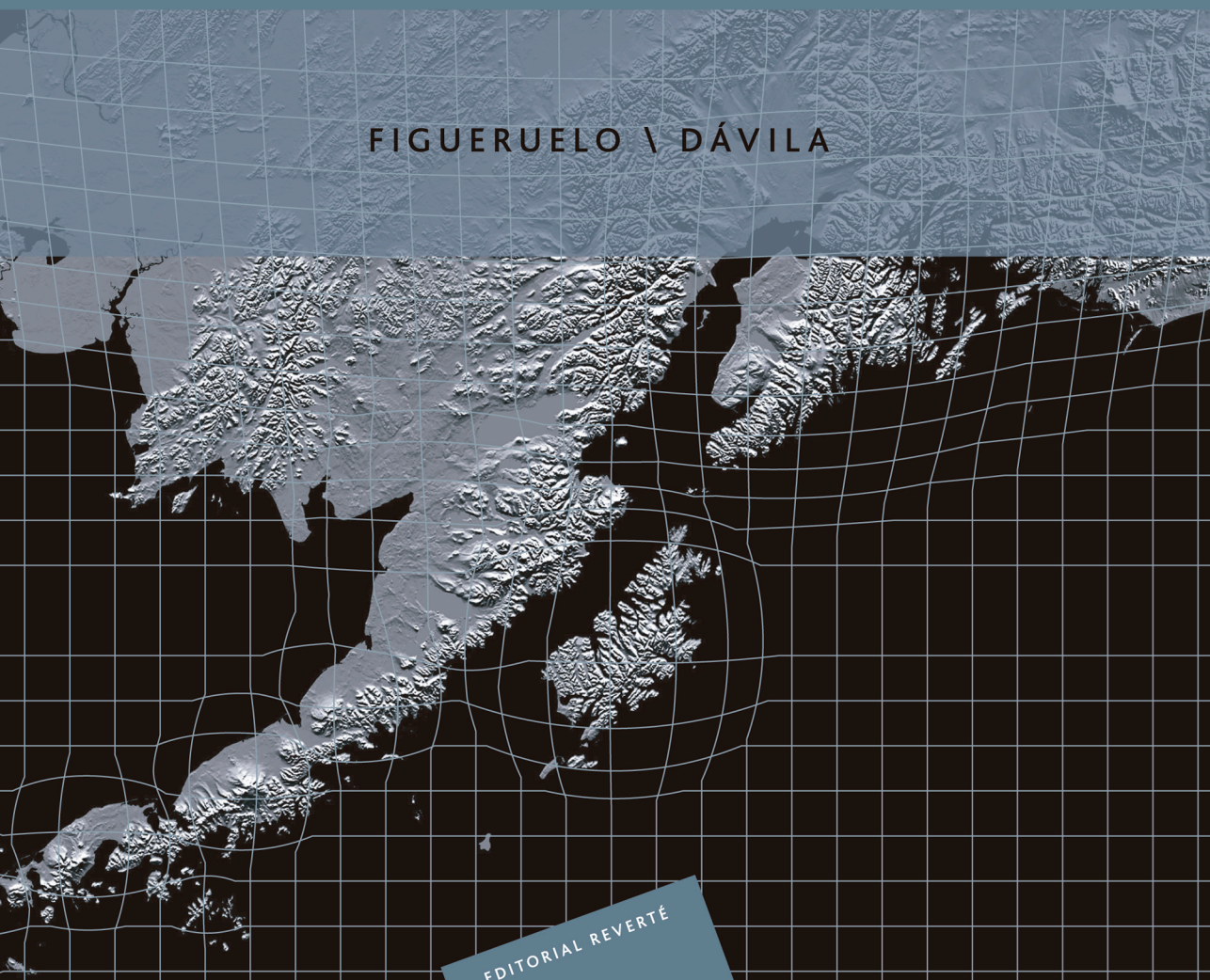
QuímicaFísica

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

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · 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

Esta edición
© Editorial Reverté, S. A., 2004

Edición en papel
© Editorial Reverté, S. A., 2004
ISBN: 978-84-291-7903-3

Edición e-book (PDF)
© Editorial Reverté, S. A., 2019
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.

1234

“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: termoleculares, 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 nitrogeno: NO_X 47

2.7 Amoniaco 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) Amoniaco 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 Coeficiente 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, CO_2 361
7.4 Agua 364
7.5 Metano 364
7.6 Óxido nitroso 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 pε–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 medioabientales 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

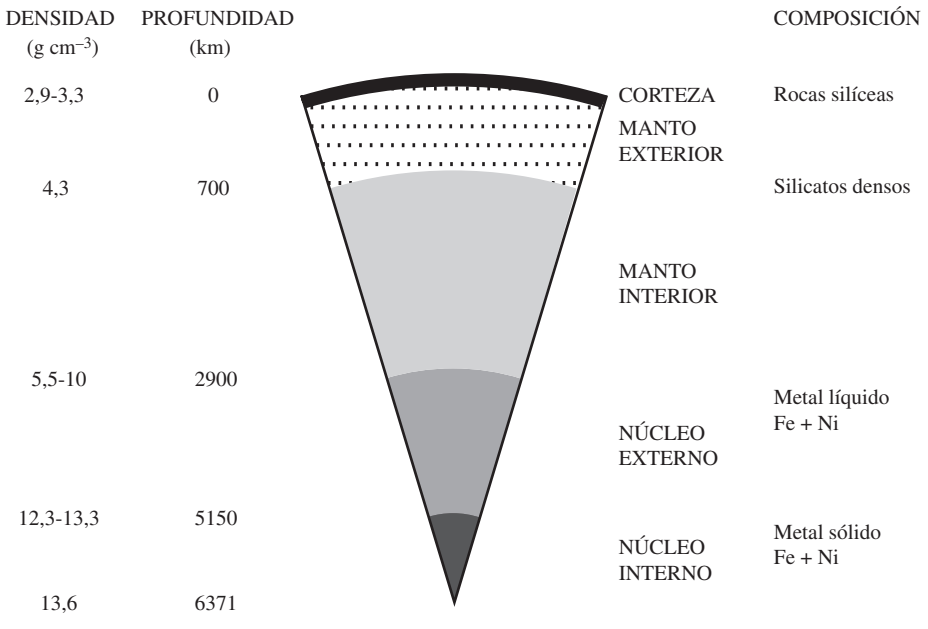


Figura 1.1. *Composición y densidad de la geosfera.*

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-

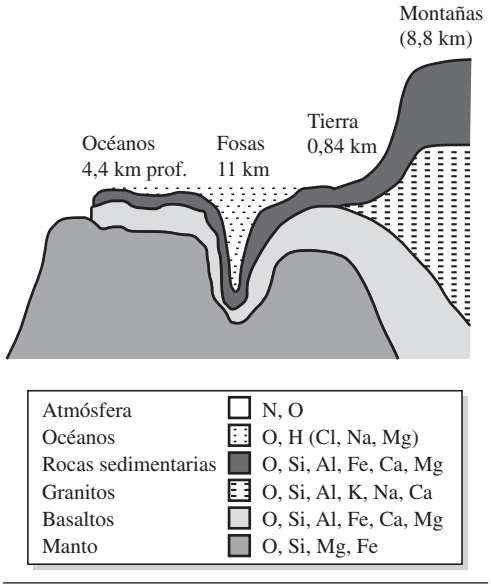


Figura 1.2. *Elementos más frecuentes en la zona del planeta que sustenta la vida.*

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

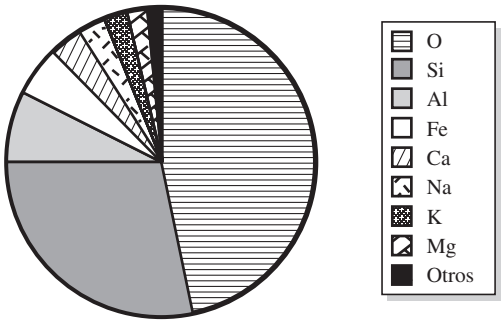


Figura 1.3. *Abundancia de los diferentes elementos en la composición de la corteza terrestre.*

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 interfacie 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, $CH_4(g)$, con el N amoniaco, $NH_3(g)$, y con el O vapor de agua, $H_2O(g)$. 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:

$$H_2O \xrightarrow{+h\nu} H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \tag{1.1}$$

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 amoniaco:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \tag{1.2}$$

$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \tag{1.3}$$

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

$$3O_2 \xrightarrow{+h\nu} 2O_3 \tag{1.4}$$

en un mecanismo de varias etapas:

$$O_2 \xrightarrow{+h\nu} 2O \tag{1.5}$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3^* \tag{1.6}$$

$$O_3^* + M \rightarrow O_3 + M^* \tag{1.7}$$

donde M representa una molécula (N_2, O_2, ...) 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):

$$O_3 \xrightarrow{+h\nu} O + O_2 \qquad (1.8)$$

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 CO_2, creció rápidamente el de O_2, y el N_2 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.

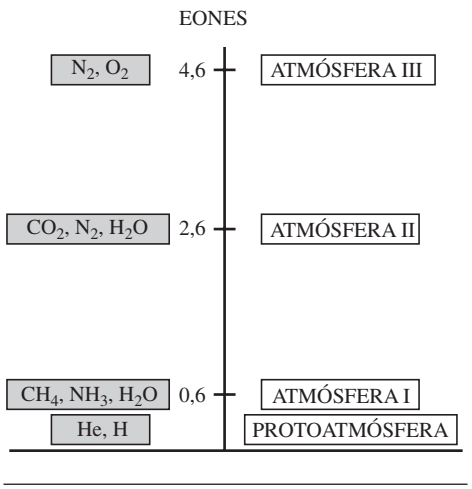


Figura 1.4. *Esquema de la evolución de la atmósfera.*

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 6,4ºC/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 0ºC de la estratopausa a unos –80ºC 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.

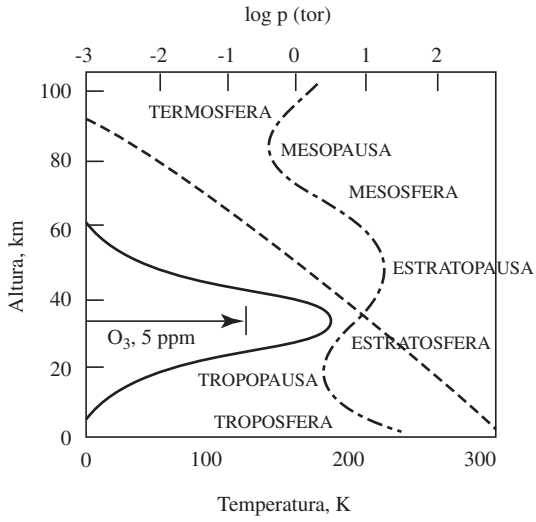


Figura 1.5. *Variación con la altitud atmosférica de la presión, temperatura y [O_3].*

* 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 −80ºC en el ecuador hasta los −50º 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:

$$\begin{aligned} O_2 &\xrightarrow{+h\nu} 2O \\ O + O_2 &\xrightarrow{M} O_3 \\ O + O_3 &\rightarrow 2O_2 \\ O_3 &\xrightarrow{+h\nu'} O + O_2 \end{aligned} \qquad (1.9)$$

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 todos 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:

$$dp(z) = \rho(z) g \, dz \tag{1.10}$$

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:

$$\rho(z) = \frac{\overline{M}_{aire} p(z)}{RT(z)} \tag{1.11}$$

donde $\overline{M}_{aire}$ es la masa molecular media del aire ($\overline{M}_{aire} = 28{,}97$ 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:

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

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 $\left(\frac{RT(z)}{\overline{M}_{aire} g}\right)$ 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 $H = \left(\frac{RT(z)}{\overline{M}_{aire} g}\right) \approx 8$ 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:

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

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 interfacie 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.

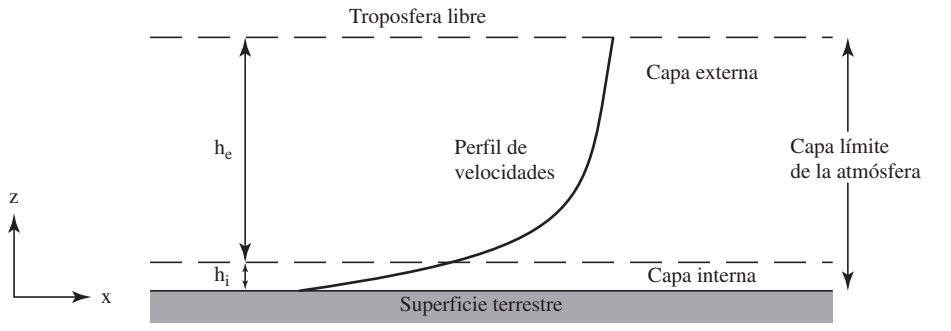


Figura 1.6. *Representación esquemática de la capa límite. Adaptada de (Thibodeaux, 1996).*

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_2O	0,000031
CO_2	0,0314	CO	0,00001
Ne	0,00182	Xe	$8{,}7 \times 10^{-6}$
He	0,000524	O_3	$(1\text{-}50) \times 10^{-6}$
CH_4	0,00015	NH_3	$(0{,}01\text{-}1) \times 10^{-7}$

Además de los componentes indicados en la tabla, también se encuentran en menores proporciones SO_2, H_2S, 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 N_2 y el O_2 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 O_3 alcanza su mayor concentración en la estratosfera, mientras que en la termosfera, como consecuencia de las fotólisis del N_2 y del O_2, las especies mayoritarias, además de N_2 y O_2, son O_2^+, 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

a perder su carácter conductor y las propiedades inherentes. Ésta es la causa de que sólo durante la noche se reciban nítidamente emisiones de emisoras lejanas. En la Figura 1.7 se ilustra la evolución de las capas y su densidad electrónica con la presencia de la luz solar.

