www.elsolucionario.org

STANLEY E. MANAHAN

INTRODUCCIÓN A LA Química Ambiental



EDITORIAL REVERTÉ
U N A M

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Copyrighted material

Sistema Integrado de Bibliotecas
Biblioteca digital UCE
Calle Jerónimo Leyton y Gato Sobral – Cdla. Universitaria
+593 2230757 ext: 808 biblioteca.general@uce.edu.ec

BASE LEGAL PARA DIGITALIZACIÓN DE LIBROS CON DERECHOS DE AUTOR

El Sistema Integrado de Bibliotecas de la Universidad Central del Ecuador, digitalizará su acervo bibliográfico siempre y cuando sea para fines educativos y de investigación. No se permite la reproducción y distribución para la comercialización directa e indirecta del mismo.

La digitalización del material bibliográfico se lo realiza de acuerdo al Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación Art. 212 numeral 9, Literal ii "(…) Una biblioteca o archivo podrá, además, realizar los siguientes actos (…) La reproducción electrónica y comunicación pública de obras de su colección para ser consultadas gratuita y simultáneamente hasta por un número razonable de usuarios, sólo en terminales de redes de la respectiva institución o para usuarios de esa institución bajo su control, en condiciones que garanticen que no se puedan hacer copias electrónicas de esas reproducciones" y literal vii "La reproducción, adaptación, traducción, transformación, arreglo, distribución y comunicación de una obra protegida por derechos de autor o una prestación protegida por derechos conexos, en uno o más formatos accesibles para el uso exclusivo de personas con discapacidad".

Este material se considera un producto intelectual a favor de su autor; por tanto, la titularidad de sus derechos se encuentra protegida por el Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación. La violación a dichos derechos constituye un delito que será responsabilidad del usuario.

Este libro está disponible físicamente en:

BIBLIOTECA	Sistema integrado de bibliotecas	**PISO**	
		ESTANTE	
		BANDEJA	
CONVENIO INTERINSTITUCIONAL		**UNIVERSIDAD**	

Find your solutions manual here!

WWW.ELSOLUCIONARIO.ORG

Libros Universitarios en formatos electrónicos con Solucionarios y más.

Si quiere obtener más textos como este, en formatos digitales, lo invitamos a visitarnos en: http://www.elsolucionario.org. Allí encontrará todos los textos para sobresalir en sus estudios.

¿Sabías que un **SOLUCIONARIO** contiene TODOS los problemas del libro resueltos y explicados paso a paso, de forma clara? Visitanos para **descargar gratis** estos archivos en versiones PDF, Djavu y ePub.

Análisis Numérico Transferencia de Calor Máquinas Eléctricas Quimica
Matemáticas Avanzadas Física Moderna Mecánica de Fluidos Métodos Numéricos
Economía Investigación Operativa Math Electromagnetismo Geometría
Algebra Lineal Estadística Physics Computer Science Cálculo Biology
Chemistry Termodinámica Mecánica Vectorial Circuitos Civil Engineering Fisica
Comunicaciones Álgebra Análisis Numérico Electrónica Mechanical Engineering
Business Control Electrical Engineering Ecuaciones Diferenciales
Dispositivos Electrónicos Estadística y Probabilidad Física Cuantica Microeconomía

LIBROS Y SOLUCIONARIOS

El complemento ideal para estar preparados para los exámenes!

Subscribe RSS Find on Facebook Follow my Tweets

WWW.ELSOLUCIONARIO.ORG

Encuentra en nuestra página los Textos Universitarios que necesitas para aprobar tus estudios!

Introducción a la Química Ambiental

S.E. Manahan

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.

Copyrighted material

Título de la obra:
Introducción a la química ambiental

Responsable de la edición:
Dra. en Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa
Profesora Titular y Coordinadora Global del PIQAyQA
Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental
Facultad de Química
México, D.F.
mcduran@servidor.unam.mx

Traducción del inglés por:
Ivette Mora Leyva
Maestra en Ciencias Químicas
Facultad de Química
Universidad de La Habana
ivettem_cu@yahoo.com

Revisor:
Xavier Domènech
Catedrático de Química Física
Departamento de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

Revisión de originales:
Personal académico del PIQAyQA.
Paseo de la Investigación Científica s/n
04510 México D.F.
Tels. (52) 55 5622-5300 al 04, Fax 03
piqayqa1989@yahoo.com.mx

Maquetación:
Reverte-Aguilar, S.L.
Via Augusta, 120 principal 3ª
Barcelona 08006
Telf/Fax: (34) 93 217 68 60
ra@reverte-aguilar.com

Diseño de la cubierta:
Series Nemo, Barcelona

REVERTÉ EDICIONES, S.A. DE C.V.
Río Panuco 141 Col. Cauhtémoc
C.P. 06500 México, D.F. - México
Tel: (52) 55.5533.5658
Fax: (52) 55.5514.6799
reverte@reverte.com.mx
www.reverte.com

y

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Primera edición: 2007

REVERTÉ EDICIONES (México)
ISBN: 968-6708-60-X (cartoné)
ISBN: 968-6708-67-7 (rústica)

EDITORIAL REVERTÉ (España)
ISBN: 84-291-7907-0 (cartoné)
ISBN: 84-291-7911-9 (rústica)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ISBN: 968-36-6707-4

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

D.R. © Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria, 04510 México D.F.

© REVERTÉ EDICIONES, S.A. DE C.V., 2007
Impreso en España - Printed in Spain

Depósito legal: B-44311-2006

Impreso por LIBERDÚPLEX, S. L. U

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

3.8 El metabolismo bacteriano 110
3.9 Las transformaciones microbianas del carbono 116
3.10 La biodegradación de la materia orgánica 119
3.11 Las transformaciones microbianas del nitrógeno 123
3.12 Las transformaciones microbianas del fósforo y el azufre 128
3.13 Las transformaciones microbianas de los halógenos y los compuestos organohalogenados 132
3.14 Las transformaciones microbianas de los metales y metaloides 134
Literatura citada 138
Referencias complementarias 139
Preguntas y problemas 141

Capítulo 4: Contaminación del agua / Water Pollution 145

4.1 Naturaleza y tipos de contaminantes del agua 145
4.2 Contaminantes elementales 146
4.3 Metales pesados 148
4.4 Metaloides 152
4.5 Metales y metaloides enlazados orgánicamente 154
4.6 Especies inorgánicas 157
4.7 Nutrientes de algas y eutrofización 159
4.8 Acidez, alcalinidad y salinidad 161
4.9 Oxígeno, oxidantes y reductores 162
4.10 Contaminantes orgánicos 164
4.11 Los plaguicidas en el agua 176
4.12 Bifenilos policlorados 190
4.13 Radionúclidos en el ambiente acuático 192
Literatura citada 198
Referencias complementarias 199
Preguntas y problemas 200

Capítulo 5: Tratamiento del agua / Water Treatment 205

5.1 Tratamiento y uso del agua 205
5.2 Tratamiento del agua municipal 205
5.3 Tratamiento de agua para uso industrial 207

Copyrighted material

5.4 Tratamiento de aguas residuales 208
5.5 Tratamiento de aguas residuales industriales 217
5.6 Eliminación de sólidos 218
5.7 Remoción de calcio y otros metales 221
5.8 Eliminación de los compuestos orgánicos disueltos 228
5.9 Remoción de compuestos inorgánicos disueltos 230
5.10 Lodos 237
5.11 Desinfección del agua 240
5.12 Procesos naturales de purificacion de aguas 244
5.13 Reutilización y reciclado del agua 246
Literatura citada 248
Referencias complementarias 248
Preguntas y problemas 250

Capítulo 6: Química ambiental de la geosfera / Environmental Chemistry of the Geosphere 253

6.1 Introducción 253
6.2 Naturaleza de los sólidos en la geosfera 255
6.3 Tectónica de placas, procesos internos, procesos superficiales 260
6.4 Los sedimentos 261
6.5 Las arcillas 263
6.6 Geoquímica 265
6.7 Las aguas subterráneas en la geosfera 268
6.8 Aspectos ambientales de la geosfera 271
6.9 Terremotos 273
6.10 Volcanes 276
6.11 Movimiento superficial de la tierra 278
6.12 Fenómenos asociados a corrientes, arroyos y ríos 282
6.13 Fenómenos en la interfase tierra/océano 284
6.14 Fenómenos en la interfase tierra/atmósfera 287
6.15 Efectos del hielo 288
6.16 Efectos de las actividades humanas 290
6.17 Contaminación del aire y la geosfera 292
6.18 Contaminación del agua y la geosfera 294
6.19 Evacuación y disposición de desechos y la geosfera 295

www.elsolucionario.org
Copyrighted material

Literatura citada 298
Referencias complementarias 298
Preguntas y problemas 300

Capítulo 7: El suelo y la producción de alimentos / Soil and Food Production 303

7.1 Suelo y agricultura 303
7.2 Naturaleza y composición del suelo 306
7.3 Reacciones ácido-base y de intercambio iónico en los suelos 316
7.4 Macronutrientes en el suelo 319
7.5 Nitrógeno, fósforo y potasio en el suelo 321
7.6 Micronutrientes en el suelo 326
7.7 Fertilizantes 328
7.8 Contaminantes de la producción de ganado 331
7.9 Plaguicidas y sus residuos en el suelo 331
7.10 Desechos y contaminantes en el suelo 334
7.11 Pérdida y degradación del suelo 338
7.12 Ingeniería genética y agricultura 341
7.13 Química verde y agricultura sustentable o sostenible 342
7.14 Agricultura y salud 346
Literatura citada 348
Referencias complementarias 349
Preguntas y problemas 351

Capítulo 8: Química ambiental de la atmósfera / Environmental Chemistry of the Atmosphere 353

8.1 La atmósfera y la química atmosférica 353
8.2 La importancia de la atmósfera 356
8.3 Características físicas de la atmósfera 356
8.4 Tranferencia de energía en la atmósfera 360
8.5 Tranferencia de masa atmosférica, meteorología y tiempo meteorológico 363
8.6 Inversiones térmicas y contaminación del aire 366

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

8.7 Clima global y microclima 367
8.8 Reacciones químicas y fotoquímicas en la atmósfera 369
8.9 Reacciones ácido-base en la atmósfera 378
8.10 Reacciones del oxígeno atmosférico 379
8.11 Reacciones del nitrógeno atmosférico 383
8.12 Agua atmosférica 384
8.13 Partículas en la atmósfera 385
8.14 Influencia de la antroposfera 391
8.15 Transporte y destino químico en la atmósfera 392
Literatura citada 394
Referencias complementarias 395
Preguntas y problemas 397

Capítulo 9: Contaminación del aire / Air Pollution 401

9.1 Contaminación y contaminantes del aire 401
9.2 Efectos de las partículas 402
9.3 El agua como materia particulada 404
9.4 Reacciones químicas atmosféricas que involucran partículas 405
9.5 Gases inorgánicos contaminantes 408
9.6 Monóxido de carbono en la atmósfera 408
9.7 Destino del CO atmosférico 409
9.8 Dióxido de azufre en la atmósfera 409
9.9 Efectos contaminantes del dióxido de azufre 412
9.10 Óxidos de nitrógeno en la atmósfera 414
9.11 Efectos dañinos de los óxidos de nitrógeno 417
9.12 Neblumo o *smog* fotoquímico 420
9.13 Reacciones de los compuestos orgánicos en la atmósfera formadoras de neblumo o *smog* 422
9.14 Formación del neblumo 425
9.15 Productos inorgánicos a partir del neblumo 436
9.16 Efectos del neblumo 438
9.17 Amenazas a la atmósfera global 441
9.18 Calentamiento global 445
9.19 LLuvia ácida 455
9.20 Destrucción de la capa de ozono 459

Copyrighted material

Literatura citada 463
Referencias complementarias 464
Preguntas y problemas 467

Capítulo 10: Química verde para prevenir la contaminación del aire y eliminar sus contaminantes / Green Chemistry to Prevent Air Pollution and Remove Air Pollutants **471**

10.1 Prevención de la contaminación del aire 471
10.2 Control de emisiones particuladas 473
10.3 Remoción de dióxido de azufre 477
10.4 Control de los óxidos de nitrógeno 481
10.5 Control de emisiones de monóxido de carbono 483
10.6 Control de hidrocarburos en los gases de escape 483
Literatura citada 487
Referencias complementarias 488
Preguntas y problemas 488

Capítulo 11: Química ambiental de la biosfera y química toxicológica / Environmental Chemistry of the Biosphere and Toxicological Chemistry **491**

11.1 La biosfera y la química ambiental 491
11.2 Células: Unidades básicas de la vida 492
11.3 Metabolismo y control en los organismos 495
11.4 La reproducción y los rasgos hereditarios 499
11.5 Estabilidad y equilibrio de la biosfera 500
11.6 El ADN y el genoma humano 502
11.7 Introducción a la toxicología y la química toxicológica 506
11.8 Relaciones dosis-respuesta 508
11.9 Toxicidades relativas 509
11.10 Reversibilidad y sensibilidad 511
11.11 Sustancias xenobióticas y endógenas 512
11.12 Química toxicológica 513
11.13 Fase cinética y fase dinámica 515
11.14 Teratogénesis, mutagénesis, carcinogénesis y efectos en los sistemas inmunológico y reproductor 519

Copyrighted material

11.15 Perfiles toxicológicos 527
11.16 Elementos tóxicos y formas elementales 528
11.17 Compuestos inorgánicos tóxicos 530
11.18 Compuestos organometálicos tóxicos 532
11.19 Química toxicológica de compuestos orgánicos 533
Literatura citada 546
Referencias complementarias 547
Preguntas y problemas 549

Capítulo 12: Química ambiental de la antroposfera: ecología industrial / Environmental Chemistry of the Anthroposphere: Industrial Ecology **551**

12.1 Introducción e historia 551
12.2 Ecosistemas industriales 553
12.3 Los cinco componentes principales de un ecosistema industrial 556
12.4 Metabolismo industrial 560
12.5 Niveles de utilización de los materiales 563
12.6 Vínculos con otras esferas ambientales 565
12.7 Impactos ambientales en la ecología industrial 568
12.8 Tres atributos clave: energía, materiales y diversidad 570
12.9 Ciclos de vida: expandiendo y cerrando el ciclo de los materiales 577
12.10 Análisis del ciclo de vida 580
12.11 Productos consumibles, reciclables y de servicio (durables) 582
12.12 Diseño para el medio ambiente 585
12.13 Perspectiva general de un ecosistema industrial integrado 588
12.14 El ejemplo de Kalundborg en Dinamarca 590
12.15 Seguridad inherente 592
12.16 Factores sociales y ética ambiental 593
12.17 Doce principios de ingeniería verde 595
12.18 Polímeros verdes 599
Literatura citada 600
Referencias complementarias 601
Preguntas y problemas 603

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Capítulo 13: Química verde y ecología industrial para la prevención y el tratamiento de los residuos / Green Chemistry and Industrial Ecology for Preventing and Treating Wastes **605**

13.1 Introducción 605
13.2 Reducción y minimización de residuos 606
13.3 Reciclaje 609
13.4 Métodos físicos de tratamiento de residuos 614
13.5 Tratamiento químico: Una perspectiva global 619
13.6 El tratamiento verde de residuos por fotólisis y sonólisis 627
13.7 Métodos de tratamiento térmico 629
13.8 Biodegradación de residuos 634
13.9 Fitorremediación 637
13.10 Tratamientos en el suelo y con composta 638
13.11 Preparación de los residuos para disposición 639
13.12 Disposición final de residuos 644
13.13 Lixiviados y emisiones de gases 646
13.14 Tratamiento *in situ* 648
Literatura citada 651
Referencias complementarias 653
Preguntas y problemas 655

Capítulo 14: Análisis químico ambiental / Environmental Chemical Analysis **659**

14.1 Introducción al análisis químico ambiental 659
14.2 Análisis de muestras de agua 660
14.3 Métodos clásicos de análisis del agua 663
14.4 Métodos instrumentales de análisis del agua 664
14.5 Análisis de residuos peligrosos en fase sólida o semisólida 673
14.6 Procedimiento de lixiviación para la caracterización de la toxicidad 679
14.7 Evaluación atmosférica o "monitoreo" atmosférico 681
14.8 Análisis de materiales biológicos y xenobióticos 692
Literatura citada 702
Referencias complementarias 703
Preguntas y problemas 705

Índice alfabético **709**

Copyrighted material

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Las cinco esferas del ambiente. La materia y la energía se mueven constantemente entre estas esferas, añadiendo complejidad a la química ambiental 4

Figura 1.2 Ilustración de la definición de química ambiental con un contaminante ambiental típico 6

Figura 1.3 El ciclo del carbono. El carbono mineral se mantiene en un depósito de calcita, $CaCO_3$, del que puede lixiviarse a una disolución mineral en forma de ión bicarbonato disuelto, HCO_3^-, que se forma cuando el $CO_{2(acuoso)}$ disuelto reacciona con el $CaCO_3$. En la atmósfera el carbono está presente como dióxido de carbono, CO_2. El dióxido de carbono atmosférico es fijado como materia orgánica (representada por la fórmula general $\{CH_2O\}$) por la fotosíntesis y el carbono orgánico se libera como CO_2 por la descomposición microbiana de la materia orgánica 13

Figura 1.4 El ciclo del nitrógeno 15

Figura 1.5 Intercambio de oxígeno entre la atmósfera, la geosfera, la hidrosfera y la biosfera 16

Figura 1.6 El ciclo del fósforo 17

Figura 1.7 El ciclo del azufre 18

Figura 1.8 Intercambio de contaminantes liberados por la antroposfera entre varios segmentos de las otras esferas ambientales mostrando las vías involucradas en el transporte y destino químico 21

Figura 1.9 Los tres compartimientos ambientales principales considerados en el transporte y destino ambiental 22

Figura 1.10 Ilustración de la relación de balance de masa para un contaminante con respecto a un compartimiento específico del medio ambiente 24

Figura 2.1 La molécula de agua (izquierda) es eléctricamente polar y tiene 2 pares de electrones de valencia en los enlaces H-O y 2 pares no compartidos, los cuales se muestran cuando se gira la molécula (centro). Los pares de electrones no compartidos pueden formar enlaces o puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua (derecha) 32

Copyrighted material

Figura 2.2 El ciclo hidrológico, cantidades de agua en miles de millones de litros por día 35
Figura 2.3 La estratificación de un lago afecta sus características físicas que, a su vez, influyen en los fenómenos químicos que ocurren en el reservorio de agua. La fórmula $\{CH_2O\}$ es una expresión genérica que representa la biomasa degradable 36
Figura 2.4 Diagrama de distribución de especies para el sistema CO_2-HCO_3^--CO_3^{2-} en el agua45
Figura 2.5 Equilibrio dióxido de carbono - carbonato de calcio 52
Figura 2.6 Quelato de un ión metálico divalente con nitrilotriacetato en una configuración tetraédrica. También pueden existir otras configuraciones 54
Figura 2.7 Representación de las fracciones de especies α_x como función del pH para las especies de NTA en agua 58
Figura 2.8 Enlace de un ión metálico, M^{2+}, por sustancias húmicas (a) por quelación entre carboxilos e hidroxilos fenólicos, (b) por quelación entre dos grupos carboxilos y (c) por formación de complejos con un grupo carboxilo 63
Figura 2.9 Celda electroquímica en que la reacción $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$ puede realizarse en dos semi-celdas unidas por un puente salino 65
Figura 2.10 Celda electroquímica en la que puede medirse la tendencia para la reacción $Cu^{2+} + Pb \rightarrow Cu + Pb^{2+}$. En esta configuración, el voltímetro representado por "E" tiene una resistencia muy alta y la corriente no puede fluir 67
Figura 2.11 Diagrama simplificado de pE-pH para el hierro en el agua. La concentración máxima de hierro soluble es 1.00×10^{-5} M 73
Figura 2.12 Interacciones entre el agua y otras fases en los procesos químicos medioambientales más importantes 74
Figura 2.13 Representación de las partículas coloidales hidrófobas cargadas negativamente rodeadas en la solución por contraiones cargados positivamente, formando una doble capa eléctrica (Las partículas coloidales suspendidas en el agua pueden tener carga negativa o positiva) 79
Figura 2.14 Representación de partículas de micelas coloidales de jabón 80
Figura 2.15 Polielectrolitos sintéticos y polímeros neutros usados como floculantes 83
Figura 2.16 Transferencia de contaminantes en los sedimentos hacia organismos, donde pueden tener un efecto actuando en un receptor bioquímico 92

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Figura 2.17 Mezcla causada por el viento en un lago no estratificado poco profundo (izquierda) y en un lago estratificado (derecha). En el primer caso en el que la corriente de retorno se ponga en contacto con el sedimento, éste puede agitarse permitiendo la descarga de sustancias al agua 93

Figura 2.18 Registro típico de la deposición de plomo en el sedimento, que refleja el aumento notable del plomo proveniente de la gasolina y su descenso después de la prohibición del consumo de gasolina con plomo 95

Figura 3.1 Efectos de los microorganismos en la naturaleza en la química del agua 100

Figura 3.2 Célula bacteriana procariótica genérica, mostrando sus rasgos principales 108

Figura 3.3 Curva de población para un cultivo bacteriano 110

Figura 3.4 Metabolismo bacteriano y producción de energía 111

Figura 3.5 Efecto del aumento de la concentración de sustrato en la actividad enzimática. El metabolismo bacteriano resulta paralelo a este gráfico 112

Figura 3.6 Actividad enzimática en función de la temperatura. El gráfico de desarrollo bacteriano vs. la temperatura tiene la misma forma 113

Figura 3.7 Actividad enzimática y desarrollo bacteriano como función del pH 114

Figura 3.9 Ciclo del nitrógeno 123

Figura 3.8 Reacciones metabólicas de desalquilación para la eliminación de CH_3 de los átomos de N, O y S en los compuestos orgánicos 123

Figura 3.10 Boceto de una célula de Gallionella que muestra la secreción del óxido de hierro(III) 135

Figura 3.11 Tubérculo en el que ocurre la corrosión bacteriana del hierro a través de la acción de Gallionella 138

Figura 4.1 Ejemplos de compuestos orgánicos del estaño 156

Figura 4.2 Representación general del desarrollo de un organismo acuático como función del pH 161

