times 10^9$ años (4,6 eones) a partir de material desgajado del ecuador del protosol por acción de la fuerza centrífuga.

La Tierra está constituida por tres zonas bien diferenciadas: geosfera, hidrosfera y atmósfera, con densidades decrecientes al disminuir la acción gravitacional. La atmósfera es principalmente gaseosa y sus constituyentes mayoritarios son N_2 y O_2 . La hidrosfera está constituida por agua líquida con material disuelto y disperso. La geosfera, la parte sólida, es la más heterogénea en composición, habiendo cambiado poco sus principales características en los últimos 4 eones. Esta última zona está compuesta por tres capas: núcleo, manto

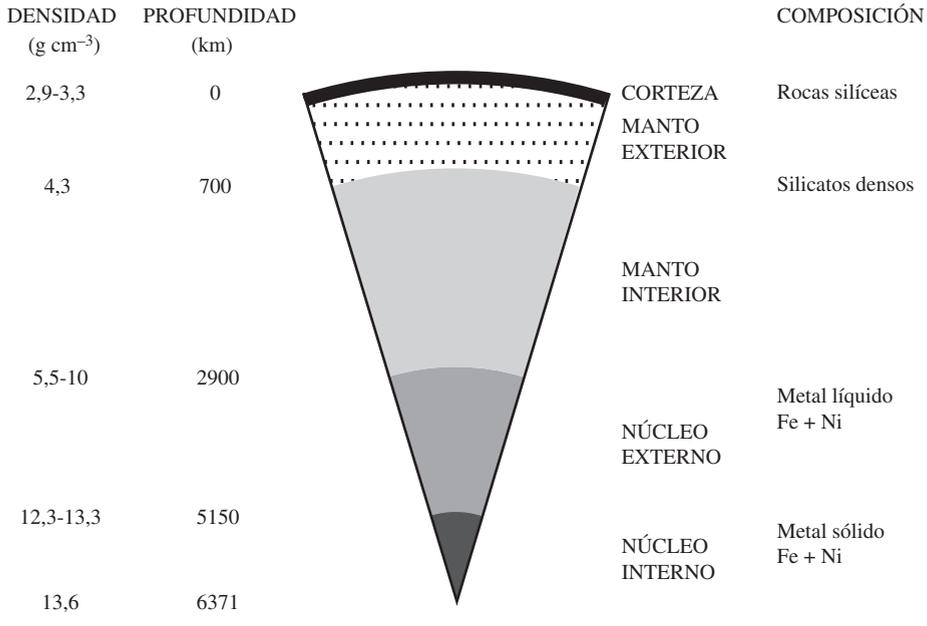


Figura 1.1. *Composición y densidad de la geosfera.*

y corteza; sus dimensiones aproximadas se indican en la Figura 1.1. En la parte más profunda, el núcleo, se acumula el material más denso: una aleación hierro-níquel sólida en su parte más interna y líquida en la más externa. El manto está constituido primordialmente por silicatos densos de hierro y magnesio. La vida en la Tierra está confinada a regiones cercanas a las fronteras de separación entre atmósfera/hidrosfera/corteza y estas porciones del globo están en un estado de flujo continuo. El conocimiento de los cambios que se producen en esta delgada capa del planeta, cuya masa es inferior a un 1% de la masa total, es muy importante para el hombre, si quiere asegurar su supervivencia como especie y obtener una óptima calidad de vida.

Debajo de la tenue capa de vegetación, arena, grava, agua, ... que recubre la superficie terrestre se encuentra un lecho rocoso de un espesor medio de unos 40 km, con diferencias locales de composición, concretamente entre las capas rocosas de las zonas continentales y las de las zonas oceánicas, debidas a la diferente constitución de las rocas de origen sedimentario y de origen ígneo (granitos y basaltos) que constituyen la corteza, como se ilustra en la Figura 1.2.