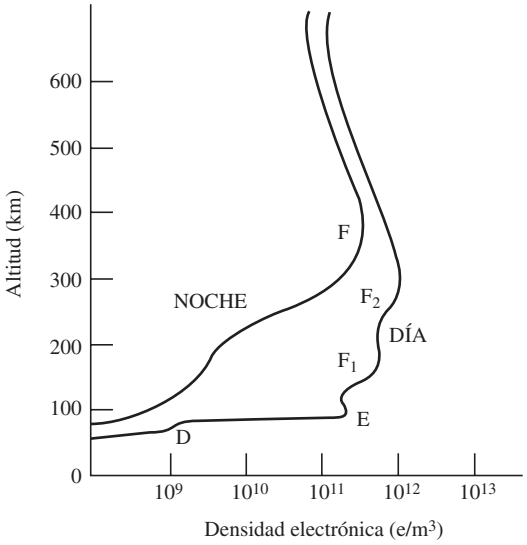


Figura 1.7. *Perfiles típicos de ionización según la hora del día.*

1.7 Balance energético

Las características quimicofísicas de la atmósfera y el balance energético de la Tierra vienen determinados en gran medida por los procesos de transferencia de masa y de energía que transcurren en la atmósfera, procesos que merecen estudiarse con algo de detalle. El intercambio de energía entre atmósfera-hidrosfera-geosfera se realiza en sus diversas formas: mecánica (cinética y potencial), química, calorífica, electromagnética. Esta última, proveniente de la radiación solar, es la única fuente externa y juega un papel preponderante. El que la superficie terrestre y su atmósfera mantengan una temperatura templada se debe a la energía solar. El Sol y la Tierra son cuerpos calientes y como tales emiten radiación electromagnética, pudiendo aproximarse los espectros de sus radiaciones a los de un cuerpo negro, cuyo espectro viene dado por la ley de Planck:

$$F(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{e^{ch/kT\lambda} - 1} \tag{1.14}$$

donde $F(\lambda)$ es el flujo (potencia por unidad de superficie) de la radiación emitida por la superficie del cuerpo negro a las longitudes de onda λ y T la temperatura absoluta. La integración de (1.14) a todas las longitudes de onda permite obtener la ecuación de Stefan-Boltzmann:

$$F = \sigma T^4 \tag{1.15}$$

que muestra que el flujo total, F, emitido por la superficie de un cuerpo negro es una función de su temperatura elevada a la cuarta potencia, siendo σ una constante, la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5{,}67 \times 10^8$ W m^{-2}K^{-4}). El flujo solar que llega a la superficie terrestre será, pues, una función de la temperatura de la superficie solar (T ≈ 6000 K), del tamaño solar y del tamaño de la Tierra (radios solar y de la órbita terrestre). Concretamente, el flujo solar que llega a una superficie atmosférica normal a la radiación recibe el nombre de constante solar, con un valor de 1370 W m^{-2} (19,2 kcal min^{-1} m^{-2}). El área de la Tierra que intercepta la radiación solar es en cada momento πR^2 (R = radio de la Tierra), que es la cuarta parte de su superficie total ($4\pi R^2$), por lo que el flujo solar promedio recibido en la Tierra por unidad de superficie será $\frac{1370}{4} \approx 343$ W. Si toda esa energía alcanzara y permaneciera en la superficie terrestre, el planeta se hubiera evaporado hace tiempo. Son complejos los factores que mantienen el balance energético dentro de los estrechos límites necesarios para sostener las características climáticas que condicionan la vida sobre la Tierra, tal como hoy la conocemos.

Aplicando la condición de máximo a (1.14) se puede obtener la longitud de onda a que es máximo el flujo, con un valor aproximado $\lambda_{máx} \approx \frac{2{,}9 \times 10^6}{T}$. Cuanto más caliente es un cuerpo negro, no sólo irradia más energía, sino que lo hace también a menores longitudes de onda. El espectro de la radiación solar que llega al exterior de la atmósfera presenta el máximo en la zona del visible, con una fracción apreciable en el UV. Es muy similar al espectro de la radiación de un cuerpo negro a unos 6000 K, como se muestra en la Figura 1.8. Cuando la radiación solar pasa a través de la atmósfera terrestre sufre modificaciones tanto en su intensidad como en su composición, debido a su absorción y difusión por los diversos constituyentes atmosféricos. El flujo actínico (flujo solar a que está sometido un determinado volumen de aire) dependerá, obviamente, de la naturaleza y concentración de los constituyentes atmosféricos que ha

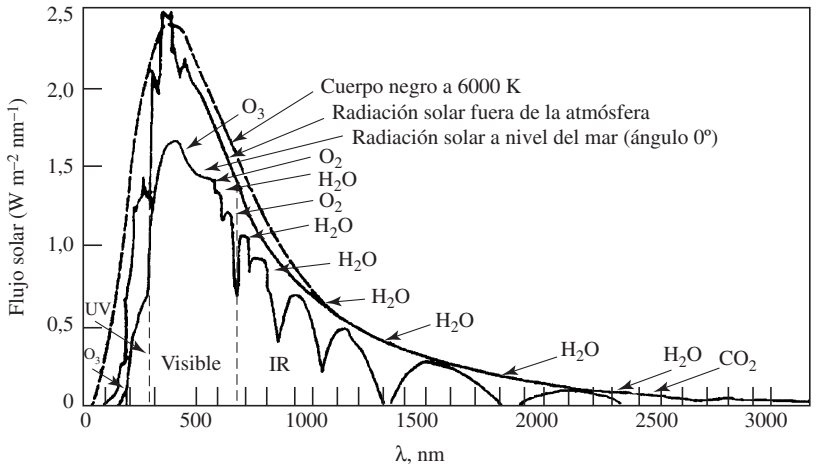


Figura 1.8. *Comparación con la radiación del cuerpo negro a 6000 K de los espectros de la radiación solar exterior y a nivel del mar.*

encontrado en su camino; es decir, de la distancia a la que se encuentre el volumen considerado del espacio exterior, del ángulo que forma con el sol, esto es, hora del día, estación del año, latitud y de la presencia de nubes y albedo del suelo. Ya se detallarán estas variaciones en forma cuantitativa en el Capítulo 3. En lo referente a la modificación espectral de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre ha desaparecido la parte más energética de la zona UV y una fracción considerable de la zona visible, como se aprecia en la Figura 1.8.

Respecto a la cantidad, aproximadamente un 26% de los 343 W m^{-2} promedio es absorbida en la atmósfera: la parte del UV lejano por N_2 y O_2 en la termosfera, casi todo el resto de UV por el O_3 en la estratosfera y amplias porciones del IR por el CO_2 y H_2O (tanto en forma de vapor como en forma de gotas) en la troposfera. Un 30% es reenviado al espacio por reflexión de las nubes y de la superficie terrestre, enviándose más por dispersión*, como se comentará posteriormente. A la superficie terrestre llega, pues, un 44%, al

* La energía quimicofísica de una molécula procede de los diferentes tipos de movimiento de la misma: uno externo de la molécula como un todo, el traslacional, y tres internos: rotacionales, vibracionales y electrónicos. Las diversas contribuciones energéticas están cuantizadas y el acceso desde un nivel energético a otro más energético exige valores discretos de la energía. Por otra parte, la radiación solar es un conjunto de fotones con un espectro de energías, también cuantizadas:

$$\varepsilon = h\nu$$

siendo ν (frecuencia, s^{-1}) la característica del fotón como onda que define el número de cuantos h del mismo. La frecuencia se relaciona con otras formas de expresar la característica del fotón, como son la longitud de onda, λ(m), o con el número de ondas, $\tilde{\nu}$ (m^{-1}), a través de: $\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}$, siendo c la velocidad de la luz. Cuando un fotón colisiona (interacciona) con una molécula, si la energía del fotón coincide con la diferencia de energías entre un estado energético ε_1 de la molécula y uno superior, ε_2, el fotón puede ser absorbido por la molécula, aprovechando su energía para acceder al estado energético superior, se ha producido una transición energética en la molécula:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = h\nu$$

y se ha absorbido un fotón del medio. Cuando el estado de superior energía es un estado inestable, la molécula vuelve a su estado estacionario emitiendo un segundo fotón, que puede salir en cualquier dirección espacial. Virtualmente, los dos procesos de absorción y emisión son casi simultáneos, y la radiación que deja la muestra en este proceso, proceso de dispersión, lo hace en todas las direcciones del espacio. Concretamente, el componente eléctrico oscilante de la radiación electromagnética que es el fotón polariza la molécula, induciéndole un dipolo oscilante que según las leyes del electromagnetismo emite radiación en todas direcciones.

La radiación solar que atraviesa la atmósfera interacciona con los componentes de la misma en procesos de absorción y de dispersión, y su espectro se ve afectado hasta llegar a la superficie terrestre. En el Capítulo 3 se describirán los cambios que en su espectro sufre la radiación solar con variables tales como latitud, altitud, hora del día y estación del año, ..., ya que el flujo de fotones de determinadas longitudes de onda van a determinar las velocidades de muchos de los procesos atmosféricos, pues cuando la absorción se hace por niveles electrónicos, los estados energéticos excitados obtenidos son las especies de partida de diversos procesos fotofísicos y/o fotoquímicos, claves en la Química de la Atmósfera, y cuyo estudio es uno de los principales objetivos de esta monografía. Los procesos de dispersión y de absorción de radiaciones menos energéticas que afectan a los niveles vibracionales son la clave del forzamiento radiativo del planeta, al que se dedicará el Capítulo 7. Los procesos de dispersión son asimismo responsables de la pérdida de visibilidad en atmósferas contaminadas, del color azul del cielo de nuestro "Planeta Azul". Estos procesos se comentarán en el Capítulo 2, al tratar las propiedades ópticas de los aerosoles.

que se debe añadir un 1% más proveniente del manto caliente por procesos de conducción y convección. Es obvio que para que la temperatura se mantenga constante la cantidad de energía que absorbe el planeta debe ser igual a la que reenvía al exterior. Tres son los mecanismos de transporte de energía por los que transcurre este reenvío de energía: **conducción**, en la cual la transferencia de energía se realiza a través de la interacción de moléculas adyacentes sin que el material macroscópico sufra movimiento (**calor sensible**), **convección**, que lleva aparejada movimiento de grandes masas de aire y es el mecanismo causante de los cambios bruscos de temperatura. En la convección además del transporte de la componente térmica de las masas de aire se pueden transportar cantidades considerables de calor latente (calor latente de vaporización desprendido cuando condensa el aire húmedo). Concretamente, una fracción importante del calor de la superficie llega a las nubes por conducción y convección, antes de ser enviado al espacio por el tercer mecanismo de transporte de energía: la **radiación**.

Como cualquier cuerpo caliente la Tierra emite energía, pero al ser su temperatura de sólo unos 290 K, su espectro está en el IR con un máximo a unos 15 000 nm. Como se indicó antes, el H_2O y CO_2 absorben radiación IR, por lo que no toda la radiación IR emitida por la superficie y por la atmósfera escapa al espacio, sino que es absorbida por dichos compuestos y por los aerosoles atmosféricos, y es reemitida inmediatamente en todas las direcciones, volviendo aproximadamente la mitad a la superficie terrestre, donde es reabsorbida. Si no fuera éste el caso, la temperatura de la superficie terrestre sería de unos –18ºC en lugar de 15ºC. Este aumento de temperatura es el efecto invernadero, que se discutirá en el Capítulo 7, motivo de gran preocupación actual por el aumento en los niveles de CO_2 debido a las actividades humanas que está ocurriendo en las últimas décadas y que puede romper el equilibrio térmico.

Volviendo al balance energético de la superficie terrestre y de la atmósfera, y concretando más, de los 343 W de la constante solar que llegan a la atmósfera, vuelven al espacio exterior: 58,3 por reflexión en las nubes, 24 por reflexión con las moléculas de aire, 20,6 por reflexión en la superficie terrestre y 240,1 por emisión IR de la atmósfera. Se absorben por la atmósfera 89,2 W, llegando a la Tierra 17,1 directamente y 154,4 a través de las nubes y del aire, como se especifica en la Tabla 1.2 y puede visualizarse en forma gráfica en la Figura 1.9. Ni que decir tiene que los balances anteriores son promedios, ya que las regiones tropicales ganan más energía que la que pierden, en contra de lo que ocurre en las regiones polares, como se muestra en la Figura 1.10, en la que se ilustra el balance anual entre la radiación que llega y la que sale de la Tierra en las diferentes latitudes. En la figura se ha espaciado la escala de latitud en forma diferente para que distancias iguales del dibujo correspondan a áreas iguales de superficie terrestre.