Figura 4.3 Curva de agotamiento de oxígeno que es el resultado de la adición puntual de material contaminante oxidable a un arroyo 163

Figura 4.4 Sedimentación de sólidos a partir de la descarga de efluentes de aguas residuales en el fondo del océano 166

Figura 4.5 Productos farmacéuticos y metabolitos de importancia como contaminantes del agua 171

Figura 4.6 Insecticidas botánicos comunes y análogos sintéticos de las piretrinas 178

Copyrighted material

Figura 4.7	Insecticidas organoclorados comunes	179
Figura 4.8	Ejemplos de insecticidas de fosfotionato y fosfoditionato ("metil-azinfos")	180
Figura 4.9	Ácido carbámico y tres carbamatos insecticidas	182
Figura 4.10	Tres ejemplos de fungicidas ampliamente usados que pueden ser de interés como contaminantes potenciales del agua	183
Figura 4.11	Los dos principales herbicidas bipiridílicos (forma catiónica)	184
Figura 4.13	Herbicidas clorofenóxicos	185
Figura 4.12	Herbicidas triazínicos. Estos compuestos normalmente se encuentran como contaminantes del agua en áreas agrícolas donde son ampliamente usados	185
Figura 4.14	Herbicidas misceláneos, algunos de los cuales se encuentran normalmente como contaminantes del agua	187
Figura 4.15	Dibenzo-p-dioxina y 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), a menudo llamadas simplemente "dioxinas". En la estructura de la dibenzo-p-dioxina, cada número se refiere a un átomo de carbono al cual está unido un átomo de H y los nombres de los derivados se basan en los átomos de carbono en los que se han sustituido los átomos de H por otro grupo, como puede verse por la estructura y el nombre de la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina	188
Figura 4.16	Fórmula general de los bifenilos policlorados (izquierda) donde X puede ir de 1 a 10 y un congénere específico del 5-cloro (derecha)	190
Figura 4.17	Procesos enzimáticos involucrados en el ataque inicial de bacterias aerobias a los BPC mono y dicloro sustituidos	192
Figura 4.18	Un núcleo pesado, como el de 235U, puede absorber un neutrón y dividirse (sufrir fisión), produciendo núcleos radiactivos más ligeros. Un núcleo estable puede absorber un neutrón para producir un núcleo radiactivo	193
Figura 5.1	Esquema de una planta municipal de tratamiento de agua potable	206
Figura 5.2	Filtro percolador para el tratamiento secundario de efluentes residuales	210
Figura 5.3	Proceso de lodos activados	211
Figura 5.4	Vías para la eliminación de la DBO en el tratamiento biológico de aguas residuales	212
Figura 5.5	Componentes principales de una instalación de tratamiento físico-químico completo para aguas residuales municipales	216

Copyrighted material

Figura 5.6 Intercambiador catiónico fuertemente ácido. Se muestra el intercambio del sodio por el calcio en el agua 224
Figura 5.7 Intercambiador aniónico fuertemente básico. Se muestra el intercambio del cloruro por el ión hidroxilo 224
Figura 5.8 Aparato de electrodiálisis para la remoción o eliminación de material iónico del agua 232
Figura 5.9 Eliminación de solutos del agua por ósmosis inversa 233
Figura 5.10 Diagrama esquemático de un sistema típico de tratamiento de agua con ozono 243
Figura 6.1 El ciclo de las rocas 259
Figura 6.2 Ilustración del ciclo tectónico en el que el magma ascendente a lo largo de un límite donde dos placas divergen crea nueva litosfera en el fondo del océano y la roca que se hunde en una zona de subducción se funde para formar magma 260
Figura 6.3 Representación de la estructura de la caolinita, una arcilla de dos capas 264
Figura 6.4 Algunos aspectos principales de la distribución del agua en el subsuelo 268
Figura 6.5 El manto freático y la influencia de los aspectos superficiales sobre él 269
Figura 6.6 Los volcanes se presentan en muchas apariencias y formas. Un volcán clásicamente formado es un cono de escoria formado por la eyección de roca y lava, llamados materiales piroclásticos, que se emiten desde el volcán para formar un cono relativamente uniforme 277
Figura 6.7 Un deslizamiento ocurre cuando la tierra se mueve a lo largo de un plano de deslizamiento. Típicamente, un deslizamiento de tierra consiste en un desprendimiento superior y un flujo más bajo. El último sirve para estabilizar el deslizamiento y cuando es perturbado, como cuando se hacen cortes a través de él para construir un camino, la tierra puede deslizarse más lejos 279
Figura 6.8 Influencia del escurrimiento en las inundaciones 284
Figura 6.9 Sección transversal de la interfase océano/tierra a lo largo de una playa 285
Figura 6.10 Forma y migración de una duna, determinados por la dirección prevaleciente del viento 288
Figura 6.11 Perfiles topográficos, como cadenas montañosas confinantes, pueden actuar en conjunto con las inversiones de temperatura para aumentar los efectos de la contaminación atmosférica 293
Figura 6.12 Estructura de un vertedero controlado 295

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Figura 7.1 Estructura fina del suelo, mostrando las fases sólida, de agua y de aire 307
Figura 7.2 Perfil del suelo que muestra los horizontes del mismo 308
Figura 7.3 Las plantas transportan agua desde el suelo a la atmósfera por transpiración. Los nutrientes son también transportados desde el suelo a las extremidades de la planta por este proceso. Las plantas eliminan el CO_2 de la atmósfera y agregan O_2 por fotosíntesis. El proceso inverso ocurre durante la respiración de la planta en la noche 309

Figura 7.4 Sumideros y rutas del nitrógeno en el suelo 322
Figura 7.5 Una planta de soya (leguminosa) mostrando los nódulos de la raíz donde se fija el nitrógeno 324
Figura 7.6 Fumigantes del suelo que se usan normalmente o están propuestos para su uso 333
Figura 7.7 Modelo de erosión del suelo en la parte continental de los Estados Unidos de América en 1977. Las áreas oscuras indican las localidades donde está ocurriendo la mayor erosión 339
Figura 7.8 Agrastatin A, uno de los más de 30 lipopéptidos contenidos en el fungicida Serenade. Las abreviaturas de tres letras en la estructura del anillo representan los residuos de aminoácido en la cadena del péptido 345
Figura 8.1 Variación de la presión (línea sólida) y la temperatura (línea discontinua) con la altitud 357
Figura 8.2 Principales regiones de la atmósfera (no está a escala) 359
Figura 8.3 El flujo solar a la entrada a la atmósfera terrestre es de 1.34×10^3 W/m^2 361
Figura 8.4 Balance de radiación de la Tierra considerando el flujo de energía solar de 1340 W/m^2 363
Figura 8.5 Ilustración de contaminantes atrapados en una situación de inversión de temperatura o inversión térmica 366
Figura 8.6 Representación de los principales procesos químicos atmosféricos 369
Figura 8.7 Intercambio de oxígeno entre la atmósfera, la geosfera, la hidrosfera y la biosfera 380
Figura 8.8 Algunos de los componentes de la materia inorgánica particulada y sus orígenes 388
Figura 8.9 Algunos aspectos de las reacciones sobre partículas y sus efectos en la atmósfera 391
Figura 8.10 Ilustración del transporte y destino químico localizado y de contaminantes del aire desde una fuente puntual (chimenea) 393

Copyrighted material

Figura 9.1 Los compuestos orgánicos semivolátiles en la atmósfera pueden repartirse entre el aire y las partículas, las cuales a su vez pueden depositarse junto con los compuestos orgánicos en la vegetación, el agua, la tierra y otras estructuras en la antroposfera 404

Figura 9.2 Las partículas brindan un lugar (sitio activo) para muchos procesos químicos atmosféricos importantes 406

Figura 9.3 Principales reacciones entre NO, NO_2, y HNO_3 en la atmósfera. ROO• representa un radical orgánico peroxilo, como el radical metilperoxil, CH_3OO• 416

Figura 9.4 Fuentes potenciales de hidrocarburos contaminantes de un automóvil sin dispositivos de control de contaminación 421

Figura 9.5 Terpenos de los árboles. Terpenos como éstos son importantes contribuyentes a los hidrocarburos involucrados en la formación del neblumo o smog fotoquímico 422

Figura 9.6 Gráfico generalizado de las concentraciones atmosféricas de especies involucradas en la formación del neblumo o smog en función de la hora del día 427

Figura 9.7 Esquema generalizado de la formación del neblumo o smog fotoquímico 428

Figura 9.8 Representación de una micrografía electrónica de partículas de aerosol de neblumo recolectadas por medio de un "haz impactador inercial", donde se muestran los núcleos opacos en los centros de las gotas impactadas 439

Figura 9.9 Representación del daño por ozono a una hoja de limón. A color, las manchas aparecen como un punteado clorótico amarillo en la superficie verde superior, causado por la exposición al ozono 440

Figura 9.10 Distribución geográfica del daño a las plantas por el neblumo en California, EEUUA 441

Figura 9.11 Tendencias de la temperatura global. Los primeros valores son menos veraces, debido a la falta de medios para medir la temperatura de manera más confiable. Los valores más recientes son muy exactos, debido al uso de tecnologías satelitales para medir la temperatura 445

Figura 9.12 Aumento en los niveles de CO_2 atmosférico en los años recientes. El inserto ilustra las variaciones estacionales en el hemisferio norte 447

Figura 9.13 Emisiones per cápita de dióxido de carbono. Puede esperarse que la rápida industrialización de los países con poblaciones elevadas, particularmente China e India, agreguen en el futuro cantidades mucho mayores de dióxido de carbono a la atmósfera 448

www.elsolucionario.org

Copyrighted material

Figura 9.14 Isolíneas de pH que ilustran un modelo precipitación-pH hipotético en los Estados Unidos de América (continental). Los valores reales encontrados pueden variar con la época del año y las condiciones climáticas 457
Figura 10.1 Recolección de emisiones de partículas por medio de una "casa de bolsas" o filtro de bolsas 474
Figura 10.2 Lavador tipo Venturi 475
Figura 10.3 Diagrama esquemático de un precipitador electrostático 476
Figura 10.4 Pasos de un ciclo completo de un motor de combustión interna de 4 tiempos. El combustible se mezcla con aire tomado o es inyectado separadamente en cada cilindro 484
Figura 10.5 Efectos de la relación aire/combustible en emisiones contaminantes de un motor de combustión interna con pistones 486
Figura 11.1 Representaciones de células procariotas (izquierda), células animales eucariotas (centro) y células eucariotas de las plantas (derecha). Las células eucariotas son muy complejas y no se muestran todos los varios tipos de "organelos" 493
Figura 11.2 Acción de la enzima. La enzima reconoce el sustrato en que actúa debido a las formas complementarias de la enzima y el sustrato. Las flechas dobles indican que los procesos son reversibles 496
Figura 11.3 Una molécula simple que actúa como hormona de una planta para promover los procesos de maduración (etileno) y una hormona animal común, testosterona, la hormona del sexo masculino 499
Figura 11.4 Representación de la estructura de doble hélice del ADN. Los enlaces o puentes de hidrógeno entre las bases complementarias en las dos cadenas se muestra con líneas discontinuas. Las letras significan adenina, A, citosina, C, guanina, G y timina, T 503
Figura 11.5 Representación de dos nucleótidos en dos cadenas adyacentes de ADN, que muestra el enlace de hidrógeno que une a las bases timina y adenina. Estas dos bases unidas por los enlaces de hidrógeno constituyen un par básico 504
Figura 11.6 Sitios principales de exposición, metabolismo y almacenamiento, vías de distribución y eliminación de las sustancias tóxicas en el cuerpo 507
Figura 11.7 Ilustración de una curva dosis-respuesta en la que la respuesta es la muerte del organismo. En el eje Y se representa el porcentaje acumulativo de muertes de organismos 509
Figura 11.8 Efectos de y respuestas a sustancias tóxicas 511
Figura 11.9 Efecto biológico de una sustancia endógena en un organismo que muestra el nivel óptimo, deficiencia y exceso 512

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Figura 11.10	La toxicología es la ciencia de los venenos. La química toxicológica relaciona la toxicología con la naturaleza química de los compuestos tóxicos	513
Figura 11.11	Ilustración de las reacciones de Fase I	514
Figura 11.13	Conjugado glucurónido formado de un xenobiótico, HX-R	515
Figura 11.12	Ilustración de las reacciones de Fase II	515
Figura 11.14	Procesos que involucran compuestos tóxicos o protóxicos en la fase cinética	516
Figura 11.15	La fase dinámica de acción del compuesto tóxico	517
Figura 11.16	Alquilación de guanina en el ADN	520
Figura 11.17	Ejemplos de agentes alquilantes simples capaces de causar mutaciones	521
Figura 11.18	Perfil del proceso por el que un carcinógeno o procarcinógeno puede causar cáncer	523
Figura 11.19	Ejemplos de los tipos principales de carcinógenos naturales y sintéticos, algunos de los cuales requieren bioactivación y otros que actúan directamente	524
Figura 11.20	Formas alquiladas (metiladas) de la base nitrogenada guanina	525
Figura 11.21	La conversión de benceno a fenol en el cuerpo	535
Figura 11.23	Benzo[a]pireno y su producto metabólico carcinogénico	536
Figura 11.22	Benzo[a]pireno y su producto metabólico carcinogénico	536
Figura 11.24	Los alcoholes, como los que se muestran, son compuestos oxigenados, en los cuales el grupo funcional hidroxilo está unido a un esqueleto de hidrocarburo alquílico o vinílico	537
Figura 11.25	Algunos compuestos orgánicos nitrogenados importantes toxicológicamente	541
Figura 11.26	Algunos organofosfatos	546
Figura 12.1	Componentes principales requeridos por un sistema industrial. Cuando estos componentes existen simbióticamente, utilizando los materiales de desecho de una parte como material de alimentación de otra, constituyen un ecosistema industrial en funcionamiento	554
Figura 12.2	Los constituyentes principales o "ejes" de un ecosistema industrial	557
Figura 12.4	Ilustración de un sistema industrial donde se limitan, en cierto grado, la utilización de materias primas y la producción de desechos	564
Figura 12.3	Un sistema industrial sin límites, tanto en las materias primas consumidas como en los desechos producidos	564

Copyrighted material

Figura 12.5 Ecosistema industrial idealizado, en que no se requiere ningún material de entrada más allá de aquéllos que se necesitaron para empezar la actividad en el sistema. Los requerimientos de energía son relativamente altos y el flujo de materiales dentro del sistema es alto y continuo 565

Figura 12.6 El camino unidireccional de utilización convencional de recursos para hacer bienes manufacturados, seguido por la disposición de los materiales y bienes, al final, consume grandes cantidades de materiales y genera grandes cantidades de desechos (arriba). En un ecosistema industrial ideal (debajo), se cierra el ciclo y los productos gastados se reciclan a la fase de producción 578

Figura 12.7 Cadena de flujo de materiales o pirámide de energía/materiales. Se gastan menos energía y menos materiales cuando el reciclaje se hace cerca del extremo de la cadena de flujo, reteniendo así la utilidad incorporada 580

Figura 12.8 Esquema del flujo de materiales a través de un ecosistema industrial completo 589

Figura 12.9 Esquema del ecosistema industrial en Kalundborg, Dinamarca 590

Figura 12.10 Reactor de trabajo por lotes (izquierda) y reactor de flujo continuo (derecha) para la síntesis química. Debe notarse el volumen mucho más pequeño (típicamente por un factor de 1/100) de la mezcla de reacción y del producto en el reactor de flujo continuo 594

Figura 13.1 Orden de efectividad de las opciones para el manejo del tratamiento de residuos. Los círculos oscuros indican el grado de efectividad desde el más deseable (1) hasta el menos deseable (4) 607

Figura 13.2 Proceso químico de fabricación desde el punto de vista de la minimización de residuos y descargas 608

Figura 13.3 Etapas principales en la reelaboración del aceite usado 611

Figura 13.4 Proceso global para el reciclaje de disolventes 612

Figura 13.5 Fases principales del tratamiento de residuos 615

Figura 13.6 Esbozo de los procesos de extracción/lixiviación, con los términos importantes subrayados 618

Figura 13.7 Electrólisis de una disolución de cobre 625

Figura 13.8 Principales componentes de un sistema de incineración de residuos peligrosos 631

Figura 14.1 Analizador de COT que emplea la oxidación de la muestra promovida por radiación UV 669

Figura 14.2 Efecto de la duración del muestreo en los valores observados de los niveles de contaminantes del aire 682

Figura 14.3 Diagrama de bloques de un sistema automatizado para la determinación de dióxido de azufre por el método de la para-rosanilina 685

Copyrighted material

Figura 14.4 Detector de quimiluminiscencia para NO_x 686
Figura 14.5 Espectrómetro infrarrojo no dispersivo para la determinación de monóxido de carbono en la atmósfera 688
Figura 14.6 Muestreador Hi-Vol para la captación de materia particulada de la atmósfera para su análisis 689
Figura 14.7 Sistema para la medición remota de contaminantes del aire usando un transmisor-receptor de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) 692
Figura 14.8 Conjugado de glutatión de una especie xenobiótica (HX-R) seguido por la formación de conjugados intermedios de glutatión y cisteína (que puede excretarse en la bilis) y la acetilación para formar el conjugado de ácido mercaptúrico que se excreta fácilmente 700

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Constantes de la ley de Henry para algunos gases en agua a 25°C

Tabla 2.2 Fracciones de las especies de NTA a valores seleccionados de pH

Tabla 2.3 Compuestos inorgánicos de metales traza que pueden ser estables bajo condiciones oxidantes o reductoras

Tabla 3.1 Principales reacciones de oxidación y reducción mediadas por microorganismos (Stumm y Morgan, 1970)

Tabla 3.2 Grupos funcionales que sufren reducción microbiana

Tabla 4.1 Tipos generales de contaminantes del agua

Tabla 4.2 Elementos traza importantes en las aguas naturales

Tabla 4.3 Nutrientes esenciales de las plantas. Fuentes y funciones

Tabla 4.4 Algunos de los constituyentes primarios de las aguas residuales procedentes del alcantarillado de una ciudad

Tabla 4.5 Radionúclidos en el agua

Tabla 5.1 Principales procesos de membrana usados para el tratamiento de agua

Tabla 5.2 Precipitantes químicos para el fosfato y sus productos

Tabla 5.3 Procesos comunes para la eliminación de nitrógeno del agua residual (Sebastian, 1997)

Tabla 6.1 Principales grupos de minerales en la corteza terrestre

Tabla 7.1 Principales clases de compuestos orgánicos en el suelo

Tabla 8.1 Gases traza atmosféricos en aire seco, cerca del nivel del suelo

Tabla 8.2 Términos importantes que describen a las partículas atmosféricas

Tabla 10.1 Principales sistemas de purificación de gases de chimenea

Tabla 11.1 Escala de toxicidad con sustancias tipo (Manahan, 2001)

Tabla 11.2 Materiales listados por la Agencia del Servicio de Salud Pública para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos de América (*U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

Copyrighted material

Tabla 12.1 Características metabólicas de ecosistemas naturales y sistemas industriales
Tabla 13.1 Reacciones de oxidación/reducción usadas en el tratamiento de residuos
Tabla 13.2 Productos químicos inorgánicos que pueden tratarse por hidrólisis
Tabla 14.1 Conservantes y métodos de conservación usados para las muestras de agua
Tabla 14.2 Métodos espectrofotométricos para el análisis del agua
Tabla 14.3 Métodos de la EPA basados en la cromatografía para los compuestos orgánicos en el agua
Tabla 14.4 Parámetros químicos comúnmente determinados en el agua
Tabla 14.5 Técnicas de limpieza de muestras y sus aplicaciones
Tabla 14.6 Contaminantes que se determinan en el Procedimiento de LCT
Tabla 14.7 Principales técnicas usadas para el análisis de contaminantes del aire
Tabla 14.8 Productos de reacción de fase 1 de xenobióticos específicos

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Copyrighted material

Glosario

Palabras usadas en España y Latinoamérica, neologismos y tecnicismos

ABS, SAB

Sulfonato de alquilbenceno, SAB (ABS, por sus siglas en inglés, *alkyl benzene sulfonate*)

Absorber

Del lat. *absorptĭo,* Dicho de una sustancia sólida: Ejercer atracción sobre un fluido con el que está en contacto, de modo que las moléculas de este penetren en aquella. Dicho de un tejido orgánico o de una célula: Recibir o aspirar materias externas a ellos, ya disueltas, ya aeriformes

Absorción, adsorción, desorción, sorción

Del latín *absorptĭo, -ōnis, ad y sorbēre*, sorber, atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo. Si el fenómeno es físico se le denomina adsorción, si es químico absorción y si el cuerpo que se retiene se va a un cuerpo más ligero se le denomina desorción o agotamiento

Aceptador, *aceptor*

Del latín *aceptator,* que acepta, término usado por los químicos para definir a la entidad que acepta

Acre

Del inglés *acre*; cf. latín *ager,* campo. Medida inglesa de superficie equivalente a 40 áreas y 47 centiáreas

Acuífero, ra

Del latín *aqua*, agua, y *'fero*. Dicho de un conducto, de un vaso, etc.: Que en ciertos organismos llevan sustancias líquidas, singularmente agua

Adsorber

Del latín *ad,* y *sorbēre,* sorber. *Fís.* Atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Advección

Acción y efecto de llevar o arrastrar algo. *Meteor.* Penetración de una masa de aire frío o cálido en un territorio

Aeración, aireación

Aeración. Del latín *aer,* aire. Paso de aire a través de un cuerpo. Aireación. Acción y efecto de airear o airearse

Aledaño, a

Confín, término, límite, lindante, contiguo

Alimentario, ria

Del latín *alimentarĭus.* Perteneciente o relativo a la alimentación. *Industria alimentaria.* Propio de la alimentación

Alimenticio, cia

Que alimenta o tiene la propiedad de alimentar. Perteneciente o relativo a los alimentos o a la alimentación

Aliviadero

De *aliviar.* Vertedero de aguas sobrantes embalsadas o canalizadas

Anticonceptivo, contraceptivo

Dicho de un medio, de una práctica o de un agente: Que evita la preñez

Antropogénico, a

Del gr. ἀνθρωπος, hombre. Generado por el hombre o por las actividades humanas

Antroposfera

Del griego ἀνθρωπος, hombre, desde el punto de vista de la química ambiental, parte del planeta Tierra que involucra a todas las actividades y los satisfactores que los humanos fabrican y hacen