La interacción corteza-manto es importante en dos aspectos:

- a) La actividad volcánica que puede proyectar material del manto hasta la superficie.
- b) El movimiento de las placas rígidas que constituyen la corteza. Donde se separan se acentúa la actividad volcánica. Cuando convergen, deslizándose una sobre otra, se forman las fosas oceánicas o las cordilleras. En ambos casos, los cambios en composición del material de la corteza son triviales cuando se comparan con su masa total y sólo son de impor-

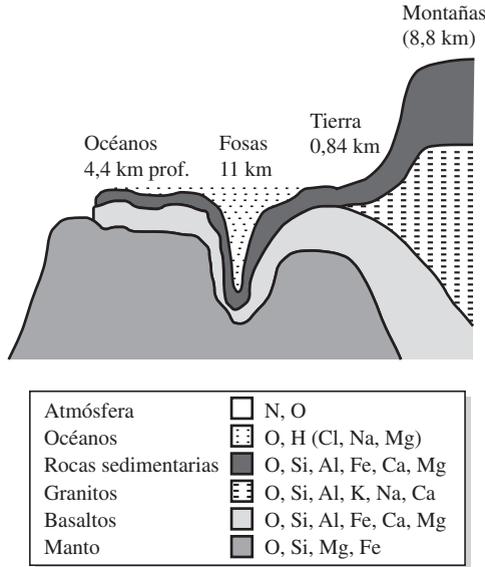


Figura 1.2. Elementos más frecuentes en la zona del planeta que sustenta la vida.

tancia local. Como primera aproximación se puede considerar la corteza como un sistema cerrado de composición compleja. En la Figura 1.3 se indica su composición media. La inclusión de la atmósfera y de la hidrosfera apenas hacen variar los porcentajes de la figura. Sorprende en los datos de la figura el que sean muy pocos los elementos con cierta abundancia y que sean muy escasos los restantes. El oxígeno es el elemento más abundante, pues constituye casi un 50% de la corteza, y aunque se encuentre también como componente mayoritario de la atmósfera y de la hidrosfera, la mayor parte se encuentra combinado con el silicio en forma de silicatos. El silicio, hierro y aluminio constituyen otro 40% de la corteza

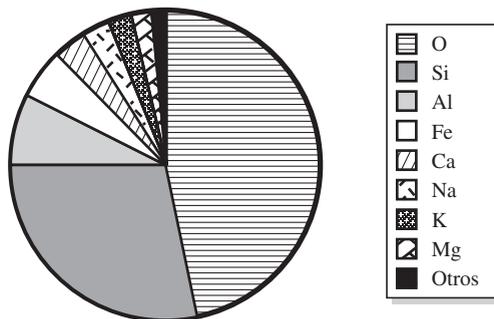


Figura 1.3. Abundancia de los diferentes elementos en la composición de la corteza terrestre.

y en otro orden de abundancia una gran parte del restante 10% está formada por calcio, sodio, potasio y magnesio. Los metales que nos son familiares por su amplio y extendido uso, salvo el hierro, como son Pb, Cu, Zn, Ag, etc., son muy escasos. El resto de los elementos sólo constituyen un 1,4% de la corteza.

1.3 Hidrosfera

Es un término que engloba todas las formas en que se presenta el agua en la superficie terrestre: océanos, lagos, ríos, aguas subterráneas, glaciares, etc. Sobre los continentes se asienta algo menos del 0,5% de la hidrosfera y la mayor parte de ella, un 80%, está constituida por los océanos y el resto está ocluida en sedimentos marinos. Dado que cubren un 70% de la superficie terrestre, los océanos son el factor predominante a la hora de definir la naturaleza física y química de la superficie terrestre ya que, por ejemplo, el clima se modifica debido a la capacidad de éstos para absorber energía solar y transportarla alrededor del planeta, así como a través del ciclo evaporación-precipitación que se inicia en la interfase aire/agua. Asimismo, los océanos juegan un papel preponderante en la regulación de los contenidos de O_2 y de CO_2 involucrados en los procesos vitales. Finalmente, los océanos están ligados al resto de la hidrosfera a través del ciclo hidrológico, en el que el agua evaporada desde los océanos hasta la atmósfera cae como lluvia o nieve sobre los continentes, volviendo otra vez al mar a través de los ríos.

El agua marina tiene un contenido en sales disueltas de un 3,5%, constituidas principalmente por iones Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} y K^+ , mientras que las aguas continentales son disoluciones más diluidas (0,012% de media y de composición variable según el lugar). A este respecto, es curioso el apuntar que mientras las cantidades de los componentes mayoritarios del agua marina, tal como se escribieron antes están en orden decreciente, en el agua dulce el orden es casi el inverso $Ca^{2+} > Na^+ > K^+$, en el caso de los cationes, y $SO_4^{2-} > Cl^-$, en el de los aniones.