1.8 Movimientos del aire

Aunque en el apartado precedente ya se indicó cómo parte de la energía absorbida por la superficie terrestre era reenviada a la atmósfera por convección, no se contempló el movimiento de las masas de aire que este proceso implica, ni se contempló tampoco el que mucha de la energía liberada por convección es consecuencia del calor latente de condensación del agua. Además, el agua es uno de los componentes atmosféricos que absorbe y reemite

Tabla 1.2 Balances energéticos de la superficie terrestre y de la atmósfera

Balance energético de la Tierra

Procesos de ganancia	Energía, W m^{-2}	Procesos de pérdida	Energía, W m^{-2}
Transmisión solar directa	17,1	Reflexión directa espacio	–20,6
Transmisión solar t. nubes	75,5	Calor latente	–78,9
Transmisión solar t. aire	78,9	Calor sensible	–20,6
Radiación IR nubes	229,8	Emisión radiación IR	–394,4
Radiación IR aire	113,2		
Total recibido	**514,5**	**Total emitido**	**–514,5**

Balance energético de la atmósfera

Procesos de ganancia	Energía, W m^{-2}	Procesos de pérdida	Energía, W m^{-2}
Radiación solar absorb. aire	75,5	Emisión IR aire-Tierra	–113,2
Radiación solar abs. nubes	13,7	Emisión IR nubes-Tierra	–229,8
Radiación IR terrestre	394,4	Emisión IR aire-Espacio	–116,6
Calor latente Tierra	78,9	Emisión IR nubes-Espacio	–123,5
Calor sensible Tierra	20,6		
Total recibido	**583,1**	**Total emitido**	**–583,1**

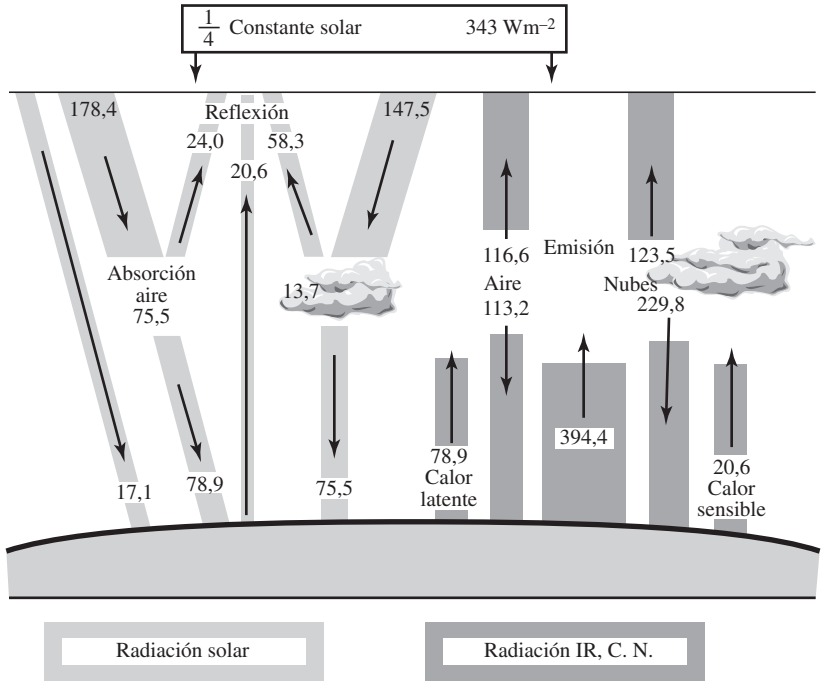


Figura 1.9. *Balances energéticos de la superficie terrestre y de la atmósfera.*

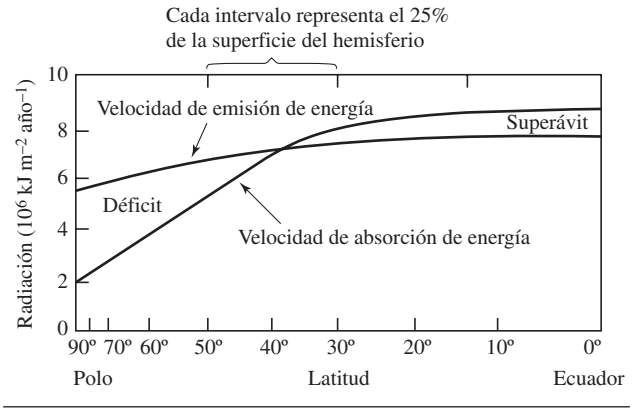


Figura 1.10. *Variación con la latitud de la radiación emitida y absorbida por la superficie terrestre.*

en forma más efectiva la radiación IR, lo que acentúa aún más su importancia como componente de la atmósfera. Es por ello que antes de abordar el estudio de los movimientos de las masas de aire y las fuerzas físicas que los causan, objetivo último de la Meteorología, se van a introducir una serie de conceptos, usuales en la vida cotidiana, relacionados con la presencia del agua en la atmósfera.

1.9 Humedad atmosférica

Como se indicó en su momento, la cantidad de $H_2O(g)$ en la troposfera es variable: depende de lo que habitualmente se conoce como grado de humedad del aire. Dejando aparte el lenguaje coloquial, la humedad absoluta del aire se define como la cantidad de $H_2O(g)$ por unidad de volumen de aire y generalmente se expresa en g m^{-3}. La humedad absoluta, al depender de la temperatura, varía mucho de unos puntos a otros de la atmósfera y no resulta ser una magnitud útil meteorológicamente. Es más significativa la humedad relativa, definida como el cociente entre la humedad absoluta y la que habría si el aire estuviese saturado de vapor de agua a la temperatura considerada o, lo que es lo mismo, el cociente entre la presión parcial del $H_2O(g)$ en la mezcla de gases que es el aire, p_v, y la presión de saturación a la temperatura considerada, p_s, ya que si se considera el $H_2O(g)$ como gas ideal las masas son proporcionales a las presiones. La humedad relativa H_r , expresada en %, vendrá, pues, definida por:

$$H_r = \frac{p_v}{p_s} \times 100 \tag{1.16}$$

De la humedad relativa dependen la mayor parte de los efectos meteorológicos y biológicos causados por el vapor de agua. Así, un valor $H_r = 100$ implica saturación y precipitaciones acuosas: rocío, lluvia, niebla. Un valor constante de la humedad absoluta, valor constante de p_v, y de la presión atmosférica supone una disminución de la humedad relativa

con la temperatura ya que p_s aumenta con T. Ésta es la causa de que el aire parezca húmedo por las mañanas y más seco a mediodía, aunque la humedad absoluta no haya cambiado.

Si se enfría a presión constante aire no saturado de vapor de agua, al principio no variarán ni la presión parcial del aire ni la del vapor de agua, permaneciendo inalterada la proporción entre ambos (paso desde T_A a T_B en la Figura 1.11). Pero si la temperatura disminuye hasta alcanzar un valor tal que p_v iguale a p_s (punto C de la figura), la mezcla quedará saturada de vapor de agua y un enfriamiento posterior dará lugar a condensación. La temperatura, T_R, a la que condensa el vapor de agua si el aire se enfría sin cambiar ni la presión ni el grado de humedad es el **punto de rocío**. Si el aire está muy seco, punto D de la figura ($p_v' << p_v$), el punto de rocío es muy diferente al anterior (punto E, $T_R' << T_R$).

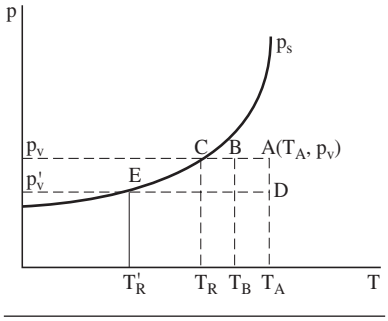


Figura 1.11. *Diagrama presión de vapor-temperatura, ilustrando el punto de rocío.*

1.10 Vientos: circulación general

Una de las características de la troposfera es que está compuesta por masas de aire diferentes, horizontalmente homogéneas y con temperatura y composición (humedad) uniformes, dependiendo de la naturaleza de la superficie sobre la que se forman. Así, se tienen masas de aire polares continentales o marítimas, masas de aire tropicales continentales o marítimas, etc., con presiones, temperaturas y composición diferentes separadas por los llamados frentes. La energía solar recibida por la Tierra es redistribuida por el movimiento de esas masas voluminosas de aire, que también redistribuyen masa (contaminantes) e impulso. Los movimientos horizontales de aire reciben el nombre de **vientos** y los verticales el de **corrientes de aire**. Comenzando con los vientos, son masas de aire horizontales que se mueven desde regiones de altas presiones a las de bajas presiones. Sin embargo, quien haya observado con cierta atención los mapas meteorológicos de los periódicos o de la televisión habrá observado que los vientos suelen circular a lo largo de las líneas isobáricas en lugar de hacerlo perpendicularmente, que sería la dirección adecuada para ir desde una línea de alta presión a otra de baja presión. ¿A qué se debe ese comportamiento aparentemente anómalo? El viento es un movimiento relativo del aire respecto de la superficie terrestre, que rota alrededor del eje terrestre con un movimiento uniforme. La rotación afecta al movimiento relativo del aire de la siguiente forma: Considérese un disco que gira con velocidad

angular constante y en sentido contrario a las agujas del reloj, como esquemáticamente se pretende mostrar en la Figura 1.12. Supóngase que desde su centro de giro, O, se dispara un proyectil apuntando a un blanco situado en el punto A, que en el momento del disparo está en la línea que une O con un punto P externo al disco. Mientras el proyectil recorre su trayectoria el blanco se habrá desplazado a B. A un observador situado encima del disco (solidario con su movimiento) entre O y A encarado a P le parecerá que el proyectil se ha desviado a su derecha al caer en A y no en B como esperaba. Para un espectador externo al disco el proyectil se habrá movido de O a A, como esperaba. Pues bien, este efecto se muestra también en la superficie terrestre debido a su movimiento angular uniforme. Las partículas de aire en movimiento sufren una desviación aparente hacia la derecha de los observadores terrestres en el hemisferio norte. Los espectadores terrestres del hemisferio sur que miren al norte observarán desviación hacia su izquierda.

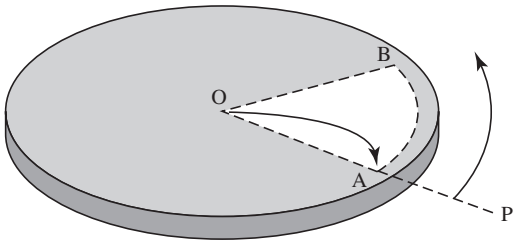


Figura 1.12. *Desviación aparente causada por la "fuerza de Coriolis".*

La cuantificación de la anterior desviación es inmediata, teniendo en cuenta la segunda ley de Newton. Ésta, aplicada al movimiento de un elemento de fluido de densidad ρ que se mueve con velocidad $\mathbf{V}$ en presencia de un gradiente de presión ∇p en un campo gravitacional $\mathbf{g'}$ y sometido por la superficie terrestre a una fuerza de fricción $\mathbf{F}$, viene dada por la expresión general:

$$\frac{d\mathbf{V}}{dt} = \mathbf{g'} - \frac{1}{\rho}\nabla p + \mathbf{F} \tag{1.17}$$

aplicable tanto a un sistema absoluto como a uno relativo respecto a un sistema de referencia. En nuestro caso estamos interesados en el movimiento respecto a unos ejes fijados para definir la superficie terrestre que gira con una velocidad angular $\mathbf{\Omega}$. Se define para ello un eje de coordenadas "cuasi" cartesiano en el que el eje x se dirige hacia el este (longitud), el y hacia el norte (latitud) y el z hacia arriba (altitud). Habida cuenta que las dimensiones horizontales suelen ser muy superiores a las verticales (miles de kilómetros frente a unos 10 km) la contribución del movimiento vertical se puede despreciar, con lo que la ecuación anterior para el movimiento cuasi horizontal se simplifica a:

$$\frac{d\mathbf{V}}{dt} = f\mathbf{V} \wedge \mathbf{k} - \frac{1}{\rho}\nabla p + \mathbf{F} \tag{1.18}$$

donde f**V** es una fuerza aparente, la fuerza de Coriolis, siendo f el parámetro de Coriolis con un valor $f = 2\,\boldsymbol{\Omega}$ sen ϕ (ϕ = latitud) y en $\frac{dV}{dt} = \mathbf{i}\frac{du}{dt} + \mathbf{j}\frac{dv}{dt} = \mathbf{i} + \mathbf{j}$ sólo se han tenido en cuenta las componentes u y v de **V** en las direcciones x, y, respectivamente; **i** y **j** son los respectivos vectores unitarios de los ejes x, y. Para movimientos a gran escala, por encima de la capa límite, las fuerzas de rozamiento terrestre prácticamente desaparecen y el movimiento resultante recibe el nombre de **geostrófico**. En este tipo de movimientos atmosféricos se establece un cuasiequilibrio entre la fuerza debida al gradiente de presión y la de Coriolis opuesta, resultando un movimiento uniforme en el que el viento sopla paralelo a las isobaras, en el hemisferio norte en el sentido de las agujas del reloj alrededor de los centros de altas presiones (anticiclones) y en sentido contrario alrededor de los centros de bajas presiones (depresiones o ciclones). En otras palabras, en el hemisferio norte la desviación de Coriolis desvía a la derecha la dirección del móvil, en el sur a la izquierda. Como antes se ha mostrado, la fuerza de Coriolis es una función de la latitud, concretamente del parámetro de Coriolis $f = 2\,\boldsymbol{\Omega}$ sen ϕ (ϕ = latitud), por lo que se anula en el ecuador y es máxima cerca de los polos. En la Figura 1.13 se ilustra el efecto de la fuerza de Coriolis en los dos hemisferios del globo, las flechas curvas de la figura indican la dirección de los vientos; las flechas cortas, la fuerza desviadora de Coriolis.

En la Figura 1.10 se observó que la atmósfera recibe un exceso de radiación en las regiones ecuatoriales y un déficit en las polares, lo que provoca un proceso de transferencia de energía desde las latitudes bajas a las latitudes altas, se produce circulación atmosférica. Los movimientos atmosféricos provocados por esa trasferencia energética, modulados, asimismo, por la fuerza de Coriolis, provocan un movimiento en gran escala de la atmósfera,

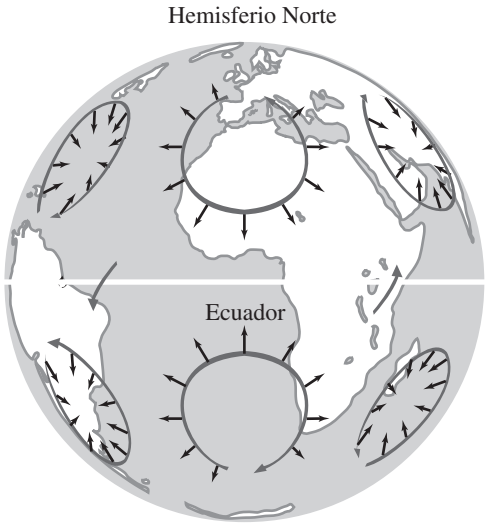


Figura 1.13. *Esquema de la acción que ejercen las fuerzas de Coriolis en los vientos de ambos hemisferios. Adaptada de (Puigcerver, 1998).*

un régimen de vientos, el denominado Sistema de Circulación General. La determinación de ese estado estacionario implica resolver las ecuaciones de movimiento de la atmósfera del planeta en rotación, calentado en el ecuador y enfriado en los polos. La solución numérica exige realizar varias suposiciones:

a) El flujo es de simetría axial, es decir, no varía con la longitud.

b) Los efectos asociados a los cambios en densidad se pueden considerar despreciables.

c) El calentamiento de la atmósfera es función de la latitud y de la altitud (eje z), suponiéndose funcionalidades para el flujo de calor Q:

$$Q = Q_0 \cos y \frac{\pi}{L} \operatorname{sen} z \frac{\pi}{D}$$

siendo L y D las dimensiones de la "caja atmosférica" considerada (un rectángulo de base L y altura D, altura de la tropopausa), que fijan las condiciones de contorno.

d) La constante de Coriolis se supone invariante.