(aq)

De *aqua,* en latín, agua. Abreviatura usada en las reacciones químicas para designar a aquellas moléculas que se encuentran en fase acuosa

ASL, LAS

Alquilsulfonato lineal, ASL o LAS, por sus siglas en inglés (*linear alkyl sulfonate*)

Astenosfera

La esfera de la tierra que soporta las placas tectónicas. Del gr. ἀσθένεια, debilidad. Falta o decaimiento de fuerzas que, aplicado a la geología denota

Copyrighted material

a las placas rígidas que descansan en una capa relativamente débil y parcialmente fundida, que es parte del manto superior de la tierra

Asumir

Del latín *assumĕre*. Verbo transitivo: Atraer a sí, tomar para sí, hacerse cargo, responsabilizarse de algo, aceptarlo, adquirir, tomar una forma mayor

Caolinita

Mineral cuya composición química suele parecerse a esto: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$

Carbonoso, sa

Que tiene carbón

Cancerígeno

Que puede provocar cáncer

Carcinógeno

Dicho de una sustancia o agente: Que produce cáncer

Caucho, hule

Del náhuatl *ulli*, goma de árbol. Caucho o goma elástica

Circulante

Que circula, dicho de un razonamiento o de una definición: Que relaciona dos elementos que se explican recíprocamente

Clarificación

Del latín *clarificatio*, acción de clarificar (del latín *clarificare*, hacer claro), aclarar alguna cosa

Cobayo

De *cobaya*, quizá del tupí *sabúia* (el tupí es el idioma de los indios que, formando una nación numerosa, dominaban en la costa del Brasil al llegar allí los portugueses), conejillo de Indias (en inglés *guinea pig*), mamífero del orden de los Roedores, parecido al conejo, pero más pequeño, con orejas cortas, cola casi nula, tres dedos en las patas posteriores y cuatro en las anteriores. Se usa mucho en experimentos de medicina y bacteriología. Animal o persona sometido a observación o experimentación

Colmatado

Entarquinado, relleno y saneamiento de un terreno pantanoso o una laguna por la sedimentación de légamo o cieno o tarquín arrastrado por una corriente de agua

Complejo

Conjunto o unión de dos o más cosas

Copyrighted material

Complementar, complemento

Del lat. *complementum*. Dar complemento a algo, añadir palabras como complementos de otras, cosa, cualidad o circunstancia que se añade a otra para hacerla íntegra o perfecta

Composta

Palabra que no existe en el diccionario de la RAE pero que proviene del latín *compositum*, compuesto o mezcla, se usa para designar las mezclas de residuos biodegradables que reducen su volumen y mejoran las características de los compuestos originalmente mezclados, especialmente en su uso como fertilizadores o "mejoradores" de suelos. Recientemente se aceptó la palabra *compost* en el diccionario pero, no solamente es difícil de pronunciar, sino que no parece respetar el origen latino de la palabra. En este libro se usará la palabra "composta"

Coronta

Voz quechua (*'korónta* o *qurunta*) que designa a la mazorca de maíz ya desgranada, olote, del náhuatl *olotl*, corazón. En *Am. Cen.* y *Méx.* zuro, corazón o raspa de la mazorca del maíz después de desgranada, corazón de la mazorca de maíz

Crotón

Del griego *croton*, un insecto (ya que las semillas se parecen a un insecto). Planta euforbiácea que se explota para obtener corteza (*C. eleuteria*) o aceite (*C. tiglium*)

Defoliante

De *defoliar*, que provoca la caída artificial de las hojas de las plantas

Delicuescencia, delicuescente

Del latín *deliquescens, deliquescentis*, propiedad de ciertos compuestos de absorber vapor de agua del aire y disolverse en él. El equilibrio se alcanza cuando la presión de vapor de la disolución es igual a la presión de vapor del agua en el aire. Sustancias delicuescentes son aquéllas que tienen esta propiedad

Deposición, deponer

Bajar o quitar algo del lugar en que está, poner o depositar

Descendente

Del ant. part. Act. de *descender*. Que desciende

Descendiente

Hijo, nieto o cualquier persona que desciende de otra. Bajada, falda o vertiente

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Desintoxicar

Combatir la intoxicación o sus efectos

Desintoxicación

Acción y efecto de desintoxicar combatiendo la intoxicación o sus efectos

Desorber

Del lat. *des,* y *sorbēre,* sorber. *Fís.* Separar de la superficie de un cuerpo moléculas o iones con otro cuerpo (en inglés a la operación unitaria de desorción o agotamiento se le conoce como "stripping")

Devenir

Del fr. *devenir.* Sobrevenir, suceder, acaecer. Llegar a ser

Disponer, disposición

Colocar las cosas en orden y situación conveniente

Ebullidor

Palabra que no existe en el diccionario de la Real Academia Española. La correcta es hervidor, caja de hierro o acero laminado o palastro cerrada, por cuyo interior pasa el agua, y que recibe directamente la acción del fuego, especialmente en los termosifones y otros aparatos análogos

EEUU, EEUUA

Abreviatura del nombre del país Estados Unidos de América. La Academia de la Lengua correspondiente prefiere la primera forma, aunque como el nombre oficial de México es Estados Unidos Mexicanos, EEUUMM, se prefiere usar la segunda forma para evitar confusiones

Empaque

Material usado en dispositivos y equipos de la industria química y de proceso que permite incrementar la rapidez de transferencia (masa y calor) y/o de reacción, al aumentar el área de contacto entre los materiales o reactivos

EMTB, MTBE

Éter metilterbutílico (MTBE, por sus siglas en inglés, *methyl tert-butyl ether*)

EPA

Environmental Protection Agency, Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América

Ensuciamiento, ensuciado

Acción y efecto de ensuciar o ensuciarse

Copyrighted material

Epigenético

Perteneciente o relativo a la epigénesis, doctrina según la cual los rasgos que caracterizan a un ser vivo se configuran en el curso del desarrollo, sin estar preformados en el huevo fecundado

Escolar

Del latín *excolāre,* pasar por un sitio estrecho

Especiación

Palabra acuñada por los químicos para definir la forma química determi-
 nada de un elemento en una sustancia. Por especie, *quím.*, sustancia de composición química determinada

esu

Sistema de unidades electrostáticas, por sus siglás en inglés, *electrostatic system of units*. En este sistema, una unidad eléctrica está dada por el tamaño de una carga en términos de una fuerza (donde ε, épsilon, es la llamada permisividad de un medio entre las cargas eléctricas:

$$\frac{\sqrt{\text{gramos} \times \text{centímetros}^3 \times \text{unidad de } \varepsilon}}{\text{segundos}}$$

A esta unidad se le llama unidad esu de carga o statcoulomb

Exótico

Del latín *exotĭcus,* y éste del gr. ἐξωτικός. Extranjero, peregrino, especialmente si procede de país lejano. Extraño, chocante, extravagante

Fase

Del griego φάτις, *manifestación, phásis,* brillar; en química, parte homogénea física y químicamente uniforme, dentro de un sistema. Está separada y en equilibrio de otras partes distintas por superficies límites definidas (interfases). Fís. y Quím. Cada una de las partes homogéneas físicamente separables en un sistema formado por uno o varios componentes

Fertilizar, fertilizante, fertilizador

Que mejora la calidad del suelo

Fotolisis o fotólisis

De *foto-* y *lisis*. *Quím.* Descomposición de una sustancia por acción de la luz

Fluidificar

Del latín *fluere,* correr un líquido o gas, brotar o manar en abundancia.

Fluir, influente, efluente, afluente

Del latín *fluere,* correr un líquido o gas, brotar o manar en abundancia. Influente, corriente de fluido que entra; efluente, corriente de un fluido que sale; afluente, corriente secundaria que se une a una principal

Copyrighted material

(g)

Abreviatura usada en las reacciones químicas para designar a aquellas moléculas que se encuentran en fase gaseosa

Hectárea

De *hecto-* y *área*. Medida de superficie equivalente a 100 áreas. (Símb. *ha*)

Hidratos de carbono, *carbohidratos*

Compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno en que los dos últimos entran en la misma proporción que en el agua. El término hidratos de carbono (y el de *carbohidratos*, muy usado en la jerga química y bromatológica) ha ido siendo sustituido por el de glúcidos, que es más preciso

Hidráulico, ca

Del latín *hydraulĭcus*, y éste del gr. ὑδραυλικός, der. de ὑδραυλίς, órgano musical movido por agua. Perteneciente o relativo a la hidráulica. Arte de conducir, contener, elevar y aprovechar las aguas. Parte de la mecánica que estudia el equilibrio y el movimiento de los fluidos

Hídrico, ca

Del griego ὕδω e -ico. Perteneciente o relativo al agua

Hidroxilo

De *hidrógeno*, *oxígeno* y el griego ὕλη, materia. *Quím.* Radical formado por un átomo de hidrógeno y otro de oxígeno, que forma parte de muchos compuestos (Fórm. *-OH*)

Huacal

Del náhuatl *huacqui*, cosa seca y *calli*, casa, casa hueca o seca. Caja de varillas de madera acomodadas atando las puntas en el lugar de cruzamiento y que se usa para llevar cosas frágiles

Ilmenita

De Ilmen, una cadena montañosa en los Montes Urales. Mineral ferroso negro compuesto de hierro, titanio y oxígeno, generalmente masivo, sin forma regular

Incurrir

Del latín *incurrĕre*. Hacer breves intromisiones en algún quehacer. Caer en una falta, cometerla. *Incurrir EN un delito, EN un error, EN perjurio*. Causar, atraerse un sentimiento desfavorable. *Incurrir EN su odio, EN ira, EN su desprecio, EN sospecha*

Inherencia

Del lat. *inhaerentia*, unión de cosas inseparables por su naturaleza o que sólo se pueden separar mentalmente y por abstracción

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Interfase

De *inter*, entre y fase, fisicoquímica, zona que separa dos fases

Intermediario

Que actúa poniendo en relación a dos o más entidades y, por extensión, palabra usada por los químicos para los compuestos intermedios que se forman en una reacción química entre los reactivos y los productos

"Intemperismo"

Meteorización. Acción y efecto causado por los meteoros o fenómenos atmosféricos, que puede ser aéreo, como los vientos, acuosos, como la lluvia o la nieve, luminosos, como el arco iris, el parhelio o la paraselene, y eléctricos, como el rayo y el fuego de Santelmo. El término "intemperismo" es más amplio ya que incluye los efectos biológicos y químicos, además de los meteóricos, sobre las rocas transformándolas en suelo u otros materiales

Intervalo

Conjunto de los valores que toma una magnitud entre dos límites dados. *Intervalo de temperaturas, de energías, de frecuencias*

"Jales" o "colas" de las minas

Del náhuatl *xalli*, arenas finas, residuos del mineral finamente molido para extraer los metales valiosos en las minas

LAS, ASL

Alquilsulfonato lineal, ASL o LAS, por sus siglas en inglés (*linear alkyl sulfonate*)

Lignito

Del lat. *lignum*, leño, e *-ito*) Carbón fósil que no produce coque cuando se calcina en vasos cerrados. Es un combustible de mediana calidad, de color negro o pardo, y tiene con frecuencia textura semejante a la de la madera de que procede

Limnología

Del griego λίμνη, laguna, y *-logía*, estudio científico de los lagos y lagunas. Biología de las aguas dulces, en general, y estudio de los factores no bióticos de ellas. Hipolimnio y epilimnio son palabras derivadas de la misma raíz griega limne

Maleza

Del latín *malitĭa*. Espesura que forma la multitud de arbustos, como zarzales, jarales, etc. Abundancia de malas hierbas. *Andes, Chile, Hond.* y *Nic.* Hierba mala

Copyrighted material

Mantillo, manto terrestre

Geol. De *manto*. Capa superior del suelo, formada en gran parte por la descomposición de materias orgánicas. Manto terrestre: Capa sólida intermedia entre la corteza terrestre y el núcleo central de la Tierra

"Manufacturabilidad"

No existe en el diccionario de la RAE pero todas las palabras con la terminación "abilidad" del latín *habilĭtas, -ātis*, con capacidad y disposición para algo, resultan fáciles de comprender. Capacidad para manufacturar o fabricar

Mapear

De *mapa*. Localizar y representar gráficamente la distribución relativa de las partes de un todo; como los genes en los cromosomas

Mejorar, "mejorador"

Que mejora la calidad del suelo, aunque el sustantivo no existe en el diccionario de la RAE se usa ampliamente en la jerga agronómica

meq

Miliequivalente

Meteorización

Acción y efecto de meteorizarse (la tierra). En México se conoce como "intemperismo", de intemperie, del latín *intemperĭes*, desigualdad del tiempo

Meteoro

Del latín *meteōrus*, y éste del gr. μετέωρος, elevado en el aire. Fenómeno atmosférico, que puede ser aéreo, como los vientos, acuoso, como la lluvia o la nieve, luminoso, como el arco iris, el parhelio o la paraselene, y eléctrico, como el rayo y el fuego de Santelmo

Mísil, misil

Del latín *missĭlis*, arrojadizo. Proyectil autopropulsado, guiado electrónicamente

Modelar, modelado, modelación

Ajustarse a un modelo, aunque los sustantivos no existen en el diccionario de la RAE

Monitorio, "monitoreo"

Que sirve para avisar o amonestar (como sustantivo es una monición, amonestación o advertencia que el Papa, los obispos y prelados dirigían a los fieles en general para la averiguación de ciertos hechos que en la misma se expresaban, o para señalarles normas de conducta, principalmente en relación con circunstancias de actualidad). Obviamente, no es aplicable a la

Copyrighted material

"definición" usada en la actualidad a "monitoreo" o "*monitoring*" (Una función continua que usa la recolección sistemática de datos sobre indicadores específicos para controlar un proceso). Desafortunadamente, no hay una palabra que defina este término *seguimiento monitorio* por "monitoreo", palabra usada en la jerga ambiental en México incluso en las normas oficiales

MTBE, EMTB

Éter metilterbutílico (MTBE, por sus siglas en inglés, *methyl tert-butyl ether*)

Mutagénico

Capaz de producir mutaciones

"Neblumo", "smog"

Palabras acuñadas en la química ambiental para designar a las mezclas gaseosas que forman la **neblina** y **humo** de origen antropogénico (de ahí nebl-umo) y que son responsables de daños a la salud humana, a otras especies vivas e incluso a los materiales. La palabra en inglés "smog" tiene el mismo origen (**s**moke = humo, **fog** = neblina)

Olivino

Geol. Mineral granujiento o cristalino, silicato de magnesia y hierro, de color verde amarillento, brillo fuerte, poco menos duro que el cuarzo y que suele encontrarse entre las rocas volcánicas. Los cristales de color más uniforme y transparentes se emplean en Oriente como piedras finas de poco valor. En México se conoce como "olivina"

Olote

Del náhuatl *yóloti*, corazón. Corazón o espiga desgranada de la mazorca del maíz

Órgano

Del latín *organum* y éste del griego *organon*, parte de un metazoo o metafito integrada por la asociación de tejidos, que se diferencia del resto por su estructura y se comporta como unidad funcional. *Organelo* es una palabra que no aparece en el diccionario pero que sirve para nombrar a las diferentes entidades diferenciadas de un órgano biológico

"Organelo"

Organelo es una palabra que no aparece en el diccionario de la RAE y que designa, según la Enciclopedia Británica, a cualquiera de las estructuras especializadas de un órgano biológico, como la mitocondria, los ribosomas, el retículo endoplásmico, etc. Los organelos de los organismos unicelulares son equivalentes a los órganos de los organismos pluricelulares. Por ejemplo, la

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

vacuola contráctil de los protozoarios extrae los fluidos residuales de la célula y los elimina del organismo, como lo hace el riñón en un organismo superior

"Óxico", "anóxico"

Del griego *oxys*, palabras que no existen en el diccionario de la RAE y que designan al proceso que tiene oxígeno o que carece de él

"Ozonización" u "ozonación"

Palabras que no existen en el diccionario de la RAE y que designan al proceso, en España la primera y en México y otros países latinoamericanos la segunda, de adición de ozono para desinfectar agua

Partícula, "particulado, a"

Del latín *particŭla*. Parte pequeña de materia. Derivada de esta palabra, los químicos han acuñado la palabra "particulado, a" para los materiales sólidos cuyo tamaño es muy pequeño

Pecuario, a

Del latín *pecuarĭus*. Perteneciente o relativo al ganado

"Peptizante"

Palabra que no existe en el diccionario de la Real Academia Española, derivada de péptido, molécula formada por la unión covalente de dos o más aminoácidos

Poliomielitis

Del gr. πολιός, gris, μελός, médula, e *-itis*. Grupo de enfermedades, agudas o crónicas, producidas por la lesión de las astas anteriores o motoras de la médula. Sus síntomas principales son la atrofia y parálisis de los músculos correspondientes a las lesiones medulares

Presurizar

Del ingl. *to pressurize*. Mantener la presión atmosférica normal en un recinto, independientemente de la presión exterior, como en la cabina de pasajeros de un avión. Palabra recientemente adoptada en el diccionario de la RAE, aunque en el original en inglés indica aumentar la presión y no necesariamente mantenerla a la presión atmosférica normal. Por ello, en este libro se prefiere traducirla por aumentar o elevar la presión

Prevalecer, prevaleciente, prevaler

Del latín *praevalescĕre* Perdurar, subsistir. Dicho de una cosa no material: Crecer y aumentar. Prevalecer: Conjugación actual como *agradecer*. Prevaler: Conjugación actual como *valer*

Previsibilidad

Cualidad de previsible

Copyrighted material

Procariotas o procariontes, eucariotas o eucariontes

Procariotas o procariontes: Del ingl. *procaryote*. Dicho de un organismo: Cuyo ácido desoxirribonucleico no está confinado en el interior de un núcleo, sino extendido en el citoplasma. Eucariotas o eucariontes: Se dice de las células con núcleo diferenciado, envuelto por una membrana y con citoplasma organizado, y de los organismos constituidos por ellas

Procesado, da

Se dice del escrito y letra de proceso. Dicho de una persona: Que ha sido objeto de procesamiento

Procesamiento

Acto de procesar. Procesamiento de datos: Aplicación sistemática de una serie de operaciones sobre un conjunto de datos, generalmente por medio de máquinas, para explotar la información que estos datos representan

Proceso

Acción de ir hacia delante. Transcurso del tiempo. Conjunto de las fases sucesivas de un fenómeno natural o de una operación artificial

Quelato

Del griego *chelé*, pinza y *kéras*, cuerno, tipo de compuesto químico en que un átomo central metálico está unido por enlaces covalentes coordinados a otros átomos

Queratosis

Del griego *keras*, *keratos*, cuerno, enfermedad dérmica que se caracteriza por presentar piel escamosa

Querógeno

Del griego *kĕros*, cera, combustible fósil derivado de la descomposición primigenia de materiales orgánicos

Quiescente

Del lat. *quiescens, -entis*, que está quieto pudiendo tener movimiento propio

"Rafinado"

Palabra del inglés "raffinate", a su vez del francés *raffiner*, refinar. Término técnico usado para la operación unitaria de extracción. Es la parte sólida o líquida que permanece después de que sus componentes más solubles han sido extraídos por un disolvente. Es generalmente un residuo, contaminado con el disolvente

Copyrighted material

Rango

Estadística, amplitud de la variación de un fenómeno entre un límite menor y uno mayor claramente especificados. No confundir con intervalo, que son el conjunto de valores que toma una magnitud entre dos límites dados: Intervalo de temperaturas, de energías, de frecuencias

Reciclaje, reciclamiento, reciclado, "reciclabilidad"

Someter un material usado a un proceso para que se pueda volver a utilizar. Someter repetidamente una materia a un mismo ciclo, para ampliar o incrementar los efectos de éste. La palabra reciclabilidad no existe en el diccionario de la RAE pero todas las palabras con la terminación "abilidad" del latín *habilĭtas, -ātis,* con capacidad y disposición para algo, resultan fáciles de comprender

Recoger

Del latín *recolligĕre.* Volver a coger, tomar por segunda vez algo. Coger algo que se ha caído. Juntar o congregar personas o cosas separadas o dispersas

Recolectar

Del latín *recollectum,* supino de *recolligĕre,* recoger. Juntar personas o cosas dispersas. Se usa como una forma más elegante que recoger en la jerga química para tomar muestras de sólidos, líquidos o gases o sus mezclas

"Record"

Palabra inglesa de origen francés (*recorder,* aprender de memoria o con el corazón, del latín *recordor,* recordar, *re,* otra vez y *cordis,* corazón), que no existe en español pero que se usa ampliamente para recordar lo mejor de la vida de una persona o de los logros alcanzados en las actividades humanas

Refinación

Acción y efecto de refinar

Refino, na

Muy fino y depurado, acción y efecto de refinar

Refractario, biorrefractario

Del latín *refractarĭus,* obstinado, pertinaz. Dicho de un material: Que resiste la acción del fuego sin alterarse. Opuesto, rebelde a aceptar una idea, opinión o costumbre. Por extensión, sustancias que se resisten a la acción biológica de degradación

Remoción, eliminación

Del latín *remotĭo, -ōnis.* Acción y efecto de remover o eliminar

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Remover, eliminar

Del latín *removēre*. Pasar o mudar algo de un lugar a otro. Del latín *eliminăre*, echar del umbral, de casa). Quitar, separar algo, prescindir de ello

"Reparabilidad"

No existe en el diccionario de la RAE pero todas las palabras con la terminación "abilidad" del latín *habilĭtas, -ātis*, con capacidad y disposición para algo, resultan fáciles de comprender

Reservorio

Del francés *réservoire*, ingl. *reservoir*. Población de seres vivos que aloja de forma crónica el germen de una enfermedad, la cual puede propagarse como epidemia. Depósito de sustancias nutritivas o de desecho destinadas a ser utilizadas o eliminadas por la célula o el organismo. Depósito, estanque

Resiliencia

Elasticidad, flexibilidad, capacidad de resistir cambios o choques

Retener

Del latín *retinēre*. Impedir que algo salga, se mueva, se elimine o desaparezca

Reutilización, "reúso"

Usar algo nuevamente. En México, por el uso de la jerga sanitaria anglosajona "*reuse*", que tampoco existe en el diccionario Webster, se utiliza muy comúnmente el término "reúso" por reutilización. Incluso en las normas ambientales mexicanas aparece esta palabra

Rozar, roza

Del latín vulgar *ruptiāre*. Limpiar las tierras de las matas y hierbas inútiles antes de labrarlas, bien para que retoñen las plantas o bien para otros fines

(s)

Abreviatura usada en las reacciones químicas para designar a aquellas moléculas que se encuentran en fase sólida

SAB, ABS

Sulfonato de alquilbenceno, SAB (ABS, por sus siglas en inglés, *alkyl benzene sulfonate*)

Separado ("discreto")

Del latín *discretus, discernere*, discernir. Separado, distinto. Mala traducción del inglés **discrete**, separado por **discreet**, discreto (moderado, sin exceso)

Copyrighted material

Sigmoide, sigmoideo

Del griego *sigmoidés*, de *sigma* (σίγμα), la decimoctava letra del alfabeto griego y *éidos*, forma. En forma de S.