El ámbito en que nos movemos, nuestro medio ambiente queda restringido a la corteza, la hidrosfera y la atmósfera, que están siendo perturbadas de sus “estados naturales” por las actividades humanas. Así pues, se puede hablar de contaminación atmosférica, de contaminación de las aguas y de contaminación de la litosfera. Aunque las causas o fuentes de contaminación pueden ser comunes y muchas veces los episodios de contaminación de las aguas van unidos a la contaminación atmosférica y/o superficial, o viceversa, los procesos fisicoquímicos que rigen los episodios de contaminación en sistemas gaseosos son diferentes de los sistemas líquidos y, a su vez, diferentes de los que rigen la contaminación en estado sólido. Análogamente, la química de las reacciones gaseosas es diferente de las del estado líquido, con la aparición en este último caso de variables tales como pH, procesos redox, aparición de iones (inexistentes en estado gaseoso o en estado sólido), etc. Dado que en este curso se va a comenzar con la contaminación atmosférica, el resto del capítulo se va a dedicar a un estudio exhaustivo de las características quimicofísicas de la atmósfera.

1.4 Génesis y evolución de la atmósfera

La atmósfera actual es el producto de un lento proceso que comenzó, como ya se indicó anteriormente, hace unos $4,6 \times 10^9$ años. Al principio la Tierra era un conglomerado de planetoides y meteoritos rodeados de una capa, PROTOATMÓSFERA, de H y de He (los elementos de mayor abundancia en el Sol). Las altas temperaturas desarrolladas durante el período de acrecimiento del planeta y su débil campo gravitatorio causaron la fuga al espacio exterior del He y de la mayor parte del H, del que quedó retenida una pequeña parte al reaccionar con otros elementos. Así, con el C formó metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, con el N amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, y con el O vapor de agua, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Éstos fueron los constituyentes básicos de la atmósfera primigenia, ATMÓSFERA I, de carácter reductor y que prevaleció durante los primeros 0,6 eones de existencia del Planeta. A esos compuestos básicos se deben añadir otros componentes minoritarios, como CO_2 , SO_2 , N_2 , H_2 , HF, HCl, originados y liberados por la intensa actividad volcánica.

Durante los siguientes dos eones las aportaciones energéticas internas (energía geotérmica, energía radiactiva, descargas eléctricas) y externas (radiaciones solar y estelar) propiciaron la descomposición y/o fotólisis del vapor de agua:



con formación de O_2 y de H_2 . Mientras que el H_2 seguía en gran parte escapándose al espacio exterior, el oxígeno, más denso (de mayor masa molecular) y altamente reactivo, oxidó al metano y al amoníaco:



umentando, pues, las cantidades de vapor de agua, de anhídrido carbónico y de nitrógeno, mientras que disminuían las de metano y amoníaco. Asimismo, la radiación UV de la luz solar ($\lambda < 242 \text{ nm}$) al incidir sobre el O_2 generó ozono:



en un mecanismo de varias etapas:



donde M representa una molécula (N₂, O₂, ...) necesaria para disipar la energía producida en la reacción (* significa estado excitado, estado caliente, con exceso de energía, generalmente vibracional y/o rotacional).

La fotodisociación anterior decreció a medida que se formaba ozono, ya que éste absorbe radiación UV para producir la reacción inversa a (1.6):



Es decir, el ozono es un escudo protector de las radiaciones UV, por lo que su formación redujo la cantidad de radiación que alcanzaba la superficie terrestre, enfriándose el Planeta y su atmósfera. Como consecuencia se condensó el vapor de agua con formación de nubes y se inició una etapa de lluvias torrenciales que dieron lugar a la formación de los primeros ríos, lagos y océanos; a la formación, en suma, de la Hidrosfera. Asimismo, la condensación del vapor de agua arrastró la mayoría de los gases minoritarios, que quedaron disueltos en el agua líquida. Esta disolución enriquecida con una serie de iones provenientes de la Corteza fueron el germen de la “sopa primitiva”, que en un proceso evolutivo generó los microorganismos anaerobios y posteriormente los aerobios. Al surgir la fotosíntesis decreció, obviamente, el nivel de CO₂, creció rápidamente el de O₂, y el N₂ se mantuvo como gas inerte, hasta que en un proceso de dos eones se llegó a la atmósfera actual. En la Figura 1.4 se indican los diferentes tipos de atmósfera, con sus componentes mayoritarios, que se han ido sucediendo desde la génesis del Planeta.