La solución de la ecuación de movimiento, en este caso, conduce a:

$$\Psi = \Psi_0 \operatorname{sen} y \frac{\pi}{L} \operatorname{sen} z \frac{\pi}{D} \tag{1.19}$$

tras imponer las condiciones de contorno $\Psi = 0$ a $z = 0$ y a $z = D$. Como se observa, el flujo depende de la latitud y de la altitud y de la constante

$$\Psi_0 = \frac{(\pi/L)Q_0}{B\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \frac{\alpha(\pi/D)^2}{rg}(f^2 + r^2)} \tag{1.20}$$

donde α y r son, respectivamente, los inversos de las constantes de tiempo de los procesos radiativos y de fricción, B el parámetro de estabilidad vertical ($B \equiv \frac{\partial \ln \Theta}{\partial z}$, siendo Θ la temperatura potencial) y g la constante gravitacional. En la Figura 1.14 se muestran los resultados de (1.19). La circulación resultante es la circulación Hadley, en la que el aire caliente del ecuador asciende y cae bastante lejos, sin llegar a los polos, al enfriarse antes. La circulación Hadley simétrica de la parte superior de la figura pierde su simetría, como muestra la parte inferior, cuando se tienen en cuenta las fuerzas de rozamiento superficiales. Como se observa, los vientos del este se concentran cerca de la superficie: son los vientos alisios, que han sido bien aprovechados por los marinos desde hace siglos. Por el contrario, a las alturas de vuelo de los aviones actuales los vientos del oeste hacen que los vuelos atlánticos en dirección este-oeste tarden más que los de vuelta. Cada hemisferio tiene su propia celda Hadley y convergen cerca del ecuador en la **Zona de Convergencia Intertropical**, que se traslada con el Sol, ubicándose al norte del ecuador en el verano norteño y al sur del ecuador en el verano sureño. En el promedio anual está situada a pocos grados de

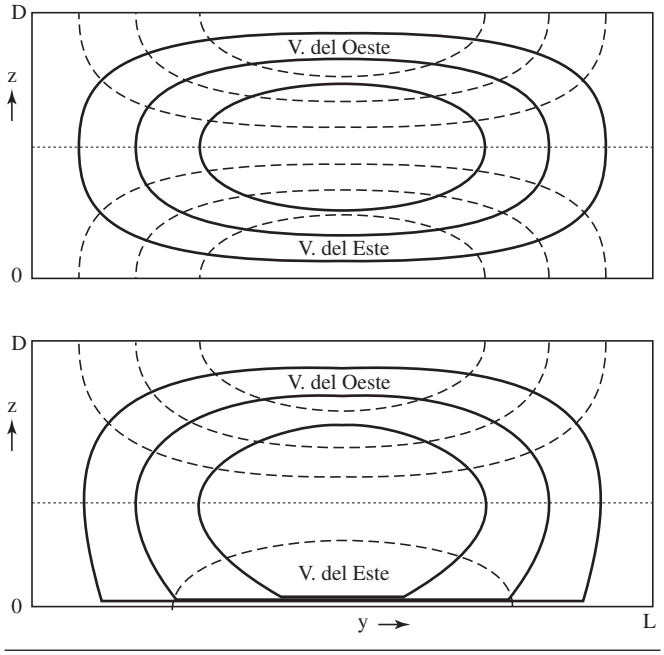


Figura 1.14. *Circulación Hadley (líneas continuas): en la parte superior sin rozamiento en la capa límite, en la inferior con rozamiento. Las líneas discontinuas son las componentes x de la velocidad. Adaptado de (Houghton, 1999).*

latitud norte. Esta estrecha capa se caracteriza por un fuerte movimiento ascendente y lluvias muy intensas.

No es el rozamiento la única causa de asimetría o inestabilidad en el Sistema General de Circulación. Sin entrar en las diferentes causas que producen esos efectos, sí se puede indicar que el Sistema General de Circulación es bastante más complejo que el de Hadley de la Figura 1.14 y las anotaciones apuntadas en el párrafo precedente. Concretamente, en la Figura 1.15 se muestra un esquema bastante resumido del Sistema de Circulación real. Como ya se ha indicado, la fuerza de Coriolis es mínima en el ecuador, donde se establece una zona de calma. Asimismo, es en el ecuador donde, por el contrario, es máximo el flujo calorífico, y es éste el que ejerce su máxima influencia en la zona cercana al ecuador (30º N a 30º S), en la que dominan los vientos alisios. El enfriamiento del viento que se dirige al norte en las capas altas de la atmósfera hace que descienda a unos 30º. En las regiones intermedias, entre 30 y 60º, regiones templadas, se dejan sentir tanto la influencia del aire ecuatorial como del polar, que predomina en las regiones frías, con los sistemas de vientos que se muestran en la figura.

El clima es un proceso dinámico, con cambios continuos de temperatura, de vientos y de regímenes de lluvia, por lo que ni decir tiene que el régimen de vientos que muestra la Figura 1.15 es un régimen promedio. Es más, los accidentes geográficos ejercen también influencia, a veces local, en algunos casos regional o trasnacional, al régimen de vientos en una determinada zona, movimientos de aire causantes asimismo de los meteoros. Cerca del

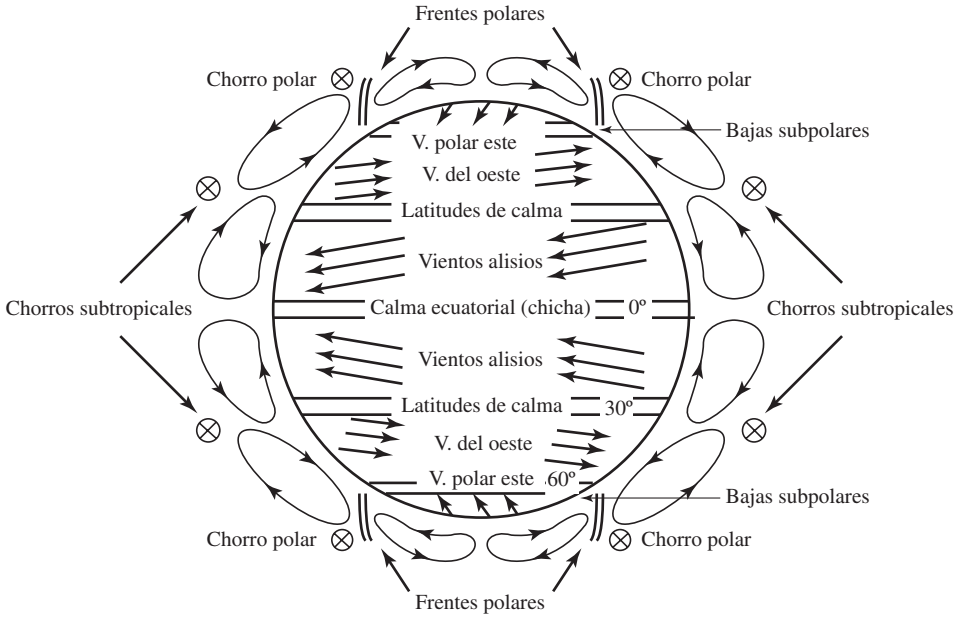


Figura 1.15. *Esquema de la Circulación General Atmosférica. Adaptada de (Seinfeld y Pandis, 1998).*

ecuador las lluvias son intensas ya que el aire caliente con mucha humedad sube a capas altas donde se enfría, condensándose. El aire que cae a los 30º ha perdido su humedad, es un aire seco, la evaporación de agua supera a las precipitaciones, lo que afecta, aparte del clima, a aspectos tales como la salinidad de los océanos, que se tratará en el Capítulo 9.

1.11 Corrientes de aire: termodinámica de la atmósfera

Cuando una masa de aire seco asciende en el seno de la atmósfera va alcanzando cotas de menor presión, expandiéndose hasta igualar la presión de la atmósfera circundante. Esta expansión, si no hay transferencia de energía con los alrededores, expansión adiabática, se realiza a costa de su energía interna y como consecuencia el aire se enfría, favoreciéndose la formación de nubes. El descenso de temperatura experimentado por una masa de aire seco que asciende por expansión adiabática se puede determinar mediante el denominado **gradiente adiabático del aire seco**, definido como el cambio de temperatura por unidad de altura:

$$\gamma' \equiv -\frac{dT}{dz} \tag{1.21}$$

Suponiendo que el aire seco se comporta como gas ideal, la ecuación calorimétrica en un proceso adiabático valdrá:

$$dQ = c_p dt - v dp = 0 \tag{1.22}$$

y la variación de presión debida al cambio de altura dz:

$$dp = -gv\rho' dz \tag{1.23}$$

Al suponer que el aire que sube tiene la misma densidad ρ que el externo ρ' resulta que:

$$\gamma' = \gamma = -\frac{dT}{dz} = \frac{g}{c_p} \tag{1.24}$$

donde g es la constante de gravitación y c_p la capacidad calorífica del aire seco. El valor de γ es igual al valor de γ' cuando $\rho = \rho'$. Como se observa en (1.24), γ no depende del estado del aire, teniendo en cuenta que $g = 9{,}8\ m\ s^{-2}$ y $c_p \approx 1000\ J\ {}^oC^{-1}\ kg^{-1}$, toma un valor de

$$\gamma = \frac{g}{c_p} \approx \frac{1\ ºC}{102\ m} \tag{1.25}$$

o, lo que es lo mismo: cada cien metros de ascensión, aproximadamente, el aire seco se enfría 1^oC. La deducción anterior se ha realizado suponiendo igualdad de presiones entre el aire ascendente y el externo, o, lo que es lo mismo, igualdad de temperaturas: $T = T'$. Cuando no es éste el caso, la ecuación calorimétrica toma la forma:

$$-c_p\, dT = g\frac{v}{v'}\, dz = g\frac{T}{T'}\, dz$$

resultando para el gradiente adiabático:

$$\gamma' = \gamma\frac{T}{T'} = \frac{g}{c_p}\frac{T}{T'} \tag{1.26}$$

en lugar de (1.24). En cualquier caso, aunque inicialmente $T = T'$, ambas temperaturas no tienen por qué variar igualmente con la altura, por lo que siempre que vaya subiendo el aire su temperatura irá divergiendo de la del exterior. La temperatura ambiente suele disminuir con la altura con un **gradiente vertical** de temperatura, definido por

$$\alpha \equiv -\frac{\partial T'}{\partial z} \tag{1.27}$$

Dependiendo del valor relativo de α respecto de γ, las temperaturas del aire externo y del aire ascendente se desviarán en mayor o menor cuantía a medida que el último asciende, como se muestra a continuación. Supóngase que inicialmente hay equilibrio térmico, es decir, que la temperatura de una masa de aire que comienza a ascender T_0 es igual a T_0', la del exterior, como se ilustra en la Figura 1.16. A la altura dz la temperatura del aire ascendente valdrá $T = T_0 - \gamma dz$ y la del aire externo $T' = T_0' - \alpha dz$, por lo que se genera una diferencia de temperatura:

$$T' - T = (\gamma - \alpha)dz \tag{1.28}$$

Esta expresión tiene importantes implicaciones en las condiciones de estabilidad atmosférica.