"Soda"

Palabra del inglés *soda ash*, ceniza de sosa o sosa calcinada, que designa al carbonato de sodio, Na_2CO_3

Sofisticado, da

Del part. de *sofisticar*. Falto de naturalidad, afectadamente refinado. Elegante, refinado. Dicho de un sistema o de un mecanismo: Técnicamente complejo o avanzado

Solapar

Traslapar

Sonolisis o sonólisis

Palabra que no existe en el diccionario de la RAE. Por similitud con fotolisis o fotólisis. De *sono-* y *lisis*. *Quím.* Descomposición de una sustancia por acción de las ondas sonoras de frecuencias de alrededor de 660 kHz

Sorber

Atraer hacia dentro de sí algunas cosas aunque no sean líquidas Dicho de una cosa hueca o esponjosa: Recibir o esconder a otra, dentro de sí o en su concavidad. De esta palabra y el fenómeno que involucra se derivan varias operaciones unitarias (absorción, adsorción, desorción y lavado)

"Sostenibilidad", "sustentabilidad"

No existen en el diccionario de la RAE pero todas las palabras con la terminación "abilidad" del latín *habilĭtas, -ātis*, con capacidad y disposición para algo, resultan fáciles de comprender

Sostenible, sustentable

Sostener viene del latín *sustinere*, sustentar, mantener firme una cosa. Dicho de un proceso: Que puede mantenerse por sí mismo, como lo hace, p. ej., un desarrollo económico sin ayuda exterior ni merma de los recursos existentes. Por otro lado, sustentable es aquello que se puede sustentar o defender con razones. En México, ambas se consideran sinónimos ya que vienen de sostener o sustentar

"Suplementar", suplir

La primera no existe en el diccionario. La segunda es la correcta. Del latín *supplēre*. Cumplir o integrar lo que falta en algo, o remediar la carencia de ello. Reemplazar, sustituir algo por otra cosa

Copyrighted material

Suplemento

Del latín *supplementum*. Acción y efecto de suplir

Suponer

Del latín *supponĕre,* dar por sentado y existente algo, conjeturar, calcular algo a través de los indicios que se poseen. No confundir con asumir, hacerse cargo, responsabilizarse de algo, aceptarlo, ya que en inglés **to assume** significa ambas cosas, suponer y asumir

Teratogénico

Que produce malformaciones en el embrión o feto

Termoeléctrica

Adjetivo usado comúnmente en México para designar a las plantas que generan energía eléctrica a partir de la combustión de derivados del petróleo. Cuando el combustible es carbón, se denominan plantas carboeléctricas y cuando es de origen nuclear se llaman plantas nucleoeléctricas

Traslapar

Del latín *trans,* más allá y *lapis,* losa; cf. solapar, cubrir total o parcialmente algo con otra cosa (en México no se usa solapar en textos científicos, porque tiene una connotación negativa)

Tsunami, maremoto

Palabra japonesa para designar una enorme ola oceánica causada por movimientos telúricos o temblores o erupciones volcánicas producidos debajo de la superficie oceánica. Formado a imit. de *terremoto;* del latín *mare,* mar, y *motus,* movimiento. Agitación violenta de las aguas del mar a consecuencia de una sacudida del fondo, que a veces se propaga hasta las costas dando lugar a inundaciones

UE

Unión Europea

Venturi

Palabra tomada del nombre del físico italiano G.B. Venturi (1746-1822), cuyos estudios inspiraron la invención del tubo *venturi,* cuya sección varía en forma continua y en el cual la velocidad de un fluido es inversamente proporcional a la sección

Vertedero

Lugar adonde o por donde se vierte algo. Lugar donde se vierten basuras o escombros. Conducto por el que se arrojan a un depósito situado a nivel inferior basuras, desechos, ropa sucia, etc.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Vertimiento
Acción y efecto de verter

Vertido
Participio pasado del verbo verter

Vestigial, vestigio
Del latín *vestigio,* que queda como resto de algo, ruina, señal o resto que queda de algo material o inmaterial

Xenobiótico
De *xeno-* ajeno, *bios-* vida, ajeno a la vida

Zinc, cinc
Elemento químico de núm. atóm. 30. Metal abundante en la corteza terrestre; se encuentra en forma de sulfuro, carbonato o silicato. De color blanco, brillante y blando, se usa desde antiguo en la fabricación de pilas eléctricas, para formar aleaciones como el latón, y para galvanizar el hierro y el acero. (Símb. *Zn*)

Copyrighted material

Capítulo 1

Química ambiental: la ciencia química sustentable o sostenible

1.1 Introducción

El mayor desafío que enfrenta la humanidad en la edad moderna es la preservación del Planeta Tierra como un lugar hospitalario para la vida humana y para todas las otras formas de vida. Por medio de su propio ingenio y las herramientas que han desarrollado durante siglos, los seres humanos han encontrado muchas maneras de explotar la Tierra y sus recursos. El resultado ha sido una acumulación de riqueza y bienestar material para gran número de personas (aunque muchas más viven en la pobreza). La prosperidad, medida principalmente en términos de bienes materiales, ha cobrado un precio alto. El agua se ha contaminado, la calidad del aire en algunas grandes áreas urbanas, como en la Ciudad de México, se ha deteriorado tanto que se ha vuelto peligrosa para la salud humana, los residuos se han dispersado en la tierra o han sido enterrados en ella, dejando legados de veneno para las generaciones futuras. Y los recursos de la Tierra —minerales, agua potable, tierra para cultivar alimentos, bosques, combustibles fósiles— han disminuido seriamente o han sido dañados a un grado alarmante en un período muy corto de tiempo.

La degradación ambiental ha sido reconocida como un problema mundial durante las últimas décadas. Varias naciones han empezado a tomar medidas, dirigidas principalmente a reducir la contaminación del agua y del aire, así como a disminuir los efectos de los residuos peligrosos dispuestos inadecuadamente. Estas medidas son principalmente regulaciones de "mando-y-control" que ordenan emisiones más bajas de contaminantes. Con esta estrategia, se han propiciado medidas paliativas como la denominada "al final de la tubería", en las que los contaminantes que se producen se transforman en otros compuestos teóricamente menos dañinos o se envasan y almacenan para no verterse al ambiente. Estas medidas han sido exitosas en muchos casos. Por ejemplo, la calidad del aire en la ciudad americana

Copyrighted material

de Los Angeles es ahora mejor que como era durante los años sesenta del siglo XX, a pesar de tener una población mucho mayor. Incluso la calidad del aire en la Ciudad de México es significativamente mejor que como era antes de la década de los 80, cuando no había ningún tipo de regulaciones.

La ciencia, la química y la ingeniería química tienen un papel importante a desempeñar en la protección del ambiente. Las sustancias responsables de muchos de los problemas de contaminación, como los compuestos orgánicos persistentes, conocidos como COP, entre ellos los plaguicidas organoclorados y otros compuestos fuertemente persistentes, que se acumulan en el tejido graso de los animales, y en el de los seres humanos, han sido sintetizadas por químicos. En el mundo existe una inmensa industria petroquímica que produce una amplia gama de productos sintéticos, junto con los subproductos de su fabricación los cuales, entran al medio ambiente causando serios problemas. Pero, aunque el uso inadecuado de productos y de procesos de manufactura química ha causado y sigue causando problemas ambientales severos, las soluciones a estos problemas están principalmente en las manos de estas mismas disciplinas. En reconocimiento de ese hecho, se ha desarrollado, a partir aproximadamente de 1970, una nueva subdisciplina de la química, la química ambiental.

La química ambiental, dada su importancia, es un tema con el que cada químico e ingeniero químico, así como otros profesionales, deben estar familiarizados. Este libro se dedica a la química ambiental y a las maneras en que ésta explica los fenómenos ambientales y puede usarse para conservar y aumentar la calidad del ambiente.

La química ambiental debe ir más allá de simplemente detectar los problemas ambientales y explicar sus fenómenos. Debe llegar a las soluciones de tales problemas y, sobre todo, encontrar las vías para evitarlos. Afortunadamente, una nueva área relacionada con la química ambiental se ha desarrollado desde mediados de los años 1990, que se dedica a reducir los riesgos de la química y a disminuir los efectos adversos de la práctica de la ciencia y la ingeniería química. Ésta es el área de la *química verde*, que busca practicarla de modo que se minimicen los riesgos y el consumo de los recursos no renovables.

Esto se explica con detalle más adelante, pero, de forma más simple, puede decirse que la química verde es la química sustentable o sostenible. La práctica de la química verde requiere conocer y saber sobre otra subdisciplina, la *ecología industrial*. La ecología industrial, reconocida como tal desde aproximadamente 1990, ve los sistemas industriales como análogos a los ecosistemas naturales. Cuando la ecología industrial está operando apropiadamente, se dice que el *ecosistema industrial* procesa los materiales a través de la práctica del *metabolismo industrial*. Un ecosistema industrial posee productores primarios de materias primas, procesadores y consumidores, así como un sector de reciclaje muy importante. Cuando tal sistema está operando adecuadamente, el flujo de entrada de materias primas no renovables es bajo, la producción de desechos es muy baja y el flujo de materiales dentro del sistema es alto y cíclico.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

1.2 Las cinco esferas ambientales

El estudio de la química ambiental debe definir primero lo que se entiende por medio ambiente. Una gran parte de la complejidad de la química ambiental se debe al hecho de que esta ciencia debe tener en cuenta cinco compartimentos o esferas del ambiente, que interactúan y se solapan o encriman entre sí, se afectan unas a las otras y experimentan intercambios continuos de materia y de energía. Tradicionalmente, la ciencia ambiental ha considerado el agua, el aire, la tierra y la vida, es decir, la hidrosfera, la atmósfera, la geosfera y la biosfera. Consideradas en su conjunto, generalmente las actividades humanas se percibían como perturbaciones indeseables en esas otras esferas, causando contaminación y efectos generalmente adversos. Una visión así es demasiado estrecha, debiéndose incluir una quinta esfera, la *antroposfera*, que involucra a todas las actividades y los satisfactores que los humanos fabrican y hacen. Considerando a la antroposfera como una parte integrante del medio ambiente, los seres humanos pueden modificar sus actividades, las actividades antroposféricas, para hacer un daño mínimo al ambiente o, incluso, para mejorarlo.

La Figura 1.1 muestra las cinco esferas del medio ambiente, incluyendo la antroposfera y algunos de los intercambios de materia entre ellas. Cada una de estas esferas se describe brevemente abajo y, en más detalle, en los capítulos posteriores.

La atmósfera es una capa muy delgada comparada con el tamaño de la Tierra. Autores como Molina (1995), la describen como la cáscara de una manzana. La mayoría de los gases atmosféricos se encuentran a unos pocos kilómetros sobre el nivel del mar. Además de proporcionar oxígeno para los organismos vivientes, la atmósfera proporciona el dióxido de carbono requerido para la fotosíntesis de las plantas y el nitrógeno que los organismos usan para hacer las proteínas. La atmósfera juega una función protectora vital, pues absorbe la radiación ultravioleta más energética del sol, que acabaría con los organismos vivientes expuestos a ella. A este respecto, una parte particularmente importante de la atmósfera es la capa estratosférica de ozono, una forma de oxígeno elemental absorbente de los rayos ultravioleta.

Debido a su habilidad de absorber la radiación infrarroja por la que la Tierra pierde la energía que absorbe del sol, la atmósfera estabiliza la temperatura de la superficie de la Tierra. La atmósfera también sirve como el sustrato, mediante el cual, la energía solar que incide con más intensidad en las regiones ecuatoriales, se redistribuye a partir del Ecuador hacia otras partes del planeta. Es el medio en que el vapor de agua, evaporado de los océanos como el primer paso en el ciclo hidrológico, se transporta sobre la masa de tierra para precipitarse como lluvia, granizo o nieve sobre ella.

El agua de la Tierra está contenida en la hidrosfera. Aunque los informes de frecuentes tempestades torrenciales y de ríos que se salen de cauce por las grandes tormentas podrían dar la impresión de que el agua dulce es una frac-

Copyrighted material

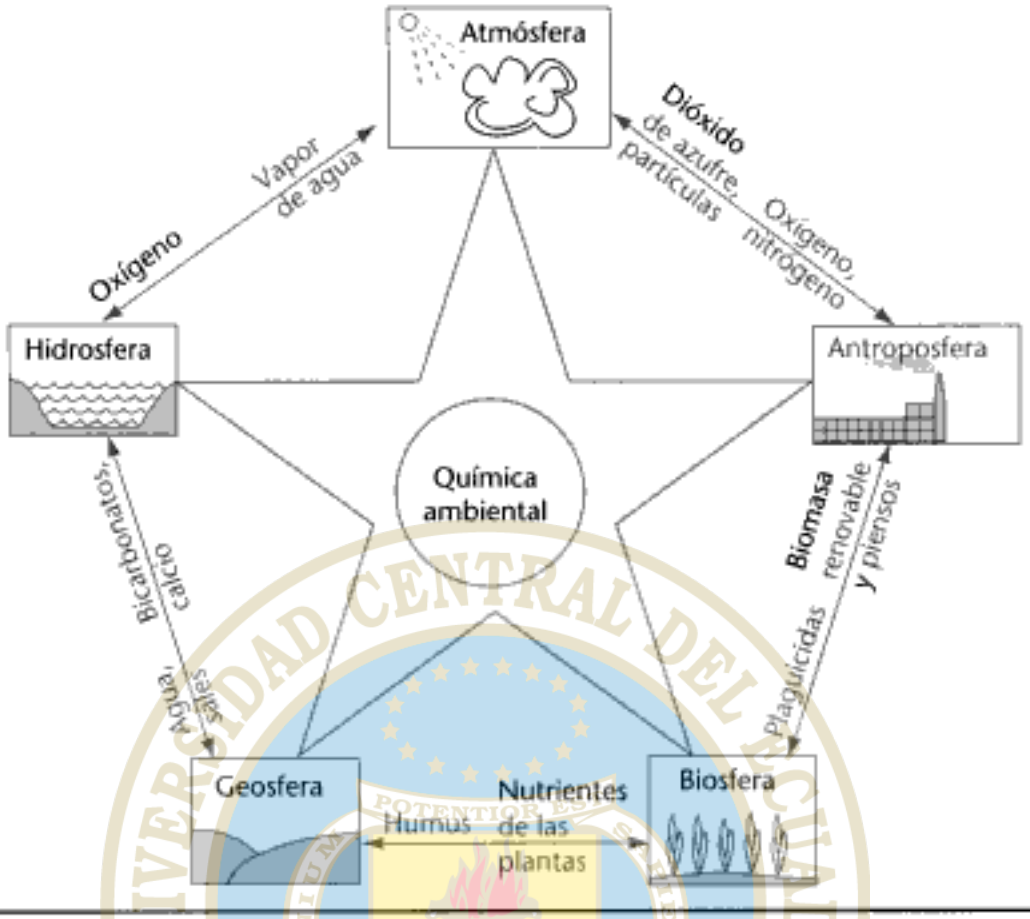


Figura 1.1 Las cinco esferas del ambiente. La materia y la energía se mueven constantemente entre estas esferas, añadiendo complejidad a la química ambiental

ción grande del agua de la Tierra, más del 97% de ésta es el agua de mar de los océanos. La mayor parte del agua dulce restante está presente como hielo en las capas de hielo polares y en los glaciares. Una pequeña fracción del agua total está presente como vapor en la atmósfera. El agua dulce líquida restante, una fracción verdaderamente pequeña, de menos del 0.02%, es la que se encuentra disponible para las plantas vivientes y otros organismos y para usos industrial y agrícola. Esta agua puede estar presente en la superficie, como lagos, ríos, depósitos, arroyos, o puede estar en el subsuelo como agua subterránea.

La parte sólida de la Tierra, la geosfera, incluye todas las rocas y minerales. Una parte particularmente importante de la geosfera es el suelo, que sostiene el crecimiento de las plantas, base del alimento para todos los organismos vivientes terrestres. La **litosfera** es una capa sólida relativamente delgada que se extiende desde la superficie de la Tierra hasta profundidades de 50-100 km. La capa exterior de la litosfera aún más delgada, conocida como **corteza terrestre**, está compuesta de minerales basados en silicatos, relativamente más ligeros. Es la parte de la geosfera que está disponible para interactuar con las otras esferas ambientales y que es accesible a los seres humanos.

Copyrighted material

La biosfera está compuesta por todos los organismos vivientes. En su mayor parte, estos organismos viven en la superficie de la geosfera, en el suelo o justamente debajo de la superficie del suelo. Los océanos y otros sistemas acuosos sostienen grandes poblaciones de organismos. Existen algunas formas de vida a profundidades considerables en el fondo de los océanos. En general, no obstante, la biosfera es una capa muy delgada en la inter-fase entre la geosfera y la atmósfera. La biosfera está involucrada con la geosfera, la hidrosfera y la atmósfera por medio de **ciclos biogeoquímicos** a través de los cuales circulan elementos como el nitrógeno y el carbono.

Como consecuencia de las actividades humanas, la antroposfera ha desarrollado fuertes interacciones con las otras esferas ambientales. Podrían citarse muchos ejemplos de estas interacciones. Cultivando grandes áreas de suelo con las cosechas domésticas, los seres humanos modifican la geosfera e influyen en los tipos de organismos en la biosfera. Los seres humanos desvían el agua de su flujo natural, la usan, a veces la contaminan y la devuelven a la hidrosfera. Las emisiones de partículas a la atmósfera por las actividades humanas afectan la transparencia y otras características de la atmósfera. La emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera por la combustión de combustibles fósiles, puede estar modificando las características de absorción de calor de la atmósfera hasta tal punto que es altamente factible que esté ocurriendo un calentamiento global de estas esferas del planeta. La antroposfera, por tanto, perturba varios ciclos biogeoquímicos.

Durante los últimos dos siglos, el efecto de la antroposfera en casos tales como la quema de grandes cantidades de combustible fósil, es especialmente pronunciado sobre la atmósfera y tiene el potencial para cambiar, significativamente, la naturaleza de la Tierra. Según el Premio Nobel 1995, Paul J. Crutzen del Instituto de Química Max Planck, en Mainz, Alemania, este impacto es tan grande que llevará a una nueva época global que reemplazará la época del holoceno, que ha estado presente durante los últimos 10,000 años desde la última Edad de Hielo. El Dr. Crutzen ha acuñado el término antropoceno, un término derivado de antropogénico, para describir la nueva época que puede estar cercana a nosotros.

1.3 Definición de química ambiental

La práctica de la química verde debe basarse en la **química ambiental**, definida ésta *como el estudio de las fuentes, las reacciones, el transporte, los efectos y destinos de las especies químicas en el agua, el suelo, el aire, y en los ambientes vivos, así como los consiguientes efectos de la tecnología sobre ellos*. La Figura 1.2 ilustra esta definición de química ambiental con un tipo importante de especies químicas ambientales. En este ejemplo, dos de los ingredientes requeri-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

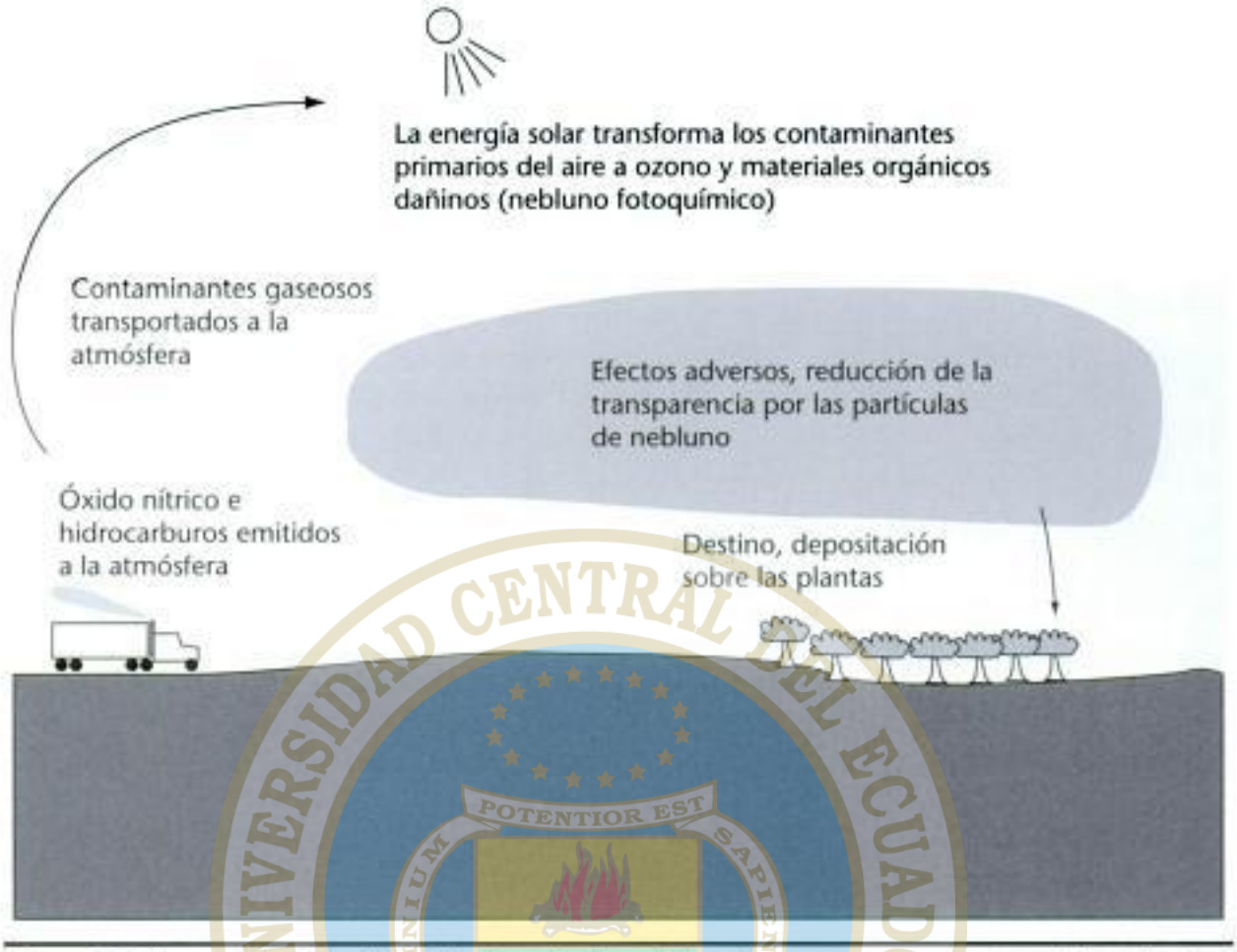


Figura 1.2 Ilustración de la definición de química ambiental con un contaminante ambiental típico

dos para la formación de lo que se ha dado en llamar *neblumo* fotoquímico (como acrónimo de las palabras neblina y humo, del inglés *smoke,* humo y *fog,* neblina, *smog*), —el óxido nítrico y los hidrocarburos— se emiten a la atmósfera desde los vehículos y se transportan a través de la atmósfera por el viento y las corrientes atmosféricas. En la atmósfera, la energía de la luz solar provoca reacciones fotoquímicas que convierten el óxido nítrico y los hidrocarburos en ozono, compuestos orgánicos nocivos y sustancias en forma de partículas, todo ello característico del *neblumo* fotoquímico. Se manifiestan varios efectos dañinos, como las partículas que disminuyen la transparencia en la atmósfera o el ozono, que no es saludable cuando es inhalado por los seres humanos y es tóxico para las plantas. Finalmente, los productos del *neblumo* terminan en el suelo, depositados en la superficie de las plantas o en los sistemas acuosos.