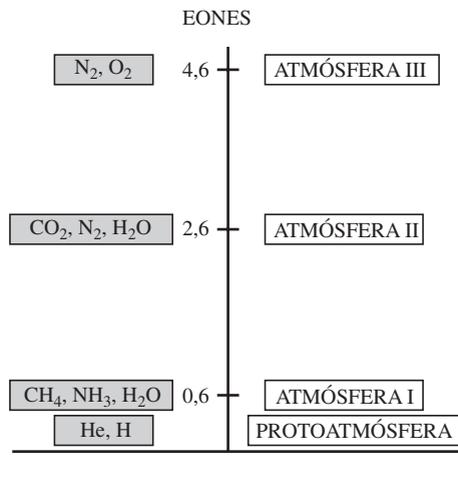


Figura 1.4. Esquema de la evolución de la atmósfera.

1.5 Estructura de la atmósfera

Las características de la atmósfera no son homogéneas. Varían no sólo con la altura, sino también con la latitud, estación del año, actividad solar, etc. Aunque, en principio, se puede

pensar que propiedades tales como concentración de las especies gaseosas, presión y temperatura deberían variar uniformemente con la altitud, no ocurre así, como se observa en la Figura 1.5 en la que se representan las variaciones con la altura de la temperatura, de la presión y de la concentración de ozono. Esas variaciones se explican, en parte, si se divide la atmósfera en varias capas. A la hora de hacer esa división en capas se han propuesto diversas clasificaciones, atendiendo a las variaciones con la altura de propiedades como presión, composición, propiedades eléctricas o magnéticas, etc., aunque una de las más antiguas y que se adapta mejor a los estudios de contaminación es la basada en el perfil temperatura-altura. Como se puede observar en la Figura 1.5, en la primera capa, TROPOSFERA* (de unos 15 km de espesor), la temperatura disminuye con la altura en forma aproximadamente lineal con un valor medio (gradiente vertical normal de temperatura) de $6,4^{\circ}\text{C}/\text{km}$. Acaba la troposfera en la TROPOPAUSA, punto donde se produce una inversión de temperatura, que es frontera con la siguiente zona, ESTRATOSFERA, que se extiende desde los 15 a los 50 km y donde la temperatura crece lentamente al principio, con mayor pendiente después, hasta llegar a otro punto de inversión, la ESTRATOPAUSA. Por encima se extiende la MESOSFERA, entre los kilómetros 50 y 80, con un cambio de temperatura entre unos 0°C de la estratopausa a unos -80°C de la MESOPAUSA o punto en el que se produce una tercera inversión, inicio de la TERMOSFERA. Aunque la atmósfera se extiende hasta unos 2000 km, a altitudes superiores a los 150 km la cantidad de moléculas por unidad de volumen es tan ínfima que el concepto de temperatura apenas tiene ya significado.

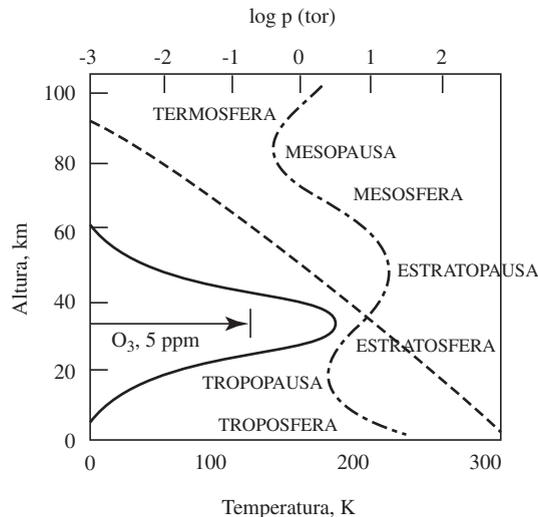
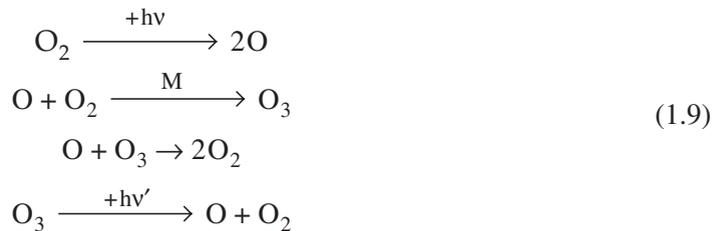


Figura 1.5. Variación con la altitud atmosférica de la presión, temperatura y $[\text{O}_3]$.