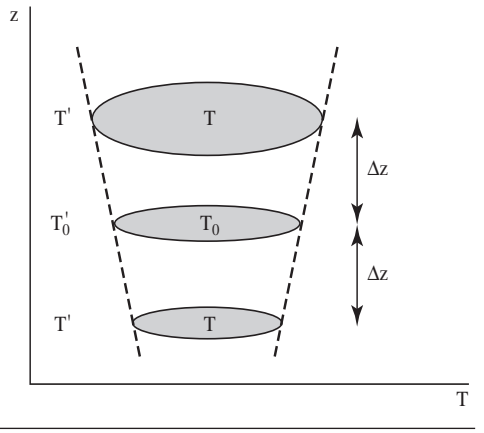


Figura 1.16. *Diagrama de temperaturas-altitud de una gota de aire, para ilustrar la estabilidad e inestabilidad verticales.*

1.12 Estabilidad e inestabilidad vertical

Una atmósfera estable es aquella cuyas condiciones no favorecen el desarrollo de corrientes verticales. El criterio de estabilidad se deduce de la comparación entre el gradiente adiabático del aire, γ, y el gradiente vertical, α. Si $\alpha < \gamma$, $T' - T$ es del mismo signo que dz. Si la masa en movimiento sube $dz > 0$ y $T' > T$, se encuentra, pues, rodeada de una masa más caliente, menos ligera que ella, y tiende a bajar. Por el contrario, si el movimiento es de descenso, $dz < 0$ y $T' < T$, ahora se encuentra rodeada de una masa más fría, más densa que ella, y tiende a subir. El aire tiene, pues, tendencia a regresar a su nivel de partida cuando $\alpha < \gamma$ y la estratificación de la atmósfera en estas condiciones es estable. Por el contrario, si $\alpha > \gamma$, $T' - T$ es de signo contrario al de dz. Si el aire sube, se encuentra rodeado de aire más frío, más denso, por lo que continúa ascendiendo con velocidad creciente y se desarrollan violentas corrientes verticales. Cuando $\Delta z < 0$ (descenso), la masa descendente se encuentra rodeada de aire más ligero, $T < T'$, por lo que tiende a seguir bajando. En este caso se dice que la estratificación es inestable, el aire, en cualquier nivel, tiende a alejarse del mismo. Cuando $\alpha = \gamma$, la estratificación es indiferente. La estabilidad, pues, de la estratificación atmosférica depende de α, por lo que en los estudios meteorológicos es importante determinar la distribución vertical de la temperatura. Los resultados de los sondeos se representan en forma gráfica: z – T, z – p o bien T – p. Las curvas resultantes son las llamadas curvas (ecuaciones) de estado. Habitualmente el orden de α es $\approx \frac{0{,}6\ ^\circ\text{C}}{100\ \text{m}}$, pudiéndose registrar valores muy diferentes, desde negativos a superiores a γ, como se observa en la parte (*a*) de la Figura 1.17, en la que se muestra una curva de estado con varios cambios, tanto en el valor

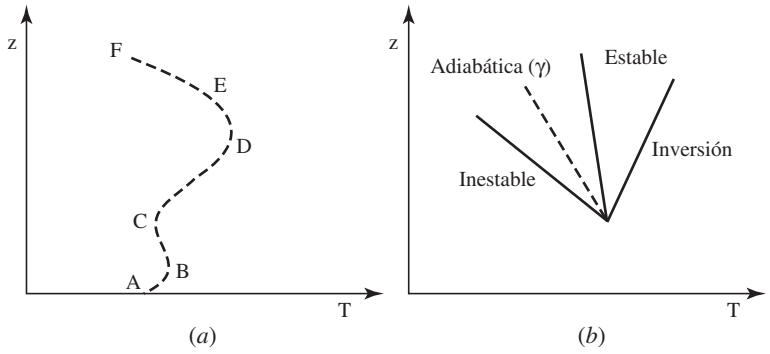


Figura 1.17. *Ecuación de estado con valores muy diversos del gradiente vertical.*

como en el signo de α. Cuando la estratificación es inestable, basta una pequeña modificación vertical para que se destruya; es más, en la atmósfera siempre hay movimientos verticales, al menos los debidos a la turbulencia de los vientos horizontales, por lo que los gradientes superadiabáticos $\alpha > \gamma$, poco frecuentes, tienden a desaparecer rápidamente. De los valores de γ y los habituales de α, se desprende que $\alpha < \gamma$, por lo que las masas de aire tienden a moverse horizontalmente. Un caso de estabilidad especial se presenta cuando los valores de α y γ son muy diferentes, concretamente cuando los valores de α son negativos. Las capas con valores $\alpha < 0$, oponen gran resistencia a los movimientos verticales, son las capas con **inversión de temperatura**, importantes, a veces, en el devenir de los contaminantes. Los comportamientos anteriores se ilustran en la parte (*b*) de la Figura 1.17 donde la línea discontinua muestra el comportamiento adiabático del gas y las líneas continuas valores de α que separan zonas de inestabilidad y de estabilidad, así como el caso extremo de inversión, en el que se incidirá posteriormente.

La misma derivación anterior puede aplicarse al caso de una masa de aire húmedo. Si al enfriarse el aire húmedo que asciende adiabáticamente se produce condensación, la ecuación calorimétrica toma ahora la forma

$$dQ = c_p dT_g - v_g dp + \Delta h_l \, dm = 0 \tag{1.29}$$

en lugar de (1.22), donde dm es la masa de vapor condensado y Δh_l el calor latente de licuefacción (l = licuefacción, $\Delta h_l = -\Delta h_v$ (calor latente de vaporización)). Operando como antes, se llega al siguiente **valor del gradiente adiabático del aire húmedo**, γ_h:

$$\gamma_h = \frac{T_g}{T}\frac{g}{c_p} + \frac{\Delta h_l}{c_p}\left(\frac{dm}{dz}\right) \tag{1.30}$$

en lugar de (1.26), con la que coincide cuando dm = 0, cuando no hay condensación. Como $\Delta h_l < 0$ y $\frac{dm}{dz} > 0$, $\gamma_h < \gamma$, es decir, el gradiente adiabático del aire húmedo es siempre menor que el del aire seco. Esto es lógico, ya que si se produce condensación se desprende calor,

que contrarresta la pérdida por expansión. Una atmósfera muy húmeda es, pues, menos estable que una atmósfera seca, su gradiente adiabático está más cercano al gradiente vertical. Las condiciones atmosféricas estables ($\alpha < \gamma$) favorecen la formación de nubes de poco espesor vertical (tipo estrato) que pueden persistir varios días; la lluvia es poco probable, aunque no la niebla. Si $\alpha > \gamma$, se favorece la formación de nubes. Así, la inestabilidad en las capas bajas provocada por el calentamiento de la superficie da lugar a corrientes de convección con formación de cúmulos, cuyo posterior desarrollo depende de las condiciones en las capas superiores de la atmósfera. Cuando el gradiente adiabático del aire saturado por encima de la nube reúne condiciones de estabilidad, el desarrollo de la nube no continúa, de modo que se forma una nube de alto-cúmulo, que se dispersará horizontalmente cubriendo el cielo. Si α discrepa poco de la estabilidad, la nube tomará un marcado desarrollo vertical: nubes de verano, con chaparrones locales. Si α reúne las condiciones de inestabilidad, el aire sigue ascendiendo con formación de nubes de gran desarrollo vertical, cumulonimbos. La gran diferencia de temperatura a través de la nube origina fuerte condensación del vapor de agua y lluvias copiosas acompañadas de aparato eléctrico.

1.13 Inversiones

Los complicados movimientos del aire a lo largo de la superficie terrestre son factores cruciales en la creación y dispersión de fenómenos de contaminación del aire. Si cesan los movimientos de aire, la concentración de contaminantes puede aumentar localmente. Normalmente, como se ha visto, la temperatura en la troposfera disminuye con la altura. Hay circunstancias, sin embargo, que pueden invertir esta situación a determinada altura y, entonces, se tiene una inversión de temperatura, condición asociada a problemas de contaminación.

Son diversas las procedencias de las inversiones de temperatura:

i) Inversión de subsidencia

Se forma en la vecindad de un área de altas presiones. El aire frío de las capas altas comienza a descender para ocupar el sitio del aire superficial que tiende a desplazarse a la zona de baja presión. El aire que va descendiendo se comprime debido al aumento de presión, calentándose y atrapando debajo aire más frío, a la vez que se va esparciendo horizontalmente. Puede permanecer como una capa templada a alturas de varios cientos de metros de la superficie. Su espesor, al principio de varios hectómetros, se va reduciendo al seguirse comprimiendo hasta grosores de 100-200 m, aumentando más la diferencia de temperatura y disminuyendo la humedad relativa. Suelen cubrir grandes superficies, a veces casi todo el anticiclón (zona estable de altas presiones). Como ejemplo de cambio en las curvas de estado, en la Figura 1.18 se muestra el efecto de la subsidencia sobre las mismas. El aire situado en el punto A desciende al tiempo que se calienta aproximadamente 1ºC por hectómetro de descenso, debido a la compresión adiabática. Al cabo de uno o dos días llega al punto A′, mucho más caliente que el B, que en el sondeo inicial estaba a su misma altura, que a su vez ha descendido y calentado hasta llegar a B′. Aplicando este razonamiento punto a punto, se obtiene la nueva curva de estado que se indica en la figura, en la que en la zona de B′ se observa la inversión de subsidencia. Cuanto más

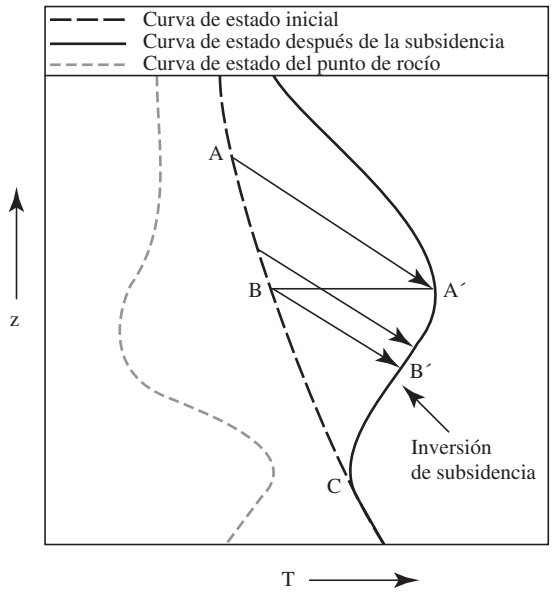


Figura 1.18. *Efecto de la subsidencia en la curva de estado. Adaptada de (Puigcerver, 1998).*

cerca del suelo se encuentre la capa de aire, tanto menor es su descenso de subsidencia, ya que las capas con aire más templado y a mayor presión a medida que descienden, se van aplastando paulatinamente extendiéndose horizontalmente (aumentando su superficie a expensas de su grosor). Llega un momento en que las capas, en vez de descender, se mueven prácticamente en paralelo al suelo. En ese momento acaba la inversión, es la base de la capa de inversión, punto C. El calentamiento produce asimismo un descenso de la humedad relativa, con la curva de punto de rocío que también se ha incluido en la figura y que se caracteriza, como se indicó antes, por un descenso de la humedad de la base a la cima, debido a que el movimiento de descenso de la masa de aire impide que ingrese el vapor de agua evaporado de los cursos de agua, suelos húmedos, plantas, etc. Mientras que la capa superficial hasta la base de la inversión puede tener un alto grado de humedad, a partir de C la curva de punto de rocío es prácticamente inversa a la de temperatura. El movimiento de descenso y la escasa humedad impiden la formación de nubes, es el buen tiempo característico de los anticiclones.

ii) Inversión por irradiación

En las noches claras la superficie terrestre se enfría rápidamente, irradiando su calor a la atmósfera y enfriando más el aire contiguo a la superficie que el situado a alturas superiores. Esto produce la inversión ilustrada en la parte (*a*) de la Figura 1.19. A la mañana siguiente la radiación solar calienta la superficie y el aire cercano a ella, parte (*b*), produciéndose una

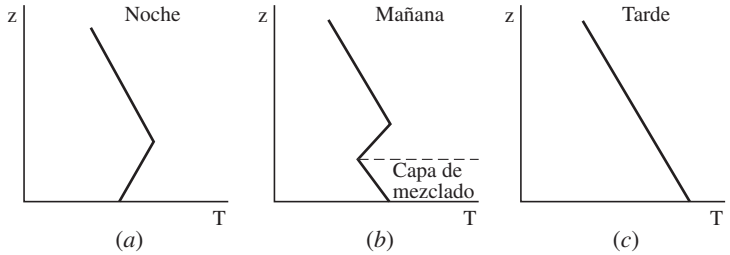


Figura 1.19. *Esquema ilustrando la inversión de temperatura durante la noche por irradiación.*

capa limitada de mezclado. Durante el día el aire se sigue calentando y es probable que la inversión desaparezca, parte (*c*).

iii) Inversión marina (frontal)

Suele ocurrir en los meses de verano. El aire fresco y húmedo que se encuentra encima del mar puede deslizarse bajo el aire cálido de encima de la tierra. Son las brisas marinas que dispersan la contaminación de áreas costeras. No obstante, si el movimiento del aire es lento, se puede producir inversión en áreas terrestres cercanas a la orilla del mar, como se ilustra en la Figura 1.20.

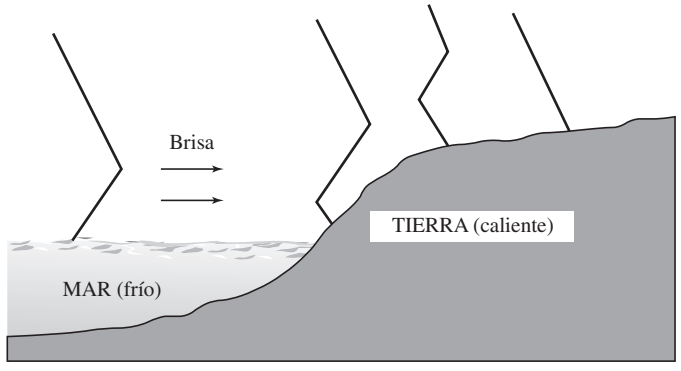


Figura 1.20. *Esquema ilustrando la inversión de temperatura marina.*

Hay otros tipos de inversión, a veces causados por la topografía del terreno, como la mostrada esquemáticamente en la Figura 1.21, que ilustra la topografía de un valle. Cuando las paredes del valle se enfrían durante la noche, el aire adyacente también se enfría y cae al valle, mientras que el aire más templado puede fluir sobre las cimas del valle dejando atrapado abajo el aire frío y cualquier agente contaminante.

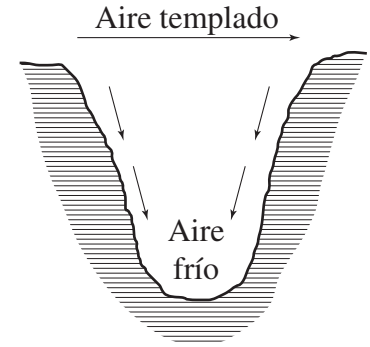


Figura 1.21. *Esquema ilustrando la inversión de temperatura topográfica.*

Para finalizar, y a modo de resumen, el concepto de inversión de temperatura describe en general una capa de aire muy estable. Desde el punto de vista meteorológico se conoce como *puntos de inversión* a aquellos puntos en los cuales el perfil de temperatura cambia de signo y como *capa de inversión* a la zona entre dos puntos de inversión, la base y la cima de la capa de inversión, como se muestra esquemáticamente en la parte (*a*) de la Figura 1.22. La importancia de los procesos de inversión de temperatura en la química medioambiental proviene del hecho de que cuando las capas de inversión son muy intensas actúan como tapaderas que previenen la mezcla de los contaminantes, como se pretende ilustrar en forma gráfica en la parte (*b*) de la Figura 1.22. Asimismo, actúan como contenedores en los que se van acumulando los contaminantes, aumentando las reacciones entre ellos, como se verá en su momento, y dando lugar a productos aún más nocivos que los propios contaminantes. Los grandes episodios mortales de contaminación ambiental, que se indicarán en el Capítulo 6, se produjeron siempre en condiciones atmosféricas de inversión de temperatura.