La Figura 1.1, que muestra las cinco esferas ambientales, proporciona una idea de la complejidad de la química ambiental como disciplina. Se intercambian cantidades enormes de materiales entre las cinco esferas ambientales. Además de los flujos variables de materiales, hay variaciones en la temperatura, la intensidad de la radiación solar, los procesos de mezclado y

Copyrighted material

otros factores que influyen fuertemente en las condiciones y el comportamiento químicos.

A lo largo de este libro se enfatiza el papel de la química ambiental en la práctica de la química verde. La química verde permite minimizar el impacto de productos y procesos químicos sobre los seres humanos, otros organismos vivientes y el medio ambiente como un todo. Sólo dentro del marco del conocimiento de la química ambiental puede practicarse con éxito la química verde.

Hay varias categorías de la química ambiental altamente interconectadas y que se enciman. La **química acuática** trata de los fenómenos y procesos químicos en el agua. Los procesos químicos acuáticos están fuertemente influenciados por los microorganismos en el agua, habiendo una fuerte conexión entre la hidrosfera y la biosfera en lo que a ellos se refiere. Los procesos químicos acuáticos ocurren principalmente en "aguas naturales", como los océanos, los sistemas de agua dulce, los ríos y arroyos y los acuíferos subterráneos. Éstos son lugares en los que la hidrosfera puede interactuar con la geosfera, la biosfera y la atmósfera y son con frecuencia objeto de influencias antroposféricas. Los aspectos de la química acuática se consideran en varias partes de este libro y se tratan específicamente en los Capítulos 2 y 3.

Los procesos químicos que ocurren en la geosfera e involucran los minerales y sus interacciones con el agua, el aire y los organismos vivos se tratan en el tema dedicado a la **geoquímica**. Una rama especial de la geoquímica, la química del suelo, se ocupa de los procesos químicos y bioquímicos que ocurren en el suelo. Los aspectos de la geoquímica y la **química del suelo** se tratan en los Capítulos 4 y 5.

La **química atmosférica** es la rama de la química ambiental que considera los fenómenos químicos en la atmósfera. Dos cosas que hacen única esta química son la extrema dilución de las sustancias químicas atmosféricas importantes y la influencia de la fotoquímica. La fotoquímica ocurre cuando las moléculas absorben fotones de alta energía de luz visible o de radiación ultravioleta, incrementan su energía (se "excitan") y experimentan reacciones que dan lugar a una variedad de productos, como los que se encuentran en el *neblumo* y el

neblumo fotoquímico. Además de las reacciones que ocurren en fase gaseosa, muchos fenómenos químicos atmosféricos importantes tienen lugar en las superficies de partículas sólidas muy pequeñas suspendidas en la atmósfera y en gotitas de líquido en la atmósfera o aerosoles. Aunque ninguna reacción química atmosférica significativa es mediada por organismos en la atmósfera, los microorganismos juegan un papel importante, al determinar las especies que entran en la atmósfera. Por ejemplo, las bacterias que viven en lugares con ausencia de oxígeno, como en el aparato digestivo de los rumiantes y bajo el agua en los cultivos de arroz, son la mayor fuente individual de hidrocarburos en la atmósfera, debido a las grandes cantidades de metano que emiten. La mayor fuente de compuestos de azufre orgánico en la atmósfera proviene de microorganismos que emiten sulfuro de dime-

Copyrighted material

tilo en los océanos. La química atmosférica se trata específicamente en los Capítulos 7 y 8.

La bioquímica ambiental trata de los procesos mediados biológicamente que ocurren en el medio ambiente. Por ejemplo, estos procesos incluyen la biodegradación de residuos orgánicos en el suelo o en el agua, así como también procesos en ciclos biogeoquímicos, como la desnitrificación, que devuelve a la atmósfera el nitrógeno enlazado químicamente como gas nitrógeno. La bioquímica ambiental se trata en el Capítulo 8.

Aunque no hay un área formalmente aceptada de la química conocida como la "**química antroposférica**," la mayor parte de la ciencia y la ingeniería químicas desarrolladas hasta la fecha tratan con la química llevada a cabo en la antroposfera.

Así, se incluye la química industrial, la cual está muy estrechamente relacionada con la práctica de la química verde. Una buena manera de ver la "química antroposférica" desde la perspectiva de la química verde es en el contexto de la ecología industrial. La química de la antroposfera se trata en los Capítulos 9 y 10.

1.4 ¿Qué es la química verde?

Las limitaciones de un sistema de mando-y-control para la protección del ambiente han resultado más obvias incluso en aquellos casos en los que su aplicación es exitosa. En sociedades industrializadas, con buenas regulaciones y bien impuestas, ya se han implementado la mayoría de las medidas fáciles y baratas que pueden tomarse para reducir la contaminación ambiental y la exposición a productos químicos dañinos. Por consiguiente, mejoras ligeras en la protección del ambiente ahora requieren de inversiones relativamente grandes en dinero y esfuerzo ¿Hay una vía mejor? La hay, de hecho. La vía mejor es a través de la práctica de la química verde.

La química verde puede definirse como la aplicación de la ciencia y la manufactura químicas de una manera sostenible o sustentable, segura, no contaminante y que consuma cantidades mínimas de materiales y energía mientras se produce poco o ningún material de desecho. La práctica de la química verde empieza con el reconocimiento de que la producción, mediante procesos, el uso y la disposición eventual de los productos químicos pueden causar daños cuando se realizan incorrectamente. En el cumplimiento de sus objetivos, la química verde y la ingeniería química verde pueden modificar o rediseñar totalmente procesos químicos y productos con el objetivo de minimizar los residuos y el uso o la generación de materiales particularmente peligrosos.

Hasta cierto punto, estamos aún averiguando qué es la química verde. Eso se debe a que es una subdisciplina que está evolucionando y desarrollándose

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

rápidamente en el campo de la química. Y es un tiempo muy excitante para aquéllos que practican esta ciencia en desarrollo. Básicamente, la química verde reúne un vasto cuerpo de conocimientos químicos y lo aplica a la producción, el uso y vertimiento o disposición final de productos químicos de forma que se minimice el consumo de materiales y el daño al ambiente, la exposición de organismos vivientes, incluyendo los seres humanos, a las sustancias tóxicas. Y lo hace de manera económicamente factible y eficaz con respecto a los costos. En cierto sentido, la química verde es la práctica más eficaz posible de la química y la menos costosa, cuando se tienen en cuenta todos los costos de la práctica de la química, incluyendo los riesgos y el daño ambiental potencial.

La química verde es la química sostenible o sustentable. Hay varios aspectos importantes que definen la química verde como sostenible:

- Económico: A un nivel alto de complejidad, la química verde cuesta normalmente menos en términos estrictamente económicos (aparte de los costos ambientales) que la química tal como se practica normalmente.
- Los materiales: Usando eficientemente los materiales, reciclando al máximo y con el uso mínimo de materias primas vírgenes, la química verde es sostenible con respecto a los costos y uso eficiente de materiales.
- Residuos: Reduciendo tanto como sea posible o, incluso, eliminando totalmente su producción, la química verde es sostenible con respecto a los residuos.

La práctica de la química verde se basa en los "doce principios" que se mencionan a continuación:

Como bien sabe cualquiera que haya derramado alguna vez al suelo el contenido de un recipiente de alimentos del refrigerador, es mejor tratar de evitar el desastre que limpiarlo una vez hecho. Aplicando esto a la química verde, esta regla básica significa que la *prevención en la generación de desechos es mucho mejor que la estabilización de éstos*. El fracaso en seguir esta regla simple ha sido el origen de la mayoría de los sitios contaminados y peligrosos empleados para la disposición de residuos que hoy están causando infinidad de problemas a lo largo y ancho del mundo.

Una de las maneras más eficaces de prevenir la generación de residuos es asegurarse de que, en la medida de lo posible, *todos los materiales involucrados en hacer un producto se incorporen al producto final*. Por consiguiente, la práctica de la química verde tiene que ver en gran medida con la incorporación de todas las materias primas en el producto, si esto pudiera ser posible. Nosotros no favoreceríamos una receta de comida que generara una gran cantidad de subproductos o residuos no comestibles. La misma idea se aplica a los procesos químicos.

Debe evitarse el uso o la generación de sustancias que ponen en riesgo a los seres humanos y al medio ambiente. Tales sustancias incluyen productos químicos tóxicos que representan riesgos para la salud de los trabajadores y los consumidores. También se incluyen sustancias que pueden convertirse en

Copyrighted material

contaminantes del aire o del agua y dañar el ambiente o a los organismos. Aquí la conexión entre la química verde y la química ambiental es especialmente clara.

Los productos químicos deben ser tan eficaces como sea posible para el propósito para el que fueron fabricados, pero con la mínima toxicidad. La práctica de la química verde está haciendo progresos sustanciales en el desarrollo de productos químicos y en nuevos enfoques para su uso, de forma tal que conserven e incluso incrementen su efectividad, al mismo tiempo que reduzcan su toxicidad.

La síntesis química, igual que muchas operaciones de manufactura, hace uso de sustancias auxiliares que no son parte del producto final. En la síntesis química, tales sustancias consisten en disolventes en los que las reacciones químicas se llevan a cabo. Otro ejemplo consiste en agentes de separación que posibilitan la separación del producto de otros materiales. Dado que este tipo de materiales pueden terminar como residuos o plantear riesgos a la salud (como es el caso de algunos solventes tóxicos), *el uso de sustancias auxiliares debe minimizarse y, preferentemente, evitarse totalmente.*

El consumo de energía plantea costos económicos y ambientales en prácticamente todas las síntesis y procesos de manufactura. En un sentido más amplio, la obtención de recursos energéticos, como los combustibles fósiles, que son bombeados o extraídos desde zonas subterráneas o subacuáticas, presentan un impacto ambiental significativo. Por consiguiente, *debe minimizarse el consumo de energía*. Una manera en que esto puede hacerse es a través del uso de procesos que ocurren a condiciones ambientales, en lugar de usar temperaturas o presiones elevadas. Un enfoque exitoso a esto ha sido el uso de procesos biológicos, que debido a las condiciones bajo las cuales crecen los organismos, ocurren a temperaturas moderadas y en ausencia de sustancias tóxicas.

Las materias primas extraídas de la tierra se están agotando, ya que hay un suministro finito que no puede reponerse después de ser usadas. Así que, dondequiera que sea posible, *deben usarse materias primas renovables en lugar de suministros agotables*. Los recursos de biomasa están muy favorecidos en las aplicaciones para las que puedan ser útiles. En el caso de usar recursos agotables o no renovables, el reciclaje debe practicarse en la mayor extensión posible.

En la síntesis de un compuesto orgánico es, a menudo, necesario modificar o proteger grupos en la molécula orgánica durante el curso de la síntesis. Esto puede producir la generación de subproductos que no son incorporados en el compuesto final, como ocurre cuando un grupo protector se une a una posición específica en una molécula y es eliminado cuando la protección del grupo ya no se necesita. Ya que estos procesos generan subproductos que pueden requerir su eliminación, *debe evitarse en la medida de lo posible el uso de grupos protectores en la síntesis de productos químicos.*

Los reactivos deben ser tan selectivos como sea posible para su función específica. En el lenguaje químico, esto se expresa a veces como la preferencia por

Copyrighted material

los reactivos catalizadores selectivos frente a los reactivos estequiométricos no selectivos.

Los productos que una vez utilizados se dispersan en el medio ambiente deben diseñarse para que se descompongan rápidamente en productos inocuos.

Uno de los ejemplos más antiguos de lo anterior, pero también uno de los más claros, es la modificación del agente activo de superficie o surfactante en los detergentes domésticos (15 o 20 años después de que éstos fueron introducidos para el consumo masivo) para lograr un producto biodegradable. El surfactante pobremente biodegradable inicialmente usado causó problemas severos de formación de espuma en las plantas de tratamiento de aguas residuales y contaminación de suministros de agua. La modificación química para obtener un sustituto biodegradable resolvió el problema tecnológico. Ahora habrá que esperar a que las plantas que producen estos detergentes poco biodegradables lleguen a la obsolescencia para retirarlos del mercado definitivamente.

Un control cuidadoso en tiempo real de los procesos químicos es esencial para una operación segura, eficiente y con un mínimo de residuos. Este objetivo se ha hecho mucho más accesible por los modernos controles automatizados. No obstante, se requiere de un conocimiento preciso de la concentración de los materiales en el sistema, medidos en forma continua. Por lo tanto, la *práctica exitosa de la química verde requiere técnicas de seguimiento o evaluación del proceso en tiempo real, acopladas con el control del proceso*. Los accidentes, tales como derrames, explosiones y fuego, constituyen un riesgo importante en la industria química. Estos accidentes no sólo son potencialmente peligrosos de por sí, sino que tienden a dispersar sustancias tóxicas en el ambiente y a aumentar la exposición de los seres humanos y otros organismos a ellas. Por esta razón, es mejor *evitar el uso o la generación de sustancias que probablemente reaccionen con violencia, produzcan quemaduras, desarrollen presiones excesivas o, de alguna forma, causen incidentes no previstos en el proceso de manufactura o, incluso, accidentes*.

1.5 La materia y sus ciclos

Los **ciclos de la materia**, basados en ciclos elementales, son de suma importancia en el ambiente (Eby, 2003). Estos ciclos se resumen aquí y se discuten más adelante en capítulos posteriores. Los ciclos globales geoquímicos pueden considerarse desde el punto de vista de varios depósitos o reservorios, como océanos, sedimentos y atmósfera, unidos por "conductos" a través de los cuales la materia se mueve continuamente. El movimiento de un tipo específico de materia entre dos depósitos particulares puede ser reversible o irreversible. Los flujos de movimiento para tipos específicos de materia varían grandemente, como lo hacen los volúmenes de tal materia en un

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

depósito específico. Los ciclos de la materia ocurrirían incluso en ausencia de vida en la Tierra, pero están fuertemente influenciados por las formas de vida, particularmente plantas y microorganismos. Los organismos participan en **ciclos biogeoquímicos**, los cuales describen la circulación de la materia, particularmente nutrientes de las plantas y animales, a través de los ecosistemas (Jacobson y col., 2000). Como parte del ciclo del carbono, el carbono atmosférico en forma de CO_2 se fija como biomasa; como parte del ciclo de nitrógeno, el N_2 atmosférico se fija en la materia orgánica. El proceso inverso es la **mineralización**, en la cual los elementos enlazados biológicamente se devuelven a estados inorgánicos. En última instancia, la fuerza impulsora de los ciclos biogeoquímicos es la energía solar, que es sintonizada y dirigida por la energía gastada o consumida por los organismos.

La Figura 1.1 muestra las cinco esferas ambientales o depósitos en los que puede estar contenida la materia. Los intercambios de materia entre estas esferas constituyen los ciclos de la materia. Ejemplos de materiales intercambiados entre las esferas ambientales incluyen el oxígeno emitido a la atmósfera por las plantas en la biosfera, el nitrógeno elemental de la atmósfera incorporado en el amoníaco por procesos de síntesis química en la antroposfera y el calcio disuelto a partir de minerales en la geosfera que entra en la hidrosfera como ión calcio disuelto. Los ciclos de la materia también están muy relacionados con el destino químico y el transporte de contaminantes discutidos al final de este capítulo.

La mayoría de los ciclos biogeoquímicos puede describirse como ciclos elementales que involucran elementos nutritivos como el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el fósforo y el azufre. Muchos son **ciclos exógenos** en los que el elemento en cuestión pasa parte del ciclo en la atmósfera -O_2 para el oxígeno, N_2 para el nitrógeno, CO_2 para el carbono (Faure, 1991). Otros, principalmente el ciclo del fósforo, no tienen un componente gaseoso y son **ciclos endógenos**. Todos los ciclos sedimentarios involucran disoluciones de sales o disoluciones del suelo que contienen sustancias lixiviadas de los minerales erosionados y disueltas en el agua; estas sustancias pueden depositarse como formaciones minerales o pueden ser asimiladas por los organismos como nutrientes.

El ciclo del carbono

El carbono circula a través del ciclo del carbono, tal como se muestra en la Figura 1.3. Este ciclo muestra que el carbono puede estar presente como CO_2 atmosférico gaseoso, que constituye una porción relativamente pequeña pero muy significativa del carbono global. Algo del carbono se disuelve en el agua superficial y en el agua subterránea como HCO_3^- ó $CO_{2(acuoso)}$ molecular. Una gran cantidad del carbono está presente en minerales, particularmente carbonatos de magnesio y de calcio tales como el $CaCO_3$. La fotosíntesis fija el C inorgánico como carbono biológico, repre-

Copyrighted material

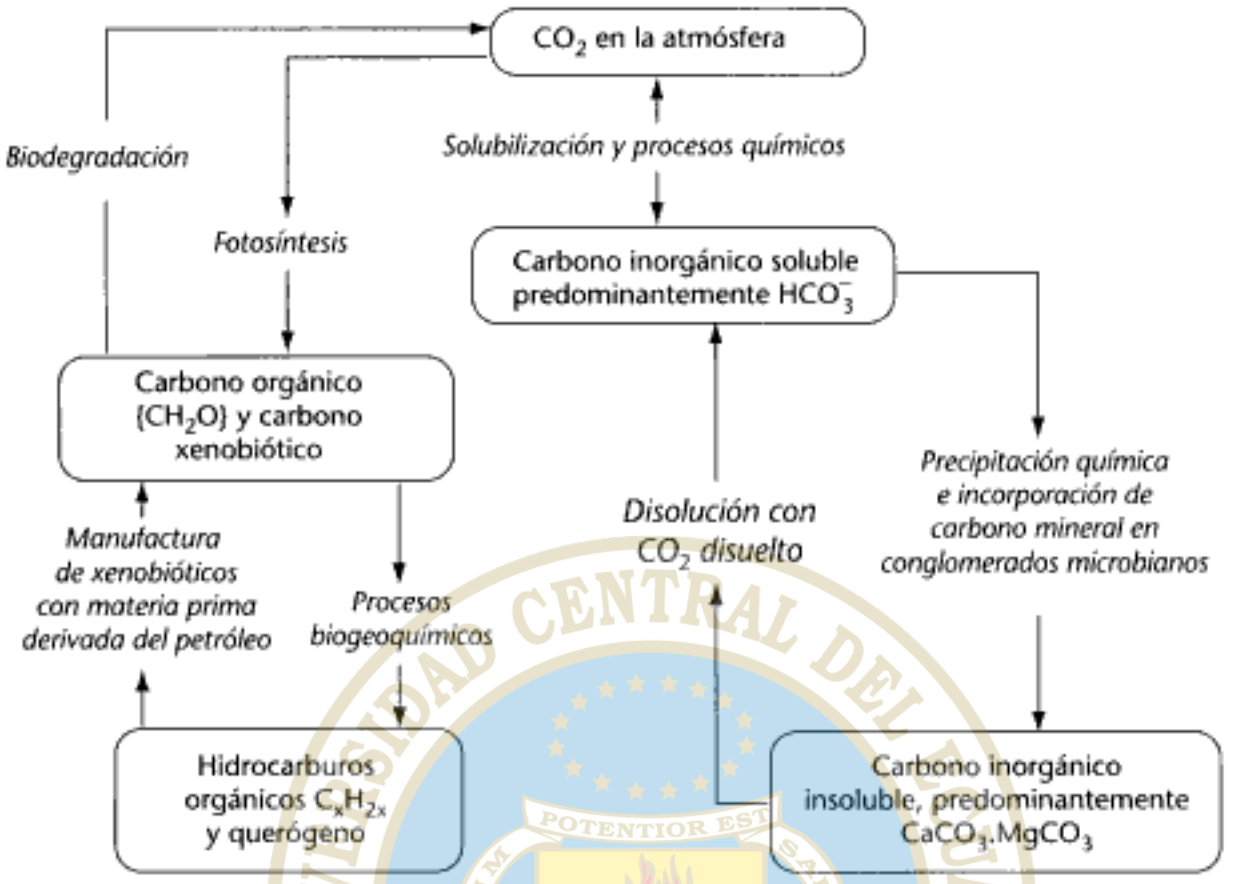


Figura 1.3 El ciclo del carbono. El carbono mineral se mantiene en un depósito de calcita, $CaCO_3$, del que puede lixiviarse a una disolución mineral en forma de ión bicarbonato disuelto, HCO_3^-, que se forma cuando el $CO_{2(acuoso)}$ disuelto reacciona con el $CaCO_3$. En la atmósfera el carbono está presente como dióxido de carbono, CO_2. El dióxido de carbono atmosférico es fijado como materia orgánica (representada por la fórmula general $\{CH_2O\}$) por la fotosíntesis y el carbono orgánico se libera como CO_2 por la descomposición microbiana de la materia orgánica

sentado como $\{CH_2O\}$ que es un constituyente de todas las moléculas de los seres vivos. Otra fracción del carbono se fija como petróleo y gas natural, con una cantidad mucho mayor como el *querógeno* de hidrocarburos (la materia orgánica en el esquisto bituminoso, a diferencia de los compuestos basados en hidrocarburos), carbón y lignito. Mediante procesos industriales, los hidrocarburos se convierten en compuestos xenobióticos, con grupos funcionales que contienen halógenos, oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre. Aunque son una cantidad muy pequeña del carbono ambiental total, estos compuestos son particularmente significativos debido a sus efectos químicos toxicológicos.