* Para distinguir entre diferentes niveles de presión, a veces se suelen distinguir cuatro capas en la Troposfera: Troposfera Superior (presión media 315 mbar), Troposfera Media (500 mbar), Troposfera Baja (685 mbar), Capa Superficial (990 mbar).

¿A qué se deben esos cambios de temperatura con la altitud? La disminución de la temperatura con la altura en la troposfera se debe a que el aire cerca de la superficie se calienta por la radiación solar visible y UV cercana que, absorbida por la Tierra, es reemitida en forma de radiación térmica. Paralelamente, se produce una vigorosa mezcla vertical de tal forma que las partículas y gases contaminantes pueden trasladarse desde la superficie terrestre hasta la tropopausa en varios días o aún menos, según las condiciones meteorológicas. Asimismo, casi todo el vapor de agua, las nubes y las precipitaciones ocurren en esta región y la desaparición de contaminantes por arrastre puede ser un proceso importante. El espesor de la troposfera que se indicó anteriormente es un espesor medio ya que el espesor de esta capa varía con la latitud y época del año. Es más estrecha en los polos (unos 7 km) y más ancha en el ecuador (unos 17 km), con alturas mayores en verano que en invierno. Tampoco es uniforme la temperatura en el punto de inversión, en la tropopausa, con valores que pueden variar desde los -80°C en el ecuador hasta los -50° de los polos. A través de la tropopausa se produce un lento intercambio de materia en ambas direcciones, lo que tiene su importancia para la eliminación de los contaminantes que llegan a la estratosfera.

En la estratosfera ocurren una serie de reacciones fotoquímicas, las (1.9), con el O_2 y el O_3 como protagonistas. Como ya se indicó en el apartado anterior, el O_3 absorbe radiación UV entre 200-290 nm y el O_2 absorbe radiación todavía más energética, $\lambda < 200$ nm. La absorción de luz por el O_3 es la principal causa del aumento de temperatura con la altura. El O_3 y el O_2 excitados sufren fotodisociación y mediante la secuencia de reacciones (1.5)-(1.8), a la que hay que añadir la reacción de colisión entre el ozono y oxígeno atómico:



se forman y se destruyen dando lugar a una concentración estacionaria de O_3 , esencial para la vida en la Tierra, ya que la radiación solar que alcanza la troposfera sólo presenta la parte espectral con radiaciones de $\lambda > 290$ nm. La destrucción de la capa de O_3 por los contaminantes (a la que se dedicará un capítulo) hace que las radiaciones de mayor energía puedan alcanzar la superficie terrestre con las consecuencias de todas conocidas, como son el cáncer de piel en el hombre y otros efectos indeseados tanto en animales como en plantas.

En la estratosfera el mezclado vertical es mínimo y no hay precipitaciones ni, por tanto, captura por arrastre de contaminantes. Como consecuencia, cuando se produce una inyección masiva de partículas como, por ejemplo, en una erupción volcánica, las capas de partículas en la estratosfera pueden persistir durante largos períodos de tiempo, un año o aún más.

En la mesosfera las temperaturas disminuyen de nuevo y hay mezclado vertical. La disminución de la temperatura va aparejada a la disminución de la concentración de O_3 y la

disminución de las reacciones (1.9), reduciéndose así la liberación de calor producida en las mismas.

En la termosfera la temperatura aumenta por absorción de radiación con $\lambda < 200$ nm, tanto por el O_2 como por el N_2 y otras especies, como se comentará posteriormente.

La variación de la presión con la altura se debe a la acción gravitatoria del planeta sobre las moléculas de gas de la atmósfera. El cambio infinitesimal en presión a la altura z debido a un cambio infinitesimal en altura dz valdrá:

$$dp(z) = \rho(z)g dz \quad (1.10)$$

siendo $\rho(z)$ la densidad del aire a esa altura y g la constante gravitacional. A las presiones usuales en nuestra atmósfera se puede emplear la ecuación de estado del gas ideal para relacionar la densidad con la presión y temperatura:

$$\rho(z) = \frac{\bar{M}_{\text{aire}}p(z)}{RT(z)} \quad (1.11)$$

donde \bar{M}_{aire} es la masa molecular media del aire ($\bar{M}_{\text{aire}} = 28,97$ g mol⁻¹) y R la constante de los gases. Sustituyendo el valor anterior de $\rho(z)$ en (1.10) se obtiene la ecuación diferencial:

$$\frac{d \ln p(z)}{dz} = - \frac{1}{\left(\frac{RT(z)}{\bar{M}_{\text{aire}} g} \right)} \quad (1.12)$$

en la que se ha tenido en cuenta el gradiente negativo de p con z (la presión disminuye con un aumento de altura) y en la que el factor $\left(\frac{RT(z)}{\bar{M}_{\text{aire}} g} \right)$ recibe el nombre de altura de escala

(sus dimensiones son las de una longitud). Si no se tiene en cuenta el cambio de T con z , en los primeros kilómetros de la atmósfera el valor de la altura de escala es aproximadamente

$H = \left(\frac{RT(z)}{\bar{M}_{\text{aire}} g} \right) \approx 8$ km. Si la altura de escala se considera constante, se puede integrar

(1.12) y obtener la siguiente expresión aproximada para el cambio de la presión con la altura en los primeros kilómetros de atmósfera:

$$p(z) = p(0)e^{-z/\frac{RT}{\bar{M}_{\text{aire}} g}} = p(0)e^{-\frac{z}{H}} = p(0)e^{-\frac{z}{8}} \quad (1.13)$$

siendo $p(0)$ la presión a nivel cero; a nivel del mar $p(0) = 1$ atm = 760 tor = $1,013 \times 10^5$ Pa.

Un factor de escala de 8 km supone que a esa altura $p(8) = \frac{p(0)}{e} = \frac{p(0)}{2,718} = 0,368 p(0) \approx$

$3,7 \times 10^4$ Pa = 0,37 atm, es decir: por cada 8 km de altura la presión disminuye en un factor de 2,7.

Por último, antes de finalizar este apartado, conviene indicar que, en lo referente a la contaminación atmosférica, la mayoría de las fuentes de contaminantes están ubicadas en los primeros metros de la troposfera, en la que las fuerzas de fricción debidas a la superficie terrestre y su perfil de temperaturas juegan un papel importante en la dinámica de las masas de aire y en los procesos de mezcla de los contaminantes. Teniendo en cuenta este contexto, se estructura la troposfera en dos capas: **la capa límite atmosférica**, que se extiende hasta aproximadamente 1 km de altura, y el resto, conocida como **troposfera libre**. En la primera el movimiento del aire está influenciado por las fuerzas de rozamiento con la superficie y transcurre por difusión turbulenta, proceso conjunto de componentes mecánicas y térmicas, y en la que el grado de turbulencia es una función de la inestabilidad atmosférica que se definirá y estudiará posteriormente, de la rugosidad de la superficie y de la velocidad del viento. En la troposfera libre se anula la influencia superficial. En el otro extremo, a alturas pequeñas del suelo, del orden de 1 m o aún menores, las fuerzas viscosas impiden el movimiento del aire y sus velocidades son cercanas a cero. En esta subcapa interna de la capa límite, el transporte de materia hasta o desde la interfaz aire-tierra ocurre por difusión molecular y el flujo es laminar. Este tipo de flujo condiciona los procesos de deposición que se estudiarán en el Capítulo 5. En la Figura 1.6 se muestra el esquema de flujo de las regiones troposféricas antes indicadas. El concepto de capa límite es dinámico: sus dimensiones varían con la hora del día y las condiciones climatológicas. No es sencilla su determinación experimental: perfiles de radiosondas, técnicas de lidar, sodar, radar, etc. En la referencia (Seibert et al., 2000) se hace una revisión crítica de los métodos operacionales y técnicos para la determinación de la altura de la capa límite.