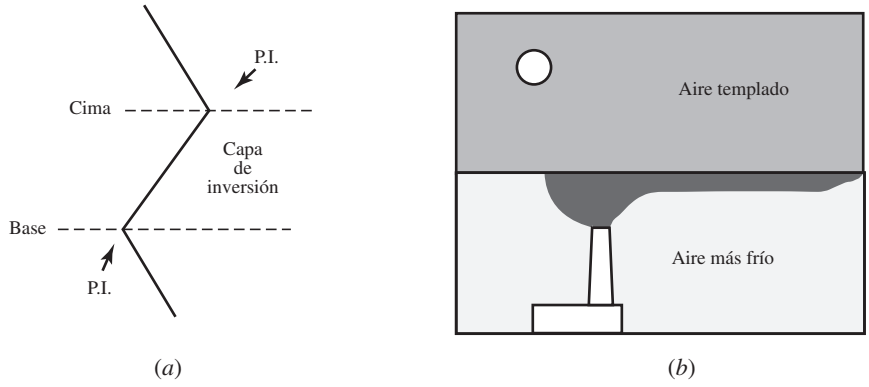


Figura 1.22. (*a*) *Esquema de la capa de inversión.*
(*b*) *La inversión de temperatura provoca la acumulación de contaminantes.*

REFERENCIAS

(Houghton, 1999) John T. Houghton "The Physics of the Atmospheres". 2ª Ed. Cambridge University Press. Reimpresión 1999.

(Morán Samaniego, 1944) "Apuntes de Termodinámica de la Atmósfera". Servicio Meteorológico Nacional. Sección de Aerología. 1944.

(Puigcerver, 1998) M. Puigcerver "La atmósfera caprichosa". En Investigación y Ciencia. Temas 12: La atmósfera, págs. 17-23. Edición Española de Scientific American. Ed. Prensa Científica. Madrid, 1998.

(Seibert et al., 2000) P. Seibert, F. Beyrich, S.-E. Gryning, S. Joffre, A. Rasmussen y P. Tercier, *Atmos. Environ.*, **34**, 1001-1027 (2000).

(Seinfeld y Pandis, 1998) J.H. Seinfeld y S.N. Pandis "Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change". John Wiley & Sons, New York, 1998.

(Thibodeaux, 1996) L.J. Thibodeaux "Environmental Chemodynamics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1996.

(Wayne, 2000) Richard P. Wayne. "Chemistry of Atmospheres", 3ª Ed. Oxford University Press. Oxford. 2000.

Capítulo 2

INTRODUCCIÓN A LA CONTAMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA

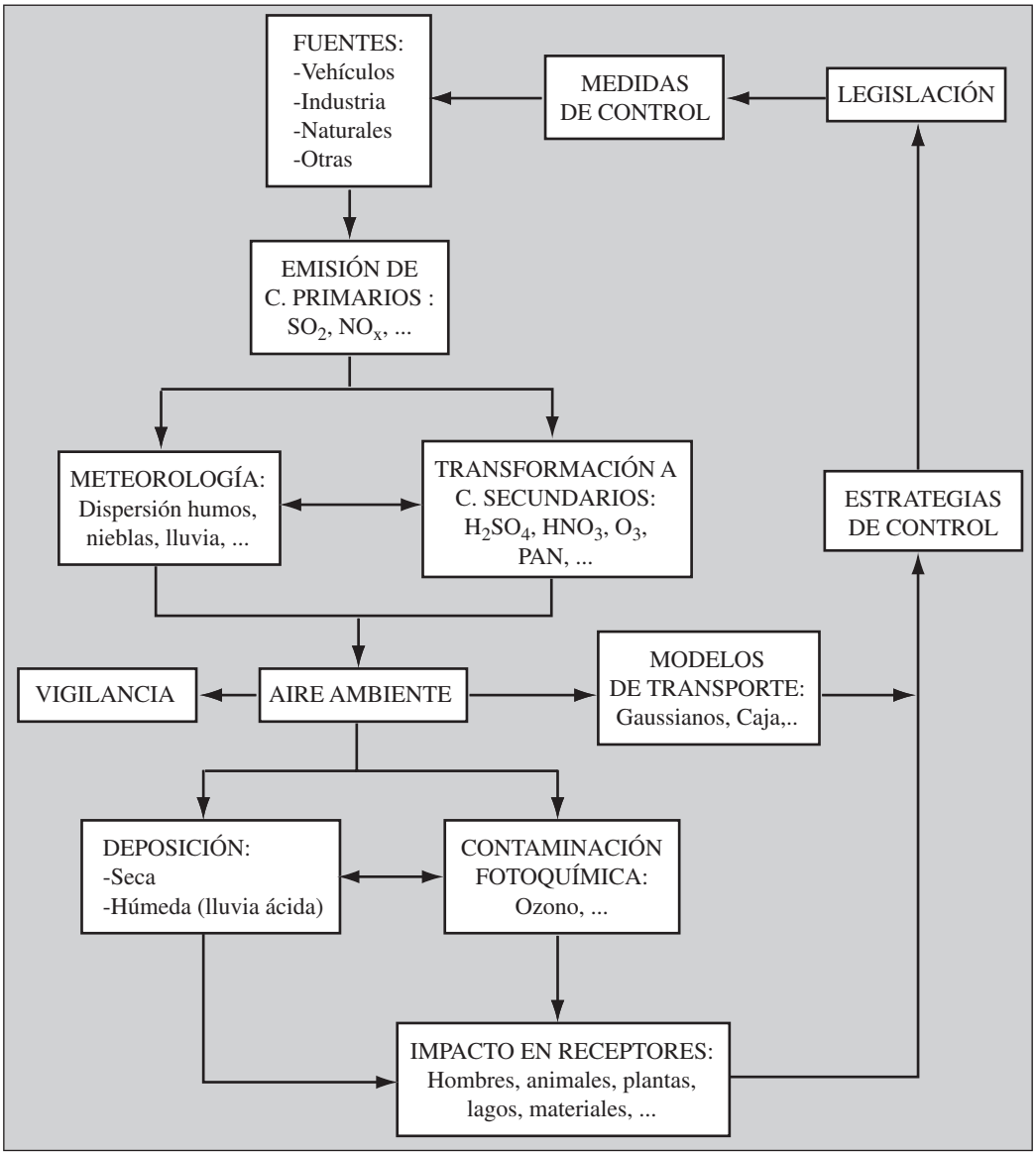
2.1 Introducción

En el capítulo anterior se indicaron las características físicas: temperatura, presión, etc., de las diversas capas de la atmósfera y, aunque sin detallar, se mostró cómo esas características van ligadas en muchos casos a una serie de reacciones, muchas de ellas fotoquímicas, que influyen tanto en los perfiles de temperatura, como en los de concentración de algunas especies presentes en las diferentes capas. Las especies químicas contaminantes se generan o son emitidas en la superficie terrestre, en la troposfera, pudiendo seguir tres vías desde su emisión hasta su acción sobre los seres vivos o sobre los materiales. Una primera posibilidad es que sufran reacciones químicas en la zona de su emisión y es el estudio de esos procesos químicos el objetivo de la Química de la Troposfera, a la que se dedicará la mayor parte de la disciplina. Una segunda posibilidad es el transporte a la estratosfera, en la que pueden, asimismo, sufrir diversos procesos, y cuyo conocimiento es el objetivo de la Química de la Estratosfera, a la que también se dedicará algún capítulo, especialmente el estudio de los procesos con significación en la inestabilidad de la capa de ozono. La tercera posibilidad es que tras una residencia más o menos prolongada en la troposfera se depositen sobre la superficie terrestre, ya sea por vía seca o por vía húmeda. A los contaminantes radiactivos se les abre una cuarta vía, el decaimiento o pérdida espontánea de su actividad radiactiva, lo que no implica que desaparezca el contaminante, sólo sus efectos de contaminación radiactiva.

Comenzando con la Química de la Troposfera, el resto del capítulo consistirá en la enumeración de los aspectos generales, en la descripción de los diversos factores que conforman el problema de la contaminación del aire y las interrelaciones entre esas diversas ópticas; es decir, en la descripción de lo que globalmente se puede denominar Sistema de contaminación del aire, que se describe en el siguiente apartado.

2.2 Sistema de contaminación del aire

En el Cuadro 2.1 se esquematiza el concepto de Sistema de Contaminación del Aire, limitado a la Troposfera, pero antes de pasar a su descripción definamos qué se entiende por contaminación, ya que aunque en algunos casos el concepto parece obvio, en otros no es tan evidente, pues es un fenómeno subjetivo. Así, el vertido de disolventes orgánicos en un río disgustará a todo el mundo, al pensar en la contaminación derivada: malos olores, aspecto



Cuadro 2.1. *Esquema del Sistema de Contaminación del Aire. Readaptado de (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).*

desagradable del curso fluvial, posible presencia de cadáveres de peces, etc. Sin embargo, mientras que un concierto de música rock a un alto nivel de decibelios es un placer inefable para algunas personas, es un proceso de contaminación acústica para otras. Es más, en muchas ocasiones son el lugar o la hora los que determinan qué es un contaminante. Así, los fosfatos, uno de los componentes a eliminar en las estaciones de depuración de aguas residuales, son químicamente idénticos a los que el agricultor vecino a la planta depuradora tiene que comprar para fertilizar sus campos. De hecho, muchos "contaminantes" son recursos naturales arrojados a la basura. Como los recursos energéticos, minerales, etc. escasean cada vez más, la presión económica forzará casi automáticamente la búsqueda de soluciones a muchos de los problemas de contaminación. Con la subjetividad y condicionantes mencionados, una definición razonable de *contaminante* puede ser la siguiente: **sustancia presente en mayor concentración a la natural como resultado de la actividad humana y que ejerce un efecto pernicioso sobre el ambiente o sobre algo valioso para el ambiente.** El idioma inglés es más preciso respecto al término *contaminante*, pues tiene dos palabras para definirlo: *Pollutant*, cuya definición coincide aproximadamente con la ya indicada y *Contaminant*, que describe aquellas sustancias que sin tener efectos perniciosos, sí producen desviaciones en la composición normal de un medio ambiente.

Las unidades para indicar la concentración de las diferentes especies presentes en la atmósfera son las usuales en los sistemas de mezclas de gases, magnitudes relativas, como pueden ser las fracciones en volumen expresables en %, usualmente denominadas **relaciones de mezcla**. No obstante, como las concentraciones de algunos contaminantes suelen ser muy pequeñas, es más cómodo en vez de emplear partes en 100, emplear partes en millón o en billón o en trillón. Y en este punto conviene aclarar que los estadounidenses y franceses, entre otros, denominan billón a lo que en España nosotros entendemos que son mil millones y que un trillón estadounidense son mil de sus billones. Es decir:

	España	**EE.UU.**
1 millón	10^6	10^6
1 billón	10^{12}	10^9
1 trillón	10^{18}	10^{12}

Las unidades partes por millón, ppm, partes por billón (anglosajón), ppb, y por trillón (anglosajón), ppt, que se usarán a lo largo del texto, son el número de volúmenes de contaminantes que hay en 10^6, 10^9 y 10^{12} volúmenes de aire, respectivamente, o dado que el número de moles de gas (o moléculas) son proporcionales a los volúmenes, una concentración de p. ej. 12 ppb de O_3 indica que en 10^9 moléculas de aire 12 son de ozono, como se observa magnitudes adimensionales. En la bibliografía, las unidades ppm, ppb o ppt van, a veces, acompañadas de una v: ppmv, ppbv, pptv, para expresar que son relaciones de mezcla en volúmenes y para distinguirlas de relaciones de mezcla en masa que también se emplean.

Para especies a concentraciones inferiores al ppt, como pueden ser los radicales libres, se suelen emplear unidades de concentración menores, concretamente la del número de moléculas (o átomos o radicales) por unidad de volumen (generalmente 1 cm^3) y otra uni-

dad empleada para ciertos tipos de contaminantes es la de masa por unidad de volumen (usualmente microgramo por metro cúbico, $\mu g\ m^{-3}$). En el ejemplo 2.1 se muestra la relación entre las diferentes unidades de concentración.