Un aspecto importante del ciclo del carbono, es el hecho de que constituye el ciclo por el cual la energía solar se transfiere a los sistemas biológicos y, finalmente, a la geosfera y a la antroposfera como carbono fósil y combustibles fósiles. El carbono orgánico, o biológico, $\{CH_2O\}$, está contenido en moléculas ricas en energía, que pueden reaccionar bioquímicamente con el oxígeno molecular, O_2, para regenerar dióxido de carbono y producir ener-

Copyrighted material

gía. Esto puede ocurrir bioquímicamente en un organismo a través de la respiración o reacción aerobia o puede ocurrir por la combustión, como cuando se queman combustibles fósiles o madera.

Los microorganismos están fuertemente involucrados en el ciclo del carbono, como mediadores de reacciones bioquímicas cruciales, que se discuten después en esta sección. Las algas fotosintéticas son agentes predominantes en la fijación del carbono en el agua; según consumen CO_2 para producir biomasa, el pH del agua aumenta, posibilitando la precipitación de $CaCO_3$ y $CaCO_3.MgCO_3$. El carbono orgánico fijado por los microorganismos se transforma en petróleo fósil, querógeno, carbón, y lignito, gracias a los procesos biogeoquímicos. Los microorganismos degradan el carbono orgánico de la biomasa, del petróleo y de fuentes xenobióticas, devolviéndolo finalmente a la atmósfera como CO_2. Los hidrocarburos, como los del petróleo crudo y algunos hidrocarburos sintéticos, son degradados por los microorganismos. Éste es un mecanismo importante para la eliminación de hidrocarburos contaminantes, como los que son derramados accidentalmente en la tierra o en el agua. La biodegradación también puede usarse para tratar compuestos que contienen carbono en residuos peligrosos.

El ciclo del nitrógeno

Como se muestra en la Figura 1.4, el nitrógeno se encuentra de forma prominente en todas las esferas del ambiente. La atmósfera está constituida en un 78% en volumen por nitrógeno elemental, N_2, y constituye un depósito inagotable de este elemento esencial. El nitrógeno, aunque constituye una parte mucho menor de la biomasa que el carbono y el oxígeno, es un constituyente esencial de las proteínas. La molécula de N_2 es muy estable por lo que su ruptura en átomos que puedan ser incorporados a formas químicas inorgánicas y orgánicas es un paso limitante en el ciclo del nitrógeno. Esto ocurre por procesos muy enérgicos como los relámpagos, cuyas descargas producen óxidos de nitrógeno. El nitrógeno elemental también se incorpora en formas enlazadas químicamente o **se fija** por procesos bioquímicos mediados por los microorganismos. El nitrógeno biológico se mineraliza a formas inorgánicas durante la descomposición de la biomasa. Se fijan grandes cantidades de nitrógeno sintéticamente bajo condiciones de alta temperatura y presión, según la siguiente reacción global:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad (1.5.1)$$

La producción de N_2 y N_2O gaseosos por los microorganismos y su liberación a la atmósfera completa el ciclo del nitrógeno a través de un proceso llamado desnitrificación. El ciclo del nitrógeno se discute en el Capítulo 2 desde el punto de vista de los procesos microbianos.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

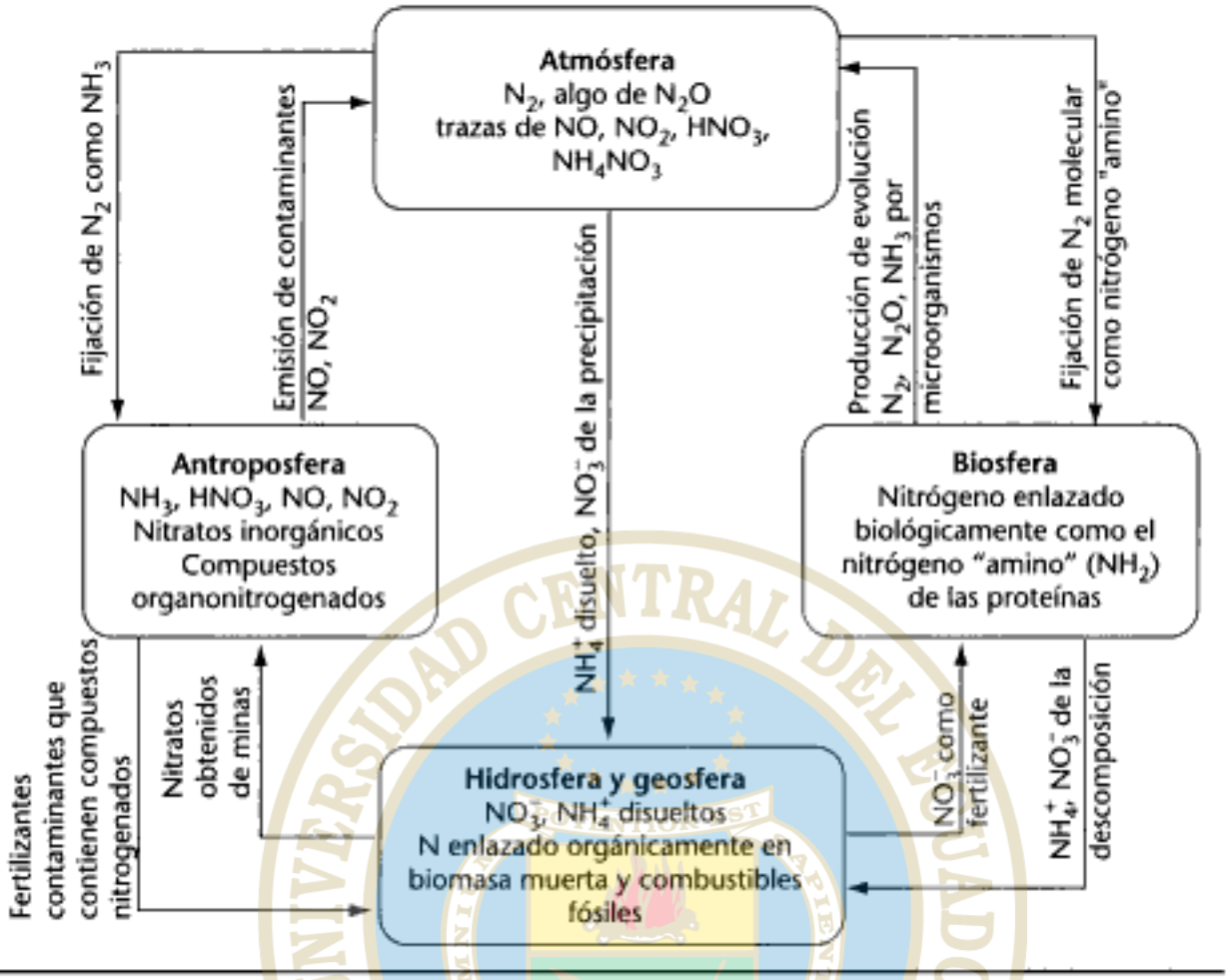


Figura 1.4 El ciclo del nitrógeno

El ciclo del oxígeno

El **ciclo del oxígeno** se discute en el Capítulo 8 y se ilustra en la Figura 1.5 (ver también la Figura 8.6). Involucra el intercambio de oxígeno entre la forma elemental de O_2 gaseoso, contenido en el enorme reservorio que es la atmósfera y el O químicamente enlazado en el CO_2, el H_2O, los minerales y la materia orgánica. Este ciclo está fuertemente ligado con otros ciclos elementales, particularmente con el del carbono. El oxígeno elemental se enlaza químicamente por medio de varios procesos que generan energía, particularmente la combustión y los procesos metabólicos en los organismos. Este elemento se libera en la fotosíntesis y se recombina fácilmente, de manera que oxida a otras especies, como el carbono, en la respiración llevada a cabo por los organismos vivos, o el carbono y el hidrógeno en la combustión de combustibles fósiles, como por ejemplo el metano:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (1.5.2)$$

Copyrighted material

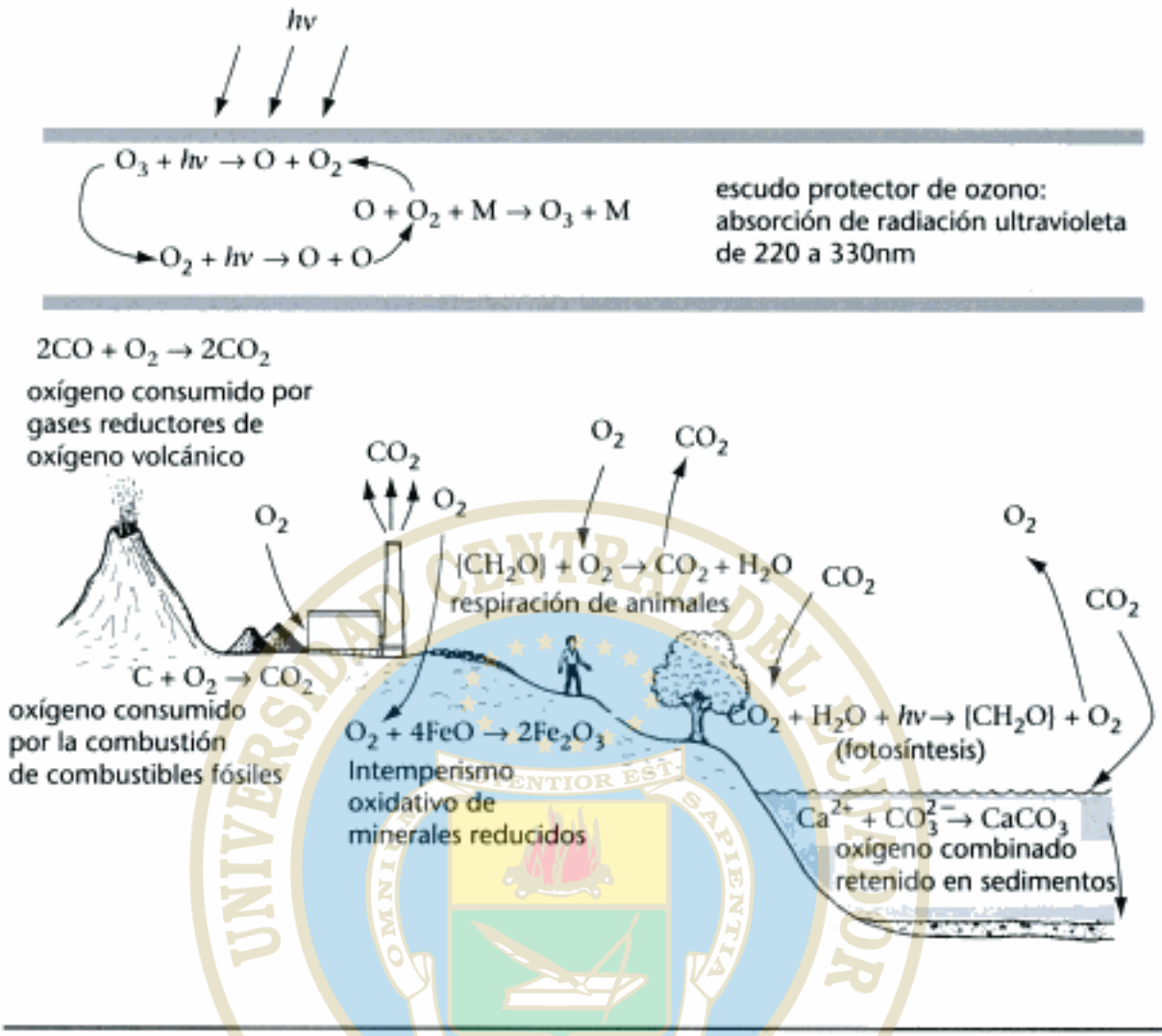


Figura 1.5 Intercambio de oxígeno entre la atmósfera, la geosfera, la hidrosfera y la biosfera

El oxígeno elemental también oxida a sustancias inorgánicas como el hierro(II) en sus formas minerales:

$$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \qquad (1.5.3)$$

Un aspecto particularmente importante del ciclo del oxígeno es el ozono estratosférico, O_3. Como se discute en el Capítulo 8, Sección 10, una concentración relativamente pequeña de ozono en la estratosfera, situada arriba de la troposfera, a más de 10 kilómetros de altura en la atmósfera, filtra la radiación ultravioleta en el intervalo de longitudes de onda de 220-330 nm, protegiendo así la vida en la Tierra de los efectos dañinos de esta radiación.

El ciclo del oxígeno se completa por el retorno del O_2 elemental a la atmósfera. La forma en que esto ocurre es mediante la fotosíntesis a través de las plantas. El proceso de fotosíntesis fija el carbono del dióxido de carbono atmosférico en la biomasa de las plantas y libera O_2 elemental a la atmósfera.

Copyrighted material

El ciclo del fósforo

El **ciclo del fósforo** (Figura 1.6), es crucial porque el fósforo es normalmente el nutriente limitante en los ecosistemas. No hay formas gaseosas estables comunes del fósforo, por lo que el ciclo del fósforo es endógeno. En la geosfera el fósforo es retenido principalmente en minerales poco solubles, como la hidroxiapatita, una sal de calcio, cuyos depósitos constituyen la mayor reserva de fosfato ambiental. El fósforo soluble de los minerales de fosfato y de otras fuentes, como los fertilizantes, es asimilado por las plantas e incorporado en los ácidos nucleicos, que constituyen el material genético de los organismos. La mineralización de la biomasa por la descomposición microbiana devuelve el fósforo a la disolución salina, de la que puede precipitar como materia mineral.

La antroposfera es un depósito importante de fósforo en el ambiente. Se extraen grandes cantidades de fosfatos de los minerales de fosfato para fertilizantes, productos químicos industriales y aditivos para alimentos. El fósforo es un constituyente de algunos compuestos extremadamente tóxicos, especialmente de los insecticidas organofosforados y de algunos gases militares venenosos, como el tristemente célebre Sarin y el agente VX.

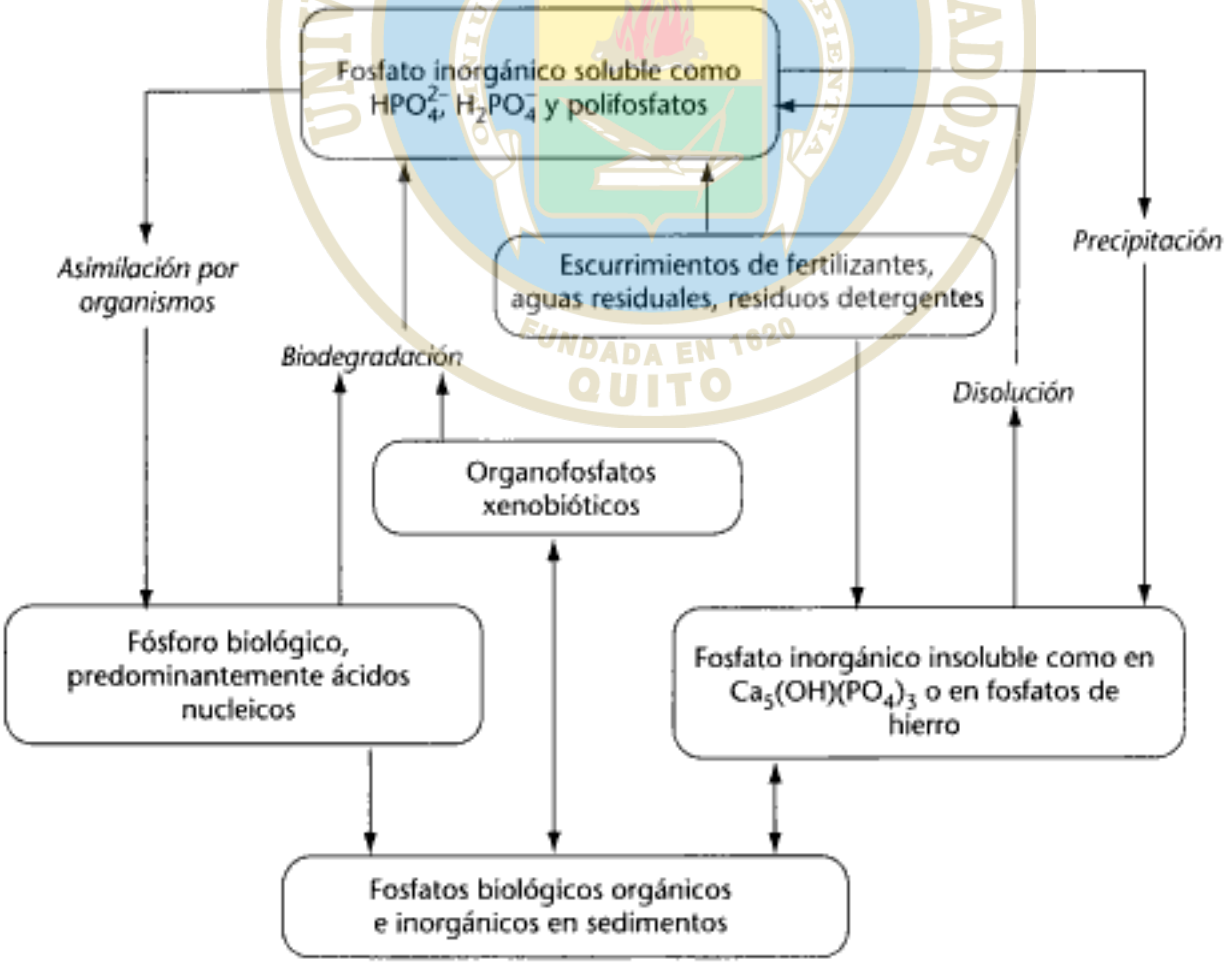


Figura 1.6 El ciclo del fósforo

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El ciclo del azufre

El **ciclo del azufre**, que se ilustra en la Figura 1.7, es relativamente complejo porque involucra varias especies gaseosas, minerales poco solubles y varias especies en disolución. Este ciclo está ligado con el del oxígeno porque el azufre se combina con este elemento para formar dióxido de azufre gaseoso, SO_2, que es un contaminante atmosférico y el ión sulfato, SO_4^{2-}, soluble en agua. Entre las especies importantes involucradas en el ciclo del azufre están el sulfuro de hidrógeno gaseoso, H_2S, conocido ampliamente como ácido sulfhídrico; el sulfuro de dimetilo volátil, $(CH_3)_2S$, que es liberado a la atmósfera por los procesos biológicos en los océanos; los sulfuros minerales, como el PbS, abundantes en la naturaleza; el ácido sulfúrico, H_2SO_4, el principal constituyente de la lluvia ácida y el azufre biológicamente enlazado en las proteínas que lo contienen.