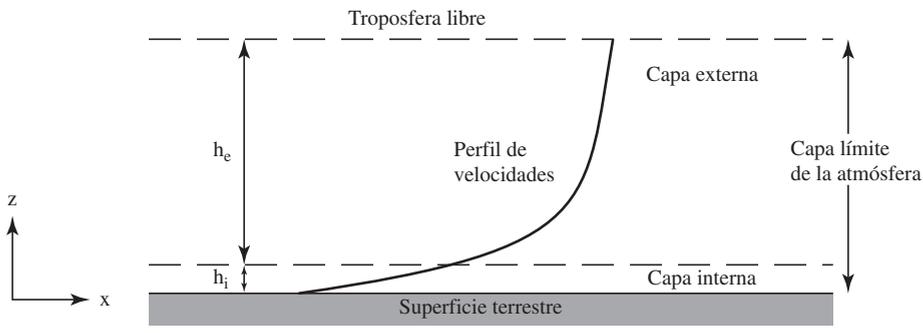


Figura 1.6. Representación esquemática de la capa límite. Adaptada de (Thibodeaux, 1996).

1.6 Composición de la atmósfera

Aunque la masa total de la atmósfera es aproximadamente de 5×10^{15} t, es sólo la millonésima parte de la masa de la Tierra. Es más, esa masa atmosférica se encuentra en un 99% dentro de los primeros 30 km de atmósfera, por lo que no es exagerado caracterizarla como una pequeña película protectora de la Tierra. La composición de la atmósfera es estable y

sus componentes principales están regulados por ciclos de formación-descomposición, que conducen a concentraciones estacionarias, sobre todo en las proximidades de la superficie terrestre. En la Tabla 1.1 se indica la composición media del aire seco a nivel del mar, variando poco la proporción de los diferentes componentes hasta alturas de unos 80 km.

Tabla 1.1 Composición del aire seco a nivel del mar

Componente	% en volumen	Componente	% en volumen
N ₂	78,085	Kr	0,00011
O ₂	20,946	H ₂	0,000058
Ar	0,934	N ₂ O	0,000031
CO ₂	0,0314	CO	0,00001
Ne	0,00182	Xe	$8,7 \times 10^{-6}$
He	0,000524	O ₃	$(1-50) \times 10^{-6}$
CH ₄	0,00015	NH ₃	$(0,01-1) \times 10^{-7}$

Además de los componentes indicados en la tabla, también se encuentran en menores proporciones SO₂, H₂S, diversos hidrocarburos, otros óxidos de nitrógeno, etc. No se ha incluido en la tabla el vapor de agua porque su proporción es variable, entre 0,01 y 5%, dependiendo de la temperatura, como se estudiará posteriormente. Mientras que el N₂ y el O₂ son los componentes mayoritarios con más del 99% del total, muchos otros componentes están en proporciones ínfimas. Concretamente, aquellos con abundancias menores al 0,0001% reciben el nombre de componentes traza. Como se indicó anteriormente, la proporción de gases en la mezcla se mantiene prácticamente inalterada con la altura, salvo los componentes que sufren fotólisis en las capas superiores. Así, ya se vio en la Figura 1.5 cómo el O₃ alcanza su mayor concentración en la estratosfera, mientras que en la termosfera, como consecuencia de las fotólisis del N₂ y del O₂, las especies mayoritarias, además de N₂ y O₂, son O₂⁺, O, O⁺, NO⁺, es decir, muchas de ellas son especies ionizadas que, junto a los electrones libres, modifican la propagación de las ondas de radio. La presencia de especies ionizadas es la base de otra de las diferentes clasificaciones de las capas de la atmósfera. En ella, la capa inferior, hasta los 70 km de altura, es la capa neutra, y, entre los 70 y los 500 km, se extiende la ionosfera, dividida a su vez en diversas subcapas, con diferentes composiciones y concentraciones de especies ionizadas, cada una con capacidades de reflexión de tipos diferentes de ondas de radio. Concretamente, la interacción de las cargas de la ionosfera con las ondas electromagnéticas desvía a estas últimas de su trayectoria, con un índice de refracción función de la densidad de carga y de la longitud de onda de la radiación. Es por ello que, según sea esta última, la onda se curva hasta reflejarse en subcapas diversas (D, E, F, ...). Las propiedades eléctricas de algunas subcapas varían con la hora del día. Durante las horas de luz las moléculas neutras se fotolizan dando fragmentos cargados y electrones y, aunque ambos tipos de partículas se recombinen por colisión regenerando las especies neutras, se alcanza una concentración estacionaria de cargas. Por la noche, en ausencia de fotones, sólo actúa el proceso de recombinación y si las concentraciones de especies cargadas son altas también lo será su velocidad de reacción, llegando a desaparecer. En la subcapa D la densidad de carga disminuye, aunque no drásticamente en las horas nocturnas, lo que sí ocurre en la F, que por la noche llega