EJEMPLO 2.1. Relación entre las diferentes unidades para expresar la concentración de los contaminantes atmosféricos

La concentración en número de especies de un contaminante por unidad de volumen es evaluable a través de la ecuación del gas ideal $pV = nRT = \frac{N^o}{L}RT$, de donde:

$$\frac{N^o}{V}\left(\frac{\text{moléculas}}{cm^3}\right) = L\frac{\text{moléculas}}{mol}\frac{p\ atm}{R\frac{cm^3\ atm}{K\ mol}T\ K}$$

siendo n = número de moles, N^o = número de moléculas, L = número de Avogadro = $6{,}026 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}, p, T y R presión, temperatura y constante de los gases. Como ejemplo, en una muestra de aire a p = 1 atm y T = 298 K, el número de moléculas en 1 cm^3 valdrá:

$$N = \frac{N^o}{V} = 6{,}026 \times 10^{23}\frac{\text{moléculas}}{mol}\frac{1\ atm}{0{,}082 \times 10^{23}\ \frac{cm^3\ atm}{K\ mol}298\ K}$$

$$= 2{,}46 \times 10^{19}\frac{\text{moléculas}}{cm^3}$$

donde $N = \frac{N^o}{V}$ expresa la concentración en $\frac{\text{moléculas}}{cm^3}$. Un contaminante en esa atmósfera a una relación de mezcla de 1 ppm tendrá 10^{-6} veces menos moléculas en la unidad de volumen, concretamente:

$$N = \frac{N^o}{V} = 2{,}46 \times 10^{19} \times 10^{-6} = 2{,}46 \times 10^{13}\ \frac{\text{moléculas}}{cm^3}$$

y para el contaminante a relación de mezcla 0,1 ppt:

$$N = \frac{N^o}{V} = 2{,}46 \times 10^{19} \times 0{,}1 \times 10^{-12} = 2{,}46 \times 10^{6}\ \frac{\text{moléculas}}{cm^3}$$

Respecto a la otra unidad de concentración, la de masa por unidad de volumen, la masa m de n moles viene dada por m = n M, siendo M la masa molecular, con lo que

$$\frac{m}{V}\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = M\frac{g}{mol} \times 10^6\ \frac{\mu g}{g}\frac{p\ atm}{R\frac{m^3\ atm}{Kmol}T\ K}$$

En el ejemplo anterior de p = 1 atm y T = 298 K:

$$\frac{m}{V}\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = M\frac{g}{mol} \times 10^6 \frac{\mu g}{g} \frac{1 \text{ atm}}{0{,}082 \times 10^{-3} \frac{cm^3 \text{ atm}}{K \text{ mol}} 298 \text{ K}} = 4{,}09 \times 10^7 \text{ M}\left(\frac{g}{mol}\right)\frac{\mu g}{m^3}$$

y la $\frac{m}{V}\left(\frac{\mu g}{m^3}\right)$ correspondiente a una concentración de 1 ppm valdrá:

$$\frac{m}{V}\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = 4{,}09 \times 10^7 \text{ M}\left(\frac{g}{mol}\right) \times 10^6 \frac{\mu g}{m^3} = 4{,}09 \text{ M}\left(\frac{g}{mol}\right)\frac{\mu g}{m^3}$$

dependiendo de cuál sea la masa molecular del contaminante.

El estudio del Sistema de Contaminación se debe iniciar, pues, con el de las diversas fuentes de emisión, ya que son los lugares lógicos sobre los que se debe incidir para eliminar la contaminación. Las fuentes de emisión pueden ser naturales o antropogénicas y a la hora de estudiar su impacto ambiental se deben evaluar sus importancias relativas, ya que al decidir la implantación de costosas estrategias para el control de áreas contaminadas, el impacto de las emisiones naturales sobre la calidad del aire puede ser importante. En el proceso de implantación de medidas para el control de la contaminación se deben tener en cuenta gran diversidad de factores, como son: naturaleza química de las emisiones, sus distribuciones espacial y temporal, precisión de los datos, tanto de fuentes antropogénicas como de naturales, punto este último que se comentará más adelante.

2.3 Contaminantes primarios y secundarios

Son muchas las diferentes sustancias químicas vertidas a la atmósfera, por lo que es prácticamente imposible el estudio individualizado de todas y cada una de ellas. Es por ello que se hace necesaria una clasificación de las mismas. Una primera clasificación distingue entre Contaminantes Primarios y Secundarios. Los Primarios son las sustancias vertidas directamente a la atmósfera desde las fuentes. Su naturaleza y composición, como se ha indicado, son muy variadas, si bien pueden agruparse por su estado físico, como serían partículas sólidas y líquidas o sustancias gaseosas, o pueden agruparse porque compartan un mismo elemento químico, como óxidos de azufre o fluorocarbonados, ... Los Contaminantes Secundarios no se vierten directamente a la atmósfera desde focos emisores, sino que se forman en el seno de la misma a través de los procesos químicos y/o fotoquímicos que sufren los Contaminantes Primarios, y en varios casos son los causantes directos de los problemas de contaminación más acuciantes, como es el caso del ozono troposférico. En este contexto, en la Tabla 2.1 se indican cuatro de los grandes problemas derivados de la contaminación ambiental y los Contaminantes Primarios a ellos asociados. Los tres primeros problemas, que se presentan frecuentemente juntos, lo son a escala local, o regional y aún transnacional. Están provocados por la presencia de contaminantes específicos y/o de los Secundarios de ellos derivados, que son los causantes de la contaminación atmosférica, un término vago y amplio, generalmente asociado a efectos tóxicos. La importancia de los

Tabla 2.1 Contaminantes Primarios asociados a grandes problemas medioambientales[a,b]

Contaminante	Acidificación	Toxicidad	Ozono troposférico	Cambio climático
SO_2	×	×		×
CO			×	
Óxidos de nitrógeno, NO_x	×	×	×	
NH_3	×			×
Compuestos Orgánicos Volátiles excepto CH_4, COVEM		×	×	
Partículas < 10 μm		×		×
CO_2				×
CH_4			×	×
N_2O				×
Hidrofluorocarbonados, HFC				×
Perfluorocarbonados, PFC				×
SF_6				×
Metales pesados (Hg, Pb, Cd)		×		
Contaminantes Orgánicos Persistentes, COP		×		

[a] (Eggleston, 2000). [b] (Graedel y Crutzen, 1989).

Contaminantes Secundarios se pone de manifiesto en que son los asociados a la contaminación fotoquímica, a la lluvia ácida y a los agujeros de ozono.

Como se indicó antes, son muy variadas las sustancias químicas vertidas a la atmósfera y la descripción detallada de sus fuentes irreal. Dada la diversidad de los problemas planteados por los contaminantes, en este capítulo se va a acometer el estudio de las fuentes de los Contaminantes Primarios causantes de la acidificación y/o toxicidad provocada por aire contaminado. Sólo seis de los Contaminantes Primarios causan más del 90% de la contaminación atmosférica, por lo que es a su análisis e importancia relativa a los que se va a dedicar el estudio posterior. Estos contaminantes son:

- Dióxido de azufre, SO_2
- Monóxido de carbono, CO
- Oxidos de nitrógeno (NO_x)
- Amoniaco, NH_3
- Compuestos Orgánicos Volátiles excepto metano, COVEM (generalmente NMVOC en la bibliografía científica anglosajona)
- Partículas (aerosoles)

Las otras sustancias listadas en la Tabla 2.1 con propiedades tóxicas, como son los metales pesados o los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP, o a veces en la bibliografía POP = Productos Orgánicos Persistentes), entre los que se incluyen los hidrocarburos aromáticos polinucleares, las dioxinas y furanos, etc., son sustancias vertidas a la atmósfera en cantidades menores y generalmente ejercen su acción tóxica no a través del aire, sino a través de las aguas,

los terrenos o la biota en los que debido a su persistencia se van acumulando. Concretamente, las fuentes, propiedades y toxicidad de los dos tipos anteriores de contaminantes se estudiarán en el capítulo dedicado a la Contaminación de Aguas. Lo mismo se hará, en sus respectivos capítulos, con los Contaminantes causantes del Cambio Climático (Efecto Invernadero) y de las alteraciones en la Química de la Estratosfera (Agujero de Ozono). Otras sustancias vertidas a la atmósfera en menor cantidad y menos frecuentemente, pero que pueden alterar de forma importante el medio ambiente en zonas generalmente próximas al foco que las genera, son:

- Sustancias minerales como amianto y asbestos
- Sustancias radiactivas
- Compuestos halogenados y derivados (Cl_2, HCl, HF y derivados de Cl y F)
- Compuestos orgánicos (COPs antes indicados, mercaptanos, etc.)

En la Tabla 2.2 se muestran las cantidades vertidas a la atmósfera anualmente de los seis Contaminantes Primarios antes indicados. Cuál de ellos es el "peor" y qué tipo de fuen-

Tabla 2.2 Emisiones/año de Contaminantes Primarios (Tg/año; 1 Tg (teragramo) = 10^{12} g = 10^6 t)

Contaminante	Fuentes		
	Total	Antropogénicas	Naturales
SO_2 , Tg S/año	81[a]; 102,3[b]; 110-180[c]	73[a]; 79,9[b]; 60-80[c]; 65-90[d]; 77[u]	8[a]; 22,4[b]; 50-100[c]; 27,3[u,b]
NO_x , Tg N/año	38[e]; 42[f,l]; 50[g,l]; 37,4[h]; 45[i,l]; 34[j]; 40[k]	27[e]; 29[f]; 33[g]; 30,2[h]; 22[u]; 26[i]; 27[j]	11[e]; 13[f,l]; 17[g]; 7,2[h]; 22[u]; 19[i]; 7[j]
CO	1089[e]; 1335[f]; 1050[h]; 1218-2742[ab]; 680[g]; 2500[ac]; 1440[j]	974[e]; 1210[f,p]; 1000[h]; 600[g]; 1050[ac]; 383[j]	115[e]; 125[f]; 50[h,m]; 80[g,m]; 1450[ac]; 1057[j]
COVEM , Tg C/año	508[e]; 1400[f,n]; 750[j]; 1210-1290[q]; 925-1250[r]; 1100[s]	108[e]; 10%[f]; 150[j]; 60-140[q]; 100[r]; 100[s]	400[e]; 90%[f]; 600[j]; 1150[q]; 825-1150[r]; 1000[s]
NH_3 , Tg N/año	53,8[t]; 45[v]	39,9[t]; 32,9[v]	13,9[t]; 12,1[v]
Partículas, Tg /año	2138-13995[w]; 3550(2500-24000)[x]; 3442[g,y]; 1245-5193[z]; 3400[aa]	185-565[w]; 597-882[z]; 450(300-650)[x]; 380[g,y]; 400[aa]	1950-13430[w]; 3062[g,y]; 3100(2200-23500)[x]; 648-4311[z]; 3000[aa]

[a] (H.Berresheim et al., 1995). [b] (Spiro et al., 1992); Emisiones globales de compuestos de S.
[c] (Dammgen et al., 1998); Emisiones globales de compuestos de S. [d] (Charlson y Wigley, 1994).
[e] (Houweling et al., 1998). [f] (Ehhalt, 1999). [g] (IPCC 1995). [h] (Crutzen et al., 1999). [i] (Cantrell, 1998).
[j] (Miller, 1992); 730 Tg proceden de la quema de biomasa que en la tabla se han incluido en el apartado origen natural.
[k] (Lee et al., 1997). [l] No se tiene en cuenta el procedente de la oxidación atmosférica del NH_3.
[m] (De la Fuente Quema de Biomasa, se han asignado 30 Tg a origen natural: incendios de bosques).
[n] Tg gas/año. [p] (La Fuente Quema de Biomasa, 770 Tg, se ha asignado a origen antropogénico exclusivamente).
[q] (Atkinson, 1998). [r] (Martínez et al., 1998). [s] (Atkinson, 1995). [t] (Bowman et al., 1997). [u] (R. Harrison, 1999).
[v] (Dentener y Creutzen, 1994). [w] (diAlmeida et al., 1991). [x] (Kiehl y Rodhe, 1995). [y] La mejor estimación.
[z] (Pueschel, 1995). [aa] (Hinds, 1999). [ab] (Kanakidou et al., 1999) . [ac] (Holloway et al., 2000).

te o actividad contribuye más a la contaminación atmosférica son dos preguntas típicas (tópico) cuando se comienzan estos estudios. A este respecto y antes de pasar a la descripción detallada de las fuentes de cada uno de los Contaminantes de la tabla, se deben tener presentes las siguientes consideraciones. Cuando se buscan datos en la bibliografía sobre la emisión de Contaminantes Primarios se encuentran cifras muy diversas. Así, mientras que los datos locales, regionales o nacionales suelen ser muy abundantes, aunque las estimaciones muchas veces se realizan sobre bases diferentes, no ocurre lo mismo con los datos mundiales. Es por ello que los datos recopilados en la Tabla 2.2 provienen de fuentes diversas, con la diversidad en cifras que se observa, a veces no comparables entre sí por provenir de fechas o de criterios base diferentes. Aún con estas reticencias, las cifras de la Tabla 2.2 son ilustrativas del impacto humano sobre la contaminación ambiental, ya que, salvo las emisiones de partículas, las fuentes antropogénicas contribuyen tanto o más que las naturales al vertido de contaminantes. Se debe hacer notar, asimismo, que ese impacto humano es reciente y en gran medida es causado por la producción de energía, ya sea estacionaria (plantas termoeléctricas) o móvil (automóviles).

2.4 Dióxido de azufre

El azufre que llega a la atmósfera lo hace desde fuentes muy diversas, tanto naturales como antropogénicas. Se incluyen en las primeras las emisiones volcánicas, las espumas marinas,* los polvos terrestres, emisiones de los terrenos y biogénicas. Cerca del 90% del azufre que llega por estos conductos lo hace en forma de SO_2, pero también se emite azufre en formas reducidas inorgánicas, como SH_2, y orgánicas, como sulfuro de dimetilo y mercaptanos, especies que se oxidan en la atmósfera hasta SO_2. A pesar de las diferentes cifras observadas en la Tabla 2.2, parece que es menos de la mitad (de un tercio a un cuarto, aproximadamente) el azufre que llega a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y el restante, principalmente en forma de SO_2, es consecuencia de actividades humanas. La mayor fuente antropogénica es la derivada de la combustión de combustibles fósiles, ya que el azufre es un elemento común en los combustibles fósiles (carbón, petróleo), pues ambos proceden de seres vivos y en su material proteínico entra el azufre, el cual sobrevive a la fosilización y aparece en el combustible ya como azufre elemental, ya formando otros compuestos. Obviamente, las naciones que consumen más energía (que queman más combustibles fósiles) son las más contaminantes. La Figura 2.1 ilustra cómo unas pocas naciones (las más industrializadas) emiten más de la mitad del SO_2 mundial. Quizás es más ilustrativa a este respecto la Ilustración 1† en la que se muestra la densidad de emisiones en el territorio

* Se emplearán los términos espuma marina o agua de mar pulverizada (*sea spray*) para describir las pequeñas gotas producidas por los choques de las olas entre sí o contra obstáculos (costa, barcos, etc.). Muchas de ellas, de tamaños microscópicos, permanecen en la atmósfera como aerosoles y son transportadas por los vientos. La evaporación del agua de las gotitas liberará a la atmósfera sus solutos.

† Sirva esta nota de aviso al lector para indicarle que algunas figuras a color (las que se han denominado Ilustraciones) se han agrupado en la parte central del libro por motivos de impresión y no en el lugar que les correspondería.