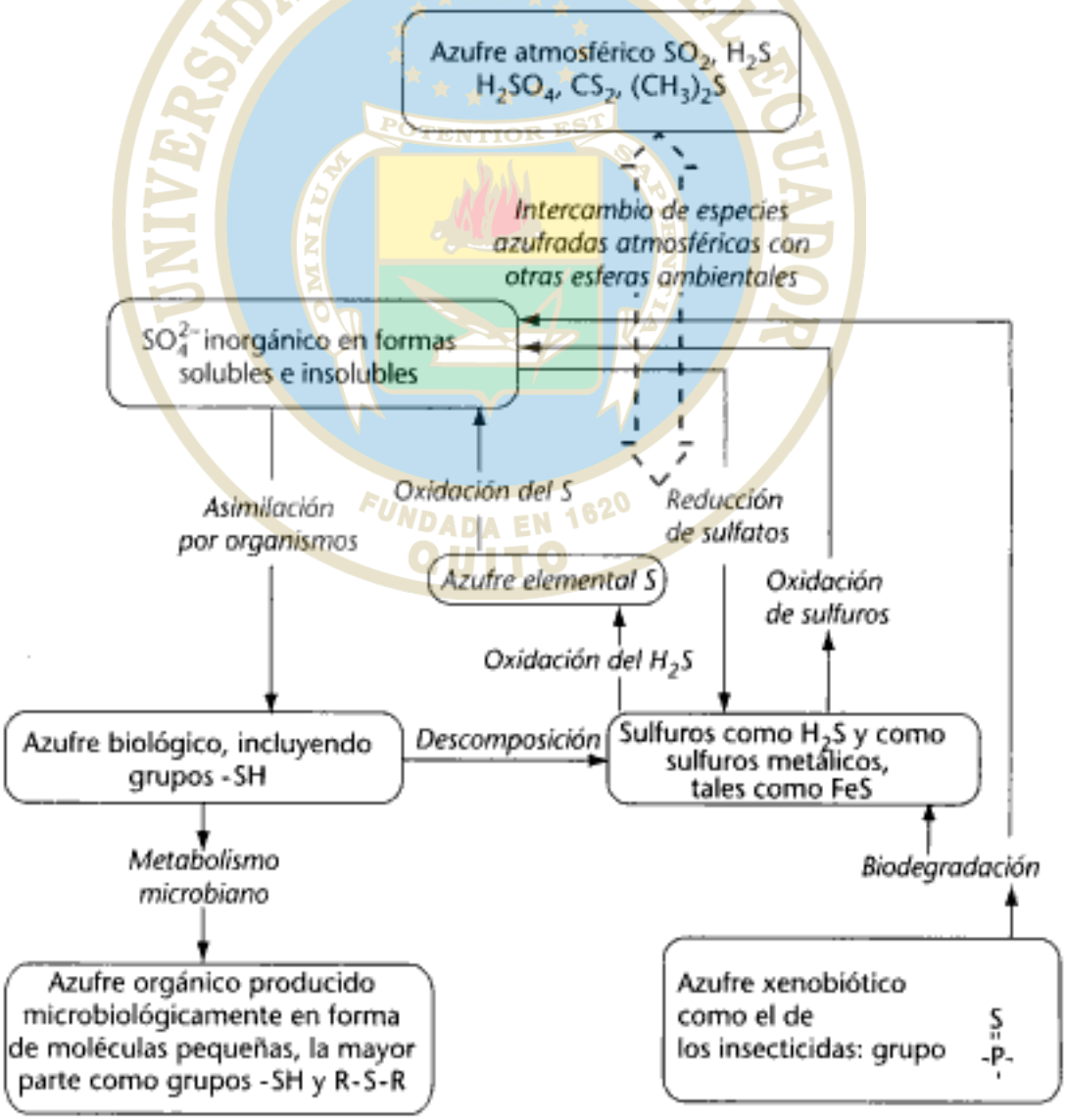


Figura 1.7 El ciclo del azufre

Copyrighted material

En lo que concierne a la contaminación, la parte más significativa del ciclo del azufre es la presencia del gas contaminante SO_2 y del H_2SO_4 en la atmósfera. El primero es un contaminante gaseoso del aire, algo tóxico, producido en la combustión de los materiales fósiles que contienen azufre, especialmente el carbón y el petróleo. El dióxido de azufre se discute más adelante como contaminante del aire en los Capítulos 8 y 9. El mayor efecto perjudicial del dióxido de azufre en la atmósfera es su tendencia a oxidarse para producir ácido sulfúrico. Esta especie es responsable de la precipitación ácida o "lluvia ácida", que se discute como uno de los principales contaminantes atmosféricos en esos mismos capítulos.

1.6 Impacto humano y contaminación

Las demandas de una población creciente, unidas con el deseo de la mayoría de las personas de un estándar de vida material superior, traen como resultado la contaminación mundial en una escala masiva. Las cinco esferas ambientales principales pueden padecer la contaminación, además de estar todas ellas vinculadas a los fenómenos de polución. Por ejemplo, algunos gases emitidos a la atmósfera pueden convertirse en ácidos fuertes por procesos químicos atmosféricos, precipitar a la superficie terrestre como lluvia ácida y contaminar el agua con su acidez. Los residuos dañinos que se desechan inadecuadamente, pueden lixiviarse al agua subterránea que, eventualmente, se libera como agua contaminada en los arroyos.

Algunas definiciones de la contaminación

En algunos casos la contaminación es un fenómeno bien definido, en otros queda en gran parte a juicio del espectador. Los residuos tóxicos de solventes organoclorados que se lixivian al agua de suministro, desde vertederos de residuos químicos peligrosos, son contaminantes desde todos los puntos de vista. Sin embargo, la música de rock fuerte, amplificada a un nivel de altos decibelios por el a veces cuestionable milagro de la electrónica moderna, es agradable a algunas personas, mientras que es una forma muy definida de contaminación sonora para otras. Frecuentemente, el tiempo y el lugar determinan lo que se entiende por contaminante. El fosfato, que se debe eliminar de las aguas residuales es, químicamente, el mismo fosfato que el granjero, a pocos kilómetros de distancia, tiene que comprar a precios altos como fertilizante. La mayoría de los contaminantes son, de hecho, recursos que han terminado como residuos. Como los recursos se vuelven cada vez más escasos y caros, la presión económica puede proporcionar el ímpetu para solucionar muchos problemas de contaminación.

Copyrighted material

Una definición razonable considera **contaminante** a una sustancia presente en concentración mayor que la natural como resultado de la actividad humana, que tiene un efecto perjudicial neto en el medio ambiente o sobre algo de valor en ese ambiente. Cada contaminante se origina en una fuente. La fuente es particularmente importante porque generalmente es el lugar lógico para eliminar la contaminación. Después de que un contaminante es liberado de una fuente, puede actuar sobre un receptor. El receptor es aquello que es afectado por el contaminante. Los seres humanos, a quienes les arden los ojos cuando están expuestos a compuestos oxidantes en la atmósfera, son receptores. Las pequeñas truchas que pueden morir después de la exposición al ácido de la lluvia ácida en el agua, también son receptores. Eventualmente, si el contaminante es duradero, puede depositarse en un sumidero, un depósito a largo plazo del contaminante. Allí permanecerá durante mucho tiempo, aunque no necesariamente para siempre. Así, una pared de calcita puede ser un sumidero o depósito para el ácido sulfúrico atmosférico a través de la reacción,

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2 \qquad (1.6.1)$$

que fija el sulfato, quedando éste integrado en la composición de la pared.

La contaminación en las diferentes esferas del ambiente

La contaminación del agua superficial y del agua subterránea se discute con más detalle en los siguientes dos capítulos y los contaminantes del aire se tratan en los Capítulos 8 y 9. Los contaminantes tóxicos se discuten en el Capítulo 11, mientras que los residuos peligrosos se discuten en los Capítulos 12 y 13.

1.7 Transporte y destino químico

El movimiento y el destino de los contaminantes ambientales son aspectos clave en la determinación de sus impactos. Esta preocupación se trata por la disciplina conocida como **transporte y destino químico** o **transporte y destino ambiental** (Hemond y Fechner-Levy, 2000). La Figura 1.8 ilustra las vías principales involucradas en el transporte y destino químico. Las sustancias consideradas como contaminantes casi siempre se originan en la antroposfera (aunque sustancias como los gases volcánicos que contienen azufre también pueden actuar como contaminantes). Estas sustancias pueden pasar

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

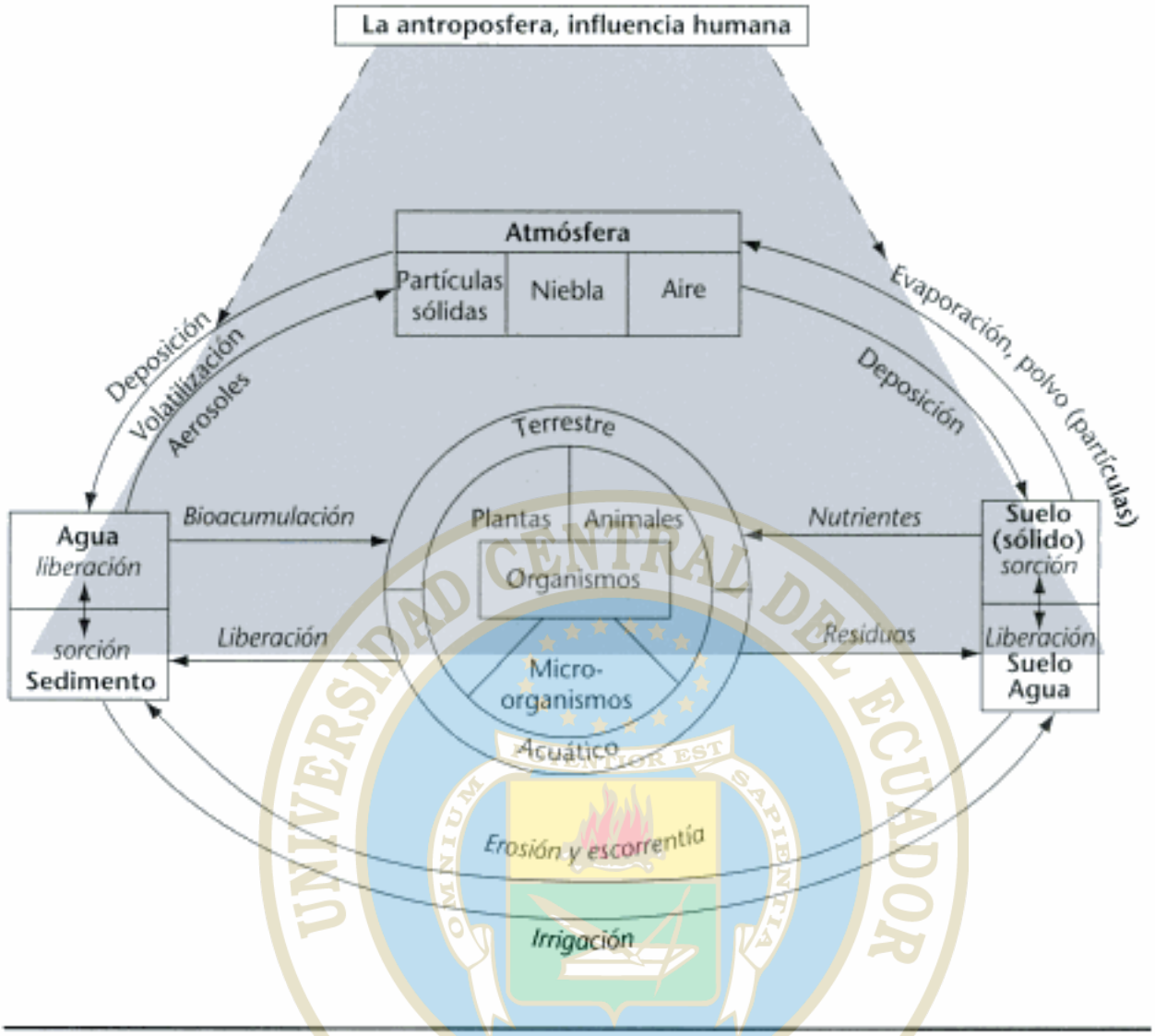


Figura 1.8 Intercambio de contaminantes liberados por la antroposfera entre varios segmentos de las otras esferas ambientales mostrando las vías involucradas en el transporte y destino químico

al aire, la tierra, el agua (superficial o subterránea), a los sedimentos y a la biota (las plantas y los animales). El lugar donde tales sustancias van a parar y lo que hacen, depende de sus propiedades y de las condiciones del medio ambiente en que son introducidas. Como regla general, el transporte y destino de los contaminantes está controlado por su **transporte físico** (el movimiento sin reaccionar o interactuar con otras fases) y su **reactividad**, que incluye reacciones químicas o bioquímicas o interacciones físicas con otras fases.

Es conveniente ver el transporte y destino ambiental en función de tres compartimientos ambientales principales: (1) la atmósfera, (2) las aguas superficiales y (3) la superficie terrestre y el subsuelo, que incluye el suelo, los estratos minerales y las aguas subterráneas. Estos compartimientos se ilustran en la Figura 1.9.

Copyrighted material

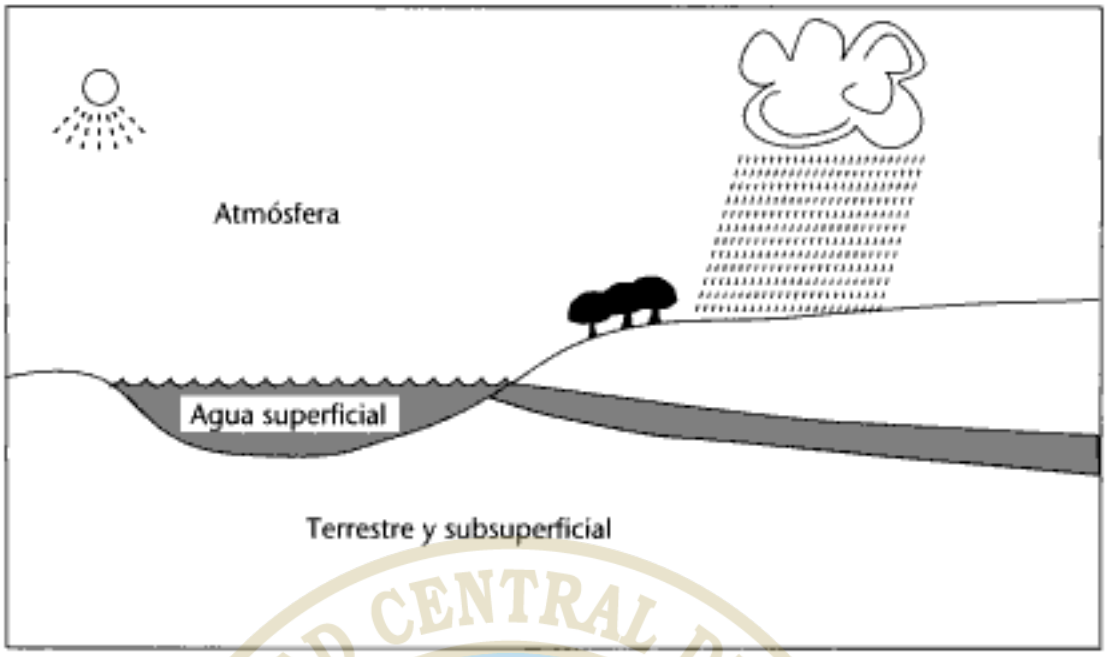


Figura 1.9 Los tres compartimientos ambientales principales considerados en el transporte y destino ambiental

Transporte físico

Aunque hay numerosos procesos de transporte físico, dependiendo del medio en que se encuentren los contaminantes, aquéllos pueden dividirse en dos categorías. La primera de éstas es la **advección**, que se debe al movimiento de masas de fluidos que simplemente llevan los contaminantes con ellos. La advección vertical de aire o agua se denomina **convección**. El segundo tipo de movimiento de las especies químicas es el **transporte por difusión** o **transporte de Fick**, más comúnmente considerado como difusión molecular, que consiste en la tendencia natural de las moléculas a moverse desde las regiones de alta concentración a las regiones de más baja concentración por el movimiento aleatorio de las moléculas. El transporte por difusión también se asemeja a la mezcla ligeramente turbulenta, como la que puede verse en los remolinos de un arroyo que fluye; en el aire ocurre un fenómeno similar. La mezcla que ocurre cuando el agua fluye alrededor y entre las partículas pequeñas cuando fluye bajo tierra, también se trata como una forma de transporte por difusión.

Los contaminantes atmosféricos se mueven con el viento y las corrientes aéreas, por procesos de difusión y por deposición y suspensión de partículas de aerosol atmosféricas. Los contaminantes hidrosféricos se mueven por corrientes en el agua, por procesos de mezcla turbulenta, por difusión y por la deposición y suspensión de partículas. En la fase sólida del suelo, como las formaciones minerales, los contaminantes se mueven por la acción del agua subterránea o por la difusión en la fase vapor. La movilidad de los contami-

Copyrighted material

nantes depende obviamente de la fluidez del medio en que están contenidos. Los contaminantes en la atmósfera pueden moverse incluso a varios kilómetros por hora incorporados en el viento, mientras que su movimiento en el suelo y en sólidos puede ser casi imperceptible.

Reactividad

La reactividad incluye reacciones químicas, procesos bióticos, la unión a superficies y la liberación desde éstas. Los procesos de reactividad incluyen las dos categorías amplias de reacciones químicas citadas, así como el intercambio entre fases. En el agua, el intercambio entre fases puede incluir la unión de especies solubles a partículas suspendidas en el agua y, en el aire, podría incluir la evaporación y condensación de las especies. Los procesos bióticos entran en la amplia categoría de intercambio entre fases, pero cualquiera de las reacciones bioquímicas que sufren los contaminantes incorporados por los organismos, son obviamente cambios químicos.

El balance de masa

Como toda la materia, los contaminantes están gobernados por la **conservación de la masa** que sencillamente da cuenta de toda la materia en un contaminante, adondequiera que éste se mueva y cualesquiera que sean las reacciones que pueda experimentar. Al considerar la conservación de masa en el medio ambiente, es útil definir un **volumen de control** como una parte del medio ambiente dentro de la cual se encuentran todas las fuentes y sumideros de un contaminante y a través de cuyos límites puede conocerse el movimiento del contaminante. En relación con tal porción del ambiente, un contaminante se describe por la **relación de balance de masa**, tal como se muestra en la Figura 1.10. Un caso especial de la relación de balance de masa que, a menudo simplifica el estudio del transporte y destino ambiental, es cuando no hay ningún cambio neto en la masa de contaminante dentro del volumen de control, ésta es la condición de **estado estacionario**.

Un volumen de control típico podría ser el agua en un lago, sin incluir la capa del sedimento. La incorporación de una sustancia al sedimento dependería de la afinidad relativa de la sustancia por el agua y el sedimento. Por ejemplo, una sustancia relativamente hidrófoba tendría una fuerte tendencia a dejar la fase acuosa y entrar en la fase orgánica en el sedimento. Una sustancia volátil tendería a evaporarse en la superficie. La sustancia podría transformarse por procesos de biodegradación mediados por microorganismos suspendidos en el agua del lago. El agua podría fluir hacia el lago desde un arroyo y hacia fuera del lago a través de una corriente de salida. A partir de estas consideraciones debe ser obvio que aunque el concepto de la relación de balance de masa es claro, su cálculo para una sustancia en un volumen de control particular puede resultar bastante complicado.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Distribución entre fases

La **distribución entre fases** es muy importante en el transporte y destino ambiental. Puede involucrar el movimiento entre los compartimientos ambientales principales mostrados en la Figura 1.8 o puede conllevar el reparto entre las fases dentro de un compartimiento ambiental. Por ejemplo, un contaminante gaseoso en la atmósfera podría ser captado por las hojas de las plantas y moverse del compartimiento atmosférico al terrestre o podría absorberse en la materia que está en la atmósfera en forma de partículas. Una especie química en el subsuelo puede absorberse por las partículas del suelo, disolverse en el agua o, incluso, puede repartirse hacia los espacios de aire en la tierra.

Los distintos factores involucrados en el reparto de especies ambientales entre las fases, se abordan con más detalle en los capítulos que tratan de la hidrosfera, la atmósfera y la geosfera (del 2 al 10); aquí se mencionan algunos ejemplos. La tendencia de una sustancia a repartirse entre el agua y los sólidos en contacto con el agua depende de la solubilidad en agua de la sustancia (tendencias hidrófilas). En el agua, una sustancia que tiene una presión de vapor alta tenderá a evaporarse en la atmósfera. Las especies en la atmósfera que son organofílicas pueden ser captadas por las superficies semejantes a la cera en la estructura de las plantas, como las agujas del pino.

Hay dos maneras mediante las cuales una sustancia puede ser secuestrada por otra fase. Puede unirse a la superficie, como ocurre cuando algunos contaminantes orgánicos en el agua interaccionan con la superficie de los sólidos o puede realmente incorporarse al seno del material al que está enlazado.

1.8 Transporte y destino químico en la atmósfera, la hidrosfera y la geosfera

Esta sección trata brevemente el transporte y el destino químico de las sustancias en la atmósfera, la hidrosfera y la geosfera. Es importante tener una perspectiva rudimentaria del transporte y del destino químico en estas esferas para su comprensión posterior dentro de este mismo libro. Estos aspectos se discuten con más detalle en los capítulos posteriores que tratan a cada una de las esferas del ambiente.

Contaminantes en la atmósfera

Las sustancias que tienden a ser transportadas a la atmósfera son las relativamente volátiles. Tales sustancias incluyen las que son gases bajo las condiciones ambientales normales, como el óxido nítrico, NO, o el monóxido de carbono, CO. Se denominan compuestos orgánicos volátiles, COV o VOC,

Copyrighted material

por sus siglas en inglés (*volatile organic compounds*), a cierto número de compuestos orgánicos, como la gasolina y los clorofluorocarburos. Los compuestos orgánicos menos volátiles, que no obstante entran en el aire, se clasifican como compuestos orgánicos semi-volátiles.

Una consideración importante con respecto a las sustancias que entran en la atmósfera es su grado de hidrofobicidad. Las sustancias hidrófobas, que incluyen cierto número de compuestos orgánicos volátiles y de compuestos orgánicos semi-volátiles, son aquéllas que son repelidas por el agua. Sus opuestos, los compuestos hidrófilos, se disuelven fácilmente en el agua y se eliminan de la atmósfera por precipitación (la lluvia). Por ejemplo, tanto el metanol como el diclorometano son compuestos orgánicos volátiles, pero el metanol es muy soluble en agua y es eliminado rápidamente de la atmósfera por la lluvia, mientras que el diclorometano es hidrófobo y tiende a permanecer en el aire.

Varios contaminantes importantes del aire están en forma de partículas, habitualmente llamadas materia particulada e, incluso, se usan sus siglas en inglés, PM, por *particulate matter*. Las partículas pueden ser transportadas directamente a la atmósfera a partir de fuentes antropogénicas como las centrales eléctricas térmicas de carbón, que emiten cenizas o pueden formarse por las reacciones entre gases, como ocurre cuando se forman las partículas características de la niebla o nebuloso fotoquímico a partir de los vapores de hidrocarburos o fuentes diversas de compuestos carbonosos, óxidos de nitrógeno y oxígeno en la atmósfera. Las partículas pesadas tienden a asentarse rápidamente y depositarse en el suelo o en la superficie de las hojas de las plantas o paredes o techos de edificios. Las partículas más ligeras tienden a permanecer en la atmósfera por más tiempo y viajar más lejos de sus fuentes. Las partículas de materiales solubles en agua o con superficies hidrófilas son eliminadas rápidamente por la lluvia y pueden entrar en los cuerpos de agua superficiales e incluso subterráneos.

Contaminantes en la hidrosfera

Los contaminantes pueden verterse directamente al agua o pueden entrar en ella desde la atmósfera o por escorrentía desde el suelo. Debe considerarse tanto el agua superficial como el agua subterránea. El agua subterránea puede recoger los contaminantes desde el agua superficial contaminada que fluye de la superficie a los acuíferos subterráneos, como parte del proceso de recarga. Otra fuente de contaminación de gran importancia es el lixiviado de residuos que han sido evacuados inadecuadamente en la superficie o en los vertederos. Los productos químicos particularmente solubles (hidrófilos) tienen una fuerte tendencia a quedar disueltos en el agua y a moverse con el flujo del agua superficial o subterránea. Las especies más hidrófobas en el agua tendrán una tendencia mayor a ser retenidas en las superficies minerales (en el agua subterránea) o en los sedimentos (en el agua superficial).