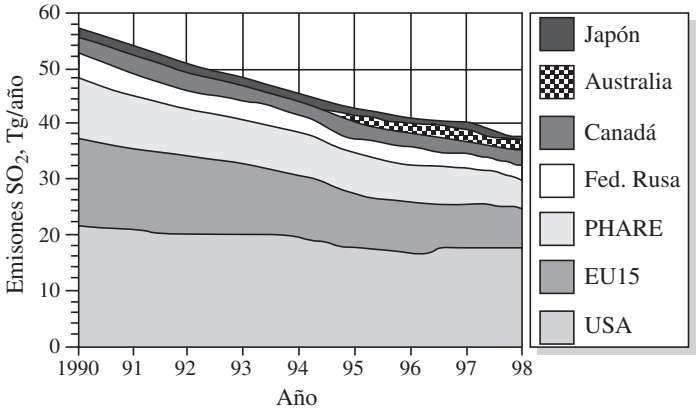


Figura 2.1. *Emisiones antropogénicas anuales de SO_2 de las naciones (regiones) más industrializadas.**

de la EMEP.† La distribución espacial que se indica en la Ilustración 1 y en otras futuras es la que se emplea para cálculos con modelos. Los cuadros pequeños corresponden a cuadrículas de 50×50 km. En las zonas en que aparecen enrejados más grandes, concretamente de 150×150 km es porque se carecía de los datos de las cuadrículas pequeñas. Otros dos puntos deben destacarse de los datos de las emisiones que han permitido realizar la figura. Las cifras de las emisiones totales correspondientes a los buques en los mares y océanos dentro de la EMEP son de 1990 y se han calculado de acuerdo con el Registro de Tráfico Marítimo de la Lloyd. Como fuente natural de SO_2 sólo se ha tenido en cuenta la del volcán Etna, la única fuente natural de cierta importancia dentro de la zona, con emisiones anuales con pocas variaciones en los últimos lustros en el entorno de los 2 Tg.

El tiempo de residencia del SO_2 en la atmósfera es reducido, del orden del día (25 horas, según Rhode, 1978). Desaparece por procesos de deposición húmeda y seca (véase Capítulo 5) y por oxidación hasta ácido sulfúrico (lluvias ácidas) en procesos que se estudiarán en el Capítulo 6. Sus concentraciones atmosféricas medias recogidas en (Bandy et al., 1993) y (Berresheim et al., 1995), variables según la cercanía a las fuentes, varían entre 10-50 ppt en lugares remotos no contaminados, llegan a valores de 50 ppt en la Troposfera libre, a valores de 100-300 ppt en lugares no contaminados de Europa y Norteamérica y a varios ppb en ma-

* Las naciones PHARE son las siguientes naciones del Este y Centroeuropa: Bulgaria, Chequia, Eslovaquia, Eslovenia, Estonia, Hungría, Letonia, Lituania, Polonia y Rumanía.

† EMEP: Programa Cooperativo de Monitorización y Evaluación de las Transmisiones a Largas Distancias de Contaminantes del Aire en Europa (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe). En este contexto, uno de los Centros de la EMEP que se encargan de recibir y manejar los datos de emisiones es el MSC-W (Meteorological Synthesizing Centre-West). Como se observa en la ilustración, el área de la EMEP no sólo cubre Europa, sino varias regiones del norte de África, una gran parte asiática de la Federación Rusa, Azerbayán, Siria, Líbano, Israel, partes de Uzbekistán y Kazajstán, Tukmesnistán, Irán, Irak y Jordania, Mar Báltico, Mar Negro, Mar Mediterráneo, Mar del Norte y partes de los Océanos Atlántico y Ártico.

sas contaminadas de aire continental. En áreas urbanas fuertemente contaminadas pueden detectarse concentraciones de hasta varios cientos de ppb.

Los valores de emisión anteriores y los futuros son estimaciones, pues es imposible la medida directa de las emisiones de todas las fuentes (¿todos los automóviles de la nación?). La evaluación de las emisiones se hace mediante los denominados **factores de emisión**. Son los valores medios de las medidas de emisión realizadas sobre un tipo dado de fuente, de acuerdo con su actividad y el tipo de combustible consumido. Los Organismos Medioambientales de los países o en su caso los Organismos Internacionales publican y actualizan periódicamente los factores de emisión de las diferentes fuentes. En la Tabla 2.3, a título de ejemplo, se indican algunos factores de emisión de SO_2 de diversas fuentes según la EPA (Environmental Protection Agency = Agencia de Protección del Medio Ambiente) de los EE.UU. y en el Cuadro 2.2 se muestran las diversas fuentes que contemplan los inventarios oficiales de las naciones.

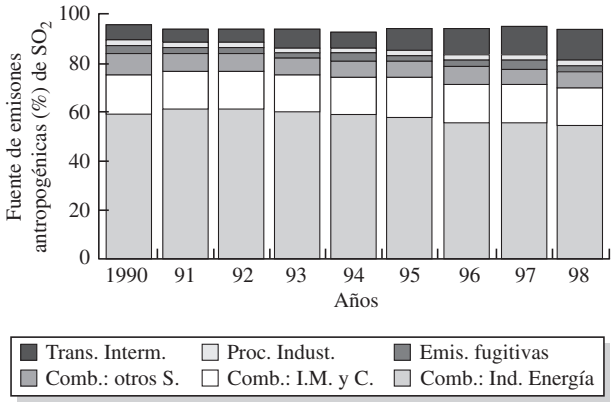


Figura 2.2. *Principales fuentes antropogénicas de emisión de SO_2 en la UE.*

Tabla 2.3 Factores de emisión de SO_2 en diversos tipos de fuentes, según la EPA (AP-42)

Fuente	Factor de emisión
Horno de ciclón a carbón bituminoso o subbituminoso	19,5 x S (kg de SO_2/t de carbón)[a, b]
Horno de antracita en polvo	19,5 x S (kg de SO_2/t de carbón)[a, b]
Caldera de gasóleo (residencial, Potencia < 1,45 kW)	17 x S (kg de SO_2/1000 L de gasóleo)[a]
Caldera de gas natural (doméstica, Potencia < 29 kW)	9,6 (kg de $SO_2/10^6$ m^3 gas)
Incinerador municipal de basuras	1,5 (kg de SO_2/t de basura)
Ciclo de despegue y aterrizaje de un Boeing 747	3,25 (kg/ciclo)
Motores industriales de gasolina	0,268 (g de SO_2 CV^{-1} h^{-1})

[a] S es el contenido en azufre en % en masa en el combustible.
[b] Se incluyen SO_3 y sulfatos gaseosos también presentes en los gases de combustión.

1. ENERGÍA
- A. COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES
  1. Industrias de la energía
  2. Industrias manufactureras y de la construcción
  3. Transporte
  4. Otros sectores
  5. Otros
- B. EMISIONES FUGITIVAS DE COMBUSTIBLES
  1. Combustibles sólidos
  2. Petróleo y gas natural

2. PROCESOS INDUSTRIALES
- A. PRODUCTOS MINERALES
- B. INDUSTRIA QUÍMICA
- C. PRODUCCIÓN DE METALES
- D. OTRAS PRODUCCIONES
- E. PRODUCCIÓN DE HALOCARBONADOS Y SF_6
- F. CONSUMO DE HALOCARBONADOS Y SF_6
- G. OTROS

3. EMPLEO DE DISOLVENTES Y DE OTROS PRODUCTOS

4. AGRICULTURA
- A. FERMENTACIÓN ENTÉRICA
- B. MANEJO DE GANADO
- C. CULTIVO DEL ARROZ
- D. TERRENOS AGRÍCOLAS
- E. QUEMA REGULAR DE SABANAS
- F. QUEMA EN EL CAMPO DE RESIDUOS AGRÍCOLAS
- G. OTROS

5. CAMBIO EN EL EMPLEO DE LA TIERRA Y SILVICULTURA
- A. CAMBIOS EN BOSQUES Y OTROS DEPÓSITOS MADEREROS
- B. CONVERSIÓN DE BOSQUES Y PRADOS
- C. ABANDONO DE TIERRAS CULTIVADAS
- D. EMISIONES Y REMOCIONES DE CO_2 POR LOS SUELOS
- E. OTROS

6. BASURAS
- A. DISPOSICIÓN DE BASURAS SÓLIDAS EN VERTEDEROS
- B. MANEJO DE AGUAS RESIDUALES
- C. INCINERACIÓN DE BASURAS
- D. OTROS

7. OTROS

Se deben añadir a las anteriores categorías la o las partes correspondientes a transportes internacionales aéreos y marítimos.

Cuadro 2.2. *Categorías de inventarios oficiales de emisiones.*

2.5 Monóxido de carbono

La formación de CO es generalmente el resultado de alguno de los siguientes tres procesos:

a) Combustión incompleta de carbón o de compuestos de carbono. La formación de los óxidos de carbono es un proceso sencillo cuando los únicos reactivos son C y O_2. Cuando la combustión de materiales que contienen carbono transcurre en el aire los procesos son más complejos, aunque se pueden extraer las siguientes conclusiones generales. La combustión del carbono de los combustibles transcurre en dos etapas:

$$2C + O_2 \xrightarrow{k_1} 2CO \tag{2.1}$$

$$2CO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO_2 \tag{2.2}$$

con $k_1 \approx 10\ k_2$. El CO, que es un producto intermedio, aparece cuando el oxígeno es insuficiente para completar el proceso (2.2), o incluso, habiendo bastante oxígeno, si la relación aire/combustible es inadecuada. En la Figura 2.3 se muestra la variación con la relación aire/combustible del contenido en CO de los gases recogidos en el tubo de escape de un motor de combustión interna. Los resultados indicados son la media de tres tipos diferentes de motores.

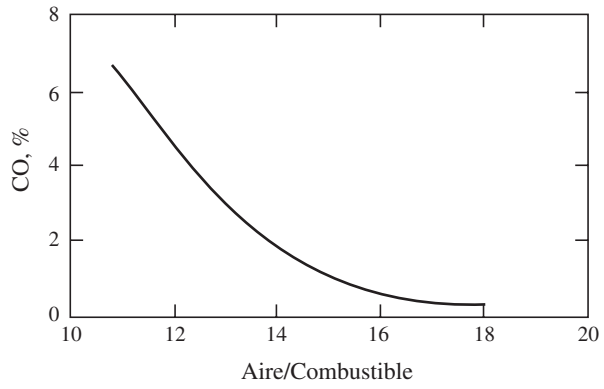


Figura 2.3. *Variación con la relación aire/combustible del contenido en CO de los gases desprendidos por motores de combustión interna.*

b) Reacción entre CO_2 y materiales que contienen C a altas temperaturas:

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

Esta reacción es frecuente en muchos procesos industriales, como en los altos hornos. El CO producido es necesario en la siderurgia del hierro para reducir sus óxidos, pero parte puede escapar a la atmósfera.

c) Disociación del CO_2. En ciertas condiciones, y aunque el sistema disponga de suficiente O_2 para que la combustión sea completa, una fuente de CO puede provenir de la disociación del CO_2:

$$CO_2 \leftrightarrows CO + \tfrac{1}{2}O_2$$

El equilibrio es endotérmico, por lo que la constante de equilibrio aumenta con la temperatura, con grados de disociación del 1% a 1745ºC y del 5% a 1940ºC. Si una mezcla (en equilibrio a alta temperatura) se enfría rápidamente, el alto contenido en CO persistirá, ya que la velocidad para alcanzar el nuevo equilibrio es lenta.

Las mayores fuentes naturales de CO son la emisión directa por las plantas, la actividad microbiana en los océanos, la actividad volcánica en menor proporción y la oxidación del metano y de los COVEM en la troposfera, aunque si el CO se contempla como un Contaminante Primario estas últimas fuentes no deberían tomarse en consideración. Pese a que, como ya se ha indicado, la incertidumbre en la estimación global es considerable, sobre todo en el caso de las fuentes naturales, parece que las emisiones naturales y antropogénicas son del mismo orden, aunque las emisiones antropogénicas en varios países van disminuyendo en los últimos años, como ilustra la Figura 2.4 sobre los inventarios de emisiones de los países (o regiones) más industrializados, o particularizando a la nación más emisora, los EE.UU., que alcanzaron en 1970 una emisión máxima de 117,4 Tg , que se redujo a 106,5 Tg en 1980, a 89,4 en 1990 y a 81,2 en 1998 (EPA, 2000). En la Ilustración 2 se muestra la intensidad de emisiones de CO en el área de la EMEP.

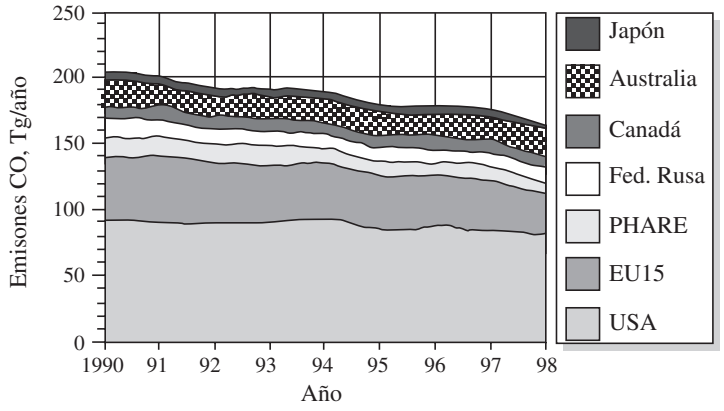


Figura 2.4. *Emisiones antropogénicas anuales de CO de las naciones (regiones) más industrializadas.*

La mayor contribución antropogénica procede de los vehículos automóviles, como se observa en la Figura 2.5, en la cual se muestran las contribuciones de las fuentes antropogénicas más significativas de CO dentro de la UE. Los gobiernos han impuesto normas que fijan la concentración máxima que pueden emitir los automóviles y que han llevado a los fabricantes de automóviles a introducir diversos controles catalíticos, que se comentarán más adelante.