Copyrighted material

La tendencia de un soluto en el agua a ser retenido por el suelo, el sedimento o el mineral acuífero, se expresa mediante el parámetro Kd, comúnmente llamado **coeficiente de partición suelo-agua** y que se expresa como

$$Kd = \frac{Cs}{Cw} \tag{1.8.1}$$

donde Cs es la concentración de equilibrio del contaminante en el sólido y Cw es la concentración de equilibrio del contaminante en el agua. La fracción orgánica del material sólido en el suelo, en los sedimentos e, incluso, en los minerales es a menudo el material con afinidad predominante por los contaminantes orgánicos. Designando esta fracción como f_{oc} y el coeficiente de partición del contaminante orgánico para el sólido orgánico puro como Koc, se cumple lo siguiente:

$$Kd = f_{oc} \times K_{oc} \tag{1.8.1}$$

Esta relación muestra que cuando se incrementa la fracción de sorbente orgánico en el sólido, también se incrementa el valor efectivo de Kd.

Contaminantes en la geosfera

El transporte de contaminantes en la geosfera ocurre principalmente por el movimiento de las aguas subterráneas a través de las formaciones de rocas que componen los acuíferos. En casos donde el material mineral acuífero está compuesto de materia finamente dividida como la arena, los contaminantes en el agua subterránea están expuestos continuamente a la superficie mineral y pueden ser absorbidos por ella. Muy comúnmente, sin embargo, el acuífero consiste en piedra sólida fragmentada por fracturas a través de las cuales el agua subterránea puede moverse rápidamente y a distancias largas. En tal caso, los contaminantes no tienen oportunidad para ser captados por la superficie mineral. Esto da lugar a la aparición rápida de contaminantes en una fuente de agua que se infiltre en pozos de suministro de agua potable. Han ocurrido numerosos casos en que la contaminación en la superficie, tal como la producida por metales pesados o solventes orgánicos, se ha infiltrado rápidamente en el agua subterránea y movido hacia un pozo usado como fuente de agua. Un caso interesante es el de los líquidos densos de fases no acuosas, LDFNA (DNAPL, por sus siglas en inglés, *dense non aqueous phase liquids*) que se hunden hasta el fondo del acuífero y se acumulan como depósitos de material que emergen en manantiales o fuentes de agua.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Literatura citada

Eby, G. Nelson. 2003. *Principles of Environmental Geochemistry.* Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Jacobson, Michael F., Charlson, Robert J., Rodhe, Henning. 2000. *Earth System Science From Biogeochemical Cycles to Global Changes,* Academic Press, Nueva York, EEUUA.

Faure, Gunter. 1991. "Geochemical Cycles," en *Inorganic Geochemistry,* Macmillan Publishing Co., Cap. 23, pp. 500-525, Nueva York, EEUUA.

Hemond, Harold F., Fechner-Levy, Elizabeth J. 2000. *Chemical Fate and Transport in the Environment.* 2a ed., Academic Press, Nueva York, EEUUA.

Molina, J. Mario. 1995. Efecto de los clorofluorocarburos sobre el ambiente. Videoconferencia. UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

Referencias complementarias

Alexander, David E., Rhodes W. 1999. *Encyclopedia of Environmental Science.* Fairbridge, Eds., Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Anónimo. 1999. *Encyclopedia of Environmental Sciences* (Encyclopedia of Earth Sciences). Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Boehnke, D. Neal, Del Delumyea, R. 1999. *Laboratory Experiments in Environmental Chemistry.* Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Boeker, Egbert, van Grondelle, Rienk. 2001. *Environmental Science: Physical Principles and Applications.* John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Botkin, Daniel B., Keller, Edward A. 2002.*Environmental Science: Earth as a Living Planet.* 4a ed., John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Enger, Eldon D., Smith, Bradley F. 2001. *Environmental Science: A Study of Interrelationships.* McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Evangelou, V. P. 1998. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications.* John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Gorsuch, Joseph W., Kramer, James R. La Point, Thomas W. 2003. *Environmental Transport, Fate, Effects, and Models: Papers from Environmental Toxicology and Chemistry, 1983 to 2002.* Society of Environmental Toxicology & Chemistry, Pensacola, FL, EEUUA.

Lehr, Jay H., Lehr, Janet K. Eds., 2000. *Standard Handbook of Environmental Science, Health, and Technology.* McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Mackenzie, Fred T. 2002. *Our Changing Planet: An Introduction to Earth System Science and Global Environmental Change.* 3a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Mayer, J. Richard. 2000. *Connections in Environmental Science: A Case Study Approach.* McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Meyers, Robert A., Ed. 1999. *Encyclopedia of Environmental Pollution and Cleanup,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, EEUUA.

Mongillo, John, Zierdt-Warshaw, Linda. 2000. *Encyclopedia of Environmental Science.* Oryx Press, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

Nazaroff, William W., Alvarez-Cohen, Lisa. 2000. *Environmental Engineering Science*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Nebel, Bernard J., Wright, Richard T. 2002. *Environmental Science: Toward A Sustainable Future*. 8a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

O'Neill, P. 1998. *Environmental Chemistry*. 3a ed., Stanley Thornes Publishing Ltd, Nueva York, EEUUA.

Sawyer, Clair N., McCarty, Perry L., Parkin, Gene F. 2002. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. 5a ed., McGraw-Hill, NuevaYork, EEUUA.

Schwarzenbach, Rene P., Gschwend, Philip M., Imboden, Dieter M. 2002. *Environmental Organic Chemistry*, 2a ed., John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Schwedt, Georg. 2001. *The Essential Guide to Environmental Chemistry*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Sparks, Donald L. 2002. *Environmental Soil Chemistry*. 2a ed., Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Spellman, Frank R. 1999. *The Science of Environmental Pollution*. Technomic Publishing Co, Nueva York, EEUUA.

Sullivan, Thomas F. P. Ed. 1999. *Environmental Law Handbook*. 15a ed., Government Institutes, Rockville, MD, EEUUA.

Underwood, Larry. 2000. *Case Studies in Environmental Science*. 2a ed., Brooks/Cole Publishing Co., Monterey, CA, EEUUA.

Van Loon, Gary W., Duffy, Stephen J. 2000. *Environmental Chemistry: A Global Perspective*. Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Weiner, Eugene R. 2000. *Applications of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Williams, Ian. 2001. *Environmental Chemistry: A Modular Approach*. John Wiley & Son, Nueva York, EEUUA.

Winfield, Alan. 2000. *Environmental Chemistry*. 2a ed., Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Worldwatch Institute. 2003. *State of the World 2003*. Worldwatch Institute, Williamsport, PA, EEUUA.

Worldwatch Institute. 2003. *Vital Signs 2003*. Worldwatch Institute, Williamsport, PA, EEUUA.

Wright, John. 2002. *Environmental Chemistry*. Routledge, Nueva York, EEUUA.

Yen, Teh Fu. 1999. *Environmental Chemistry: Essentials for Engineering Practice*. Vols 4A, 4B, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Preguntas y problemas

1. Examine la Figura 1.1 e identifique cada "esfera" con sus dos primeras letras At, Hi, An, Bi, Ge. Coloque cada uno los siguientes ejemplos con la flecha apropiada, indicando la dirección de su movimiento con una anotación tal como At→Hi: (a) La mena de hierro usada para la fabricación de acero, (b) el calor residual proveniente de la generación de electricidad a partir de carbón, (c) el heno, (d) el algodón, (e) el agua del océano según entra en el ciclo hidrológico, (f) la nieve, (g) el argón usado como pantalla de gas inerte para soldar.

Copyrighted material

2. Explique cómo la Figura 1.1 ilustra la definición de química ambiental dada al principio de la Sección 1.3.
3. Distinga entre la geosfera, la litosfera y la corteza de la Tierra. ¿Qué ciencia se ocupa de esas partes del medio ambiente?
4. Defina los ciclos de la materia y explique cómo la definición dada se relaciona con la definición de química ambiental.
5. ¿Cuáles son los rasgos principales del ciclo del carbono?
6. Describa el papel de los organismos en el ciclo del nitrógeno.
7. Describa cómo el ciclo del oxígeno se relaciona estrechamente con el ciclo del carbono.
8. ¿En qué aspecto importante el ciclo del fósforo difiere de los ciclos de otros elementos similares como nitrógeno y azufre?

9. Como regla general, el transporte y destino de contaminantes se controla por su transporte físico y su reactividad. ¿Pueden estos dos factores ser considerados por separado del todo? Explíquelo.
10. Convencionalmente, el transporte y destino ambientales son considerados en términos de tres compartimientos ambientales principales: (1) La atmósfera, (2) Las aguas superficiales y (3) El ambiente terrestre o bajo la superficie.¿Deben considerarse la biosfera y la antroposfera como compartimientos separados? Exprese argumentos a favor y en contra para hacerlo así.
11. El transporte y destino de contaminantes son controlados, en parte, por la reactividad de esos contaminantes. Sugiera ejemplos de procesos de reactividad química, biológica y física.
12. Explique el significado de la conservación de la masa, el volumen de control y el estado estacionario en la relación de balance de masa.
13. ¿Cómo pueden involucrarse la volatilidad, la tendencia hidrófoba y la tendencia hidrófila en el transporte y destino ambiental en la atmósfera?
14. Un contaminante "X" se encuentra en equilibrio entre el suelo y el agua en contacto con éste. La concentración del contaminante es de 0.44 mg por kg de suelo seco, mientras que su concentración en el agua es 0.037 mg/L ¿Cuál es el valor de Kd y cuáles son sus unidades?
15. Si el suelo en la pregunta anterior tiene 5.2% de materia orgánica y toda la afinidad del suelo para "X" se debe a la materia orgánica ¿Cuál es el valor del coeficiente de partición del contaminante orgánico para el sólido orgánico puro, Koc?
16. Aún cuando la capacidad de los contaminantes para moverse a través de la fase sólida del suelo es normalmente muy baja, el transporte de un contaminante desde una localización terrestre a otra ocurre, con frecuencia, con bastante rapidez. Explíquelo.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

CAPÍTULO 2

Química ambiental de la hidrosfera

2.1 H_2O: Fórmula sencilla, molécula compleja

El agua, H_2O, es un compuesto químico asombroso. Es el verdadero medio de la vida. Las formas de vida tempranas se desarrollaron en el agua y sólo mucho más tarde, en su evolución, se aventuraron fuera de ella, pero nunca muy lejos. Nuestro propio cuerpo está constituido principalmente por agua. Nuestra sangre es una disolución acuosa de cloruro de sodio y otras sales esenciales, en la que se encuentran suspendidos los glóbulos rojos de tamaño coloidal, que llevan oxígeno de los pulmones a lo largo del cuerpo. Incluso aquellos organismos que se atreven a vivir en áreas con escasez de agua —camellos, monstruos de Gila, cactus y algunos seres humanos— deben tener mecanismos elaborados para conservar, almacenar y obtener pequeñas cantidades de agua de sus alrededores.

Lo que hace tan especial al agua es su estructura molecular. Recuérdese que el átomo de oxígeno en la molécula de agua tiene un octeto estable de electrones de valencia. Estos 8 electrones están agrupados en 4 pares. Dos de estos pares se comparten con los dos átomos de H en la molécula de agua y los otros dos son pares no compartidos. Los pares se repelen entre sí, colocándose alrededor de la superficie esférica de la molécula de agua de forma que queden tan alejados como sea posible. Visualizando una esfera con 4 cosas dispuestas alrededor de su superficie tan lejos como sea posible, se comprueba como éstas forman ángulos de algo más de 100 grados. De hecho, el ángulo formado por dos líneas, uniendo cada centro de un átomo de H al centro del átomo de O en la molécula de agua, es 105°.

Así, la primera característica significativa de la molécula de agua es que tiene una estructura arqueada con los dos átomos de H, no en los lados opuestos del átomo de O, sino localizados en un ángulo algo mayor que un ángulo recto. Una segunda característica de la molécula de agua es que es un dipolo en el que el lado de la molécula en que se encuentra el átomo de O, está relativamente cargado más negativamente que el lado con los dos átomos de H, tal como se muestra en el lado izquierdo de la Figura 2.1.

Copyrighted material

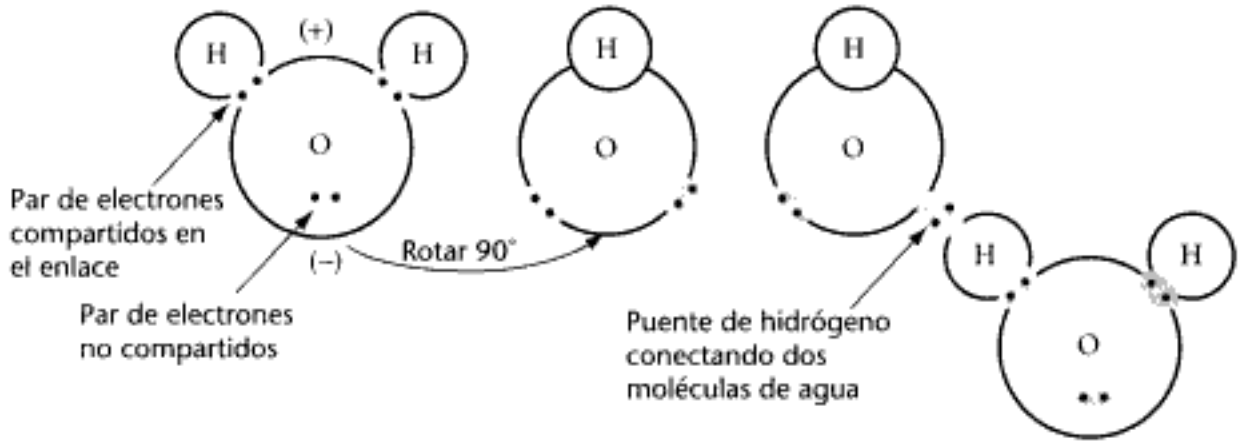


Figura 2.1 La molécula de agua (izquierda) es eléctricamente polar y tiene 2 pares de electrones de valencia en los enlaces H-O y 2 pares no compartidos, los cuales se muestran cuando se gira la molécula (centro). Los pares de electrones no compartidos pueden formar enlaces o puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua (derecha)

Si se gira la molécula de agua 90° alrededor de su eje vertical, como se muestra en la segunda estructura de la Figura 2.1, se ve un átomo de H, pero éste oculta el otro átomo de H. Podemos ver los dos pares de electrones no compartidos, los cuales son importantes porque pueden unirse a los átomos de H de otras moléculas de agua con un tipo de enlace especial llamado enlace o puente de hidrógeno, tal como se muestra en el lado derecho en la Figura 2.1. Las moléculas de agua en la fase líquida y en el hielo están conectadas entre sí a través de esta característica propia del enlace de hidrógeno, el cual tiene profundos efectos en las propiedades del agua. Además, sus moléculas pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas disueltas en ella, reforzando grandemente las propiedades del agua como disolvente para algunos tipos de sustancias, incluyendo muchas de importancia biológica.

Debido a su naturaleza polar, las moléculas de agua rodean cationes y aniones de compuestos iónicos disueltos en ella. Los extremos negativos de las moléculas de agua se orientan hacia los cationes positivos y los extremos positivos de las moléculas hacia los aniones negativos. Esto la convierte en un buen disolvente para los compuestos iónicos.

2.2 Propiedades importantes del agua

El agua tiene varias propiedades importantes que son cruciales en su papel como disolvente, como medio de vida, en el comportamiento ambiental y en usos industriales, basadas en las siguientes características de su molécula:

- la asimetría de la molécula
- su naturaleza polar
- la capacidad de formar enlaces o puentes de hidrógeno

Copyrighted material

El agua es un disolvente excelente para varias sustancias, incluyendo las sales, ácidos, bases y sustancias que tienen átomos de H, O y N capaces de formar enlaces de hidrógeno. En consecuencia, es el disolvente en los fluidos biológicos como la sangre y la orina; actúa desgastando a los minerales y transportándolos disueltos por la geosfera; transporta los nutrientes a las raíces de las plantas en el suelo y tiene muchos usos industriales. El agua tiene una tensión superficial muy alta y en forma líquida, como la de las gotas de lluvia, actúa como si estuviera cubierta por una membrana delgada. Los patos aprecian esta característica del agua porque les permite flotar en su superficie. Un pato se hundiría en agua a la que se le haya añadido detergente para bajar la tensión superficial, lo cual sería, no solamente angustiante para las aves, sino mortal. Por su transparencia a la luz visible y a la fracción de la radiación ultravioleta de mayor longitud de onda, permite que ocurra la fotosíntesis en las algas suspendidas bajo la superficie del agua. El agua, que se congela a 0°C, tiene su máxima densidad como líquido a 4°C. Esto ocasiona que los cuerpos de agua se estratifiquen con las capas más frías, más densas, en el fondo.

Posiblemente, la propiedad física más importante del agua es su comportamiento con el calor. El agua líquida tiene una capacidad calorífica de 4.184 joules por gramo por °C (J/g °C), lo que significa que se requieren 4.184 joules de energía calorífica para elevar la temperatura de 1 gramo de agua líquida en 1°C. Esta elevada capacidad calorífica estabiliza las temperaturas de las regiones cercanas a los reservorios de agua. La elevada capacidad calorífica del agua se debe al hecho de que las moléculas de agua están fuertemente ligadas por enlaces o puentes de hidrógeno. Se requiere mucha energía calorífica para romper estos enlaces y permitir a las moléculas de agua moverse más rápidamente a temperaturas más altas.

El agua tiene un calor de fusión muy alto, de 334 joules por gramo (J/g). Esto significa que se requiere una cantidad muy grande de calor para separar las moléculas de agua, mantenidas en posiciones fijas por los enlaces de hidrógeno en el hielo, para convertir el agua a estado líquido. Cuando el hielo se funde, mientras estén presentes tanto el hielo sólido como el agua líquida, la temperatura permanece constante a la temperatura de fusión, 0°C. El calor adicionado al sistema se emplea en romper y separar las moléculas en el hielo (agua sólida), en lugar de elevar la temperatura.

El calor de vaporización del agua es de 2,259 J/g. Esto significa que se requieren 2,259 joules de energía calorífica para vaporizar un gramo de agua líquida. Éste es el calor más alto de vaporización de cualquier líquido común. Tiene una influencia enorme en los reservorios de agua, conocidos en México y otros países de habla hispana como "cuerpos de agua", y en la meteorología. Absorbiendo tanto calor en el cambio de líquido a vapor, el agua estabiliza las temperaturas atmosféricas. Sin embargo, el calor latente contenido en el vapor de agua se libera cuando el vapor se condensa, que es lo que sucede durante la lluvia. Esta descarga de calor calienta masas de aire haciéndolas elevarse y es la fuerza impulsora tras las tormentas y los huraca-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

nes. El calor latente en forma de vapor de agua que se evapora de los océanos cerca del Ecuador es conducido lejos de éste incorporado en masas de aire y liberado cuando el vapor de agua se condensa para formar la lluvia.

El agua se disocia según la reacción

$$H_2O \; T \; H^+ + OH^- \tag{2.2.1}$$

La expresión de la constante de equilibrio para esta disociación es

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ a } 25°C \tag{2.2.2}$$

En esta ecuación se muestra que en el agua pura $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7}$ moles por litro (mol/L) y pH = –log $[H^+]$ = 7.00 (el pH del agua neutra es 7.00 a 25°C).

2.3 Distribución del agua y suministro

La disponibilidad de agua aprovechable determinará el desarrollo de la civilización en las décadas futuras. Gran parte del mundo padece una escasez crónica de agua. Sólo como un ejemplo, el área norte de México y el sudoeste de los Estados Unidos son regiones con muy poca agua. La demanda de agua del Río Bravo o Grande, como lo llaman en los EEUUA, ha causado que virtualmente se seque durante algunos periodos del año. El acceso al agua es causa frecuente de desavenencias entre los intereses de México y de los Estados Unidos de América. Por demás está hablar del río Colorado, otro motivo de problemas entre los gobiernos de ambos países, ya que el agua que llega al Golfo de California contiene muchos compuestos indeseables provenientes de su uso desde su nacimiento en las montañas de lo que ahora es la parte suroeste de los EEUUA, creándose problemas a la biosfera de la zona, donde sobrevive la "vaquita", un mamífero marino en peligro de extinción.

Aunque durante tres cuartas partes del siglo pasado, el uso del agua en EEUUA aumentó en forma sostenida, el desarrollo fue más favorable cuando su utilización se estabilizó alrededor de 1980 y disminuyó un poco en las últimas dos décadas del siglo, aunque la población aumentó. Esta tendencia alentadora fue el resultado de esfuerzos de conservación del agua, sobre todo en la industria y la agricultura. Muchos de los consumidores industriales de agua se han convertido en diestros recicladores, incluyendo los usos que requieren progresivamente más baja calidad del agua. La irrigación empleaba gran número de aspersores que rociaban el agua hacia el aire, donde la mayor parte se evapora o el viento la transporta lejos. Estos sistemas han sido principalmente reemplazados por sistemas que aplican el agua directamente al suelo. Lo último en eficacia de irrigación es el riego por goteo, que suministra la can-

Copyrighted material

tidad exacta de agua requerida directamente a las raíces de las plantas. No obstante, la irrigación a largo plazo sin el escurrimiento adecuado para alejar los residuos de sal puede causar un exceso de acumulación de sales en los suelos. El control exacto del uso del agua por computadora ha ayudado a conservar el agua en el sector industrial e incluso está ayudando en la irrigación.

El ciclo hidrológico

Uno de los principales ciclos de la naturaleza es el ciclo hidrológico (Figura 2.2). Los océanos constituyen un inmenso depósito de agua con aproximadamente 97% del agua de la Tierra. La mayoría del agua restante está en forma de hielo y nieve sólida, predominantemente en Groenlandia y en ambos polos. Esto deja considerablemente menos del 1% del agua de la Tierra como vapor de agua y nubes en la atmósfera, agua superficial en lagos, arroyos y depósitos y agua subterránea en los acuíferos subterráneos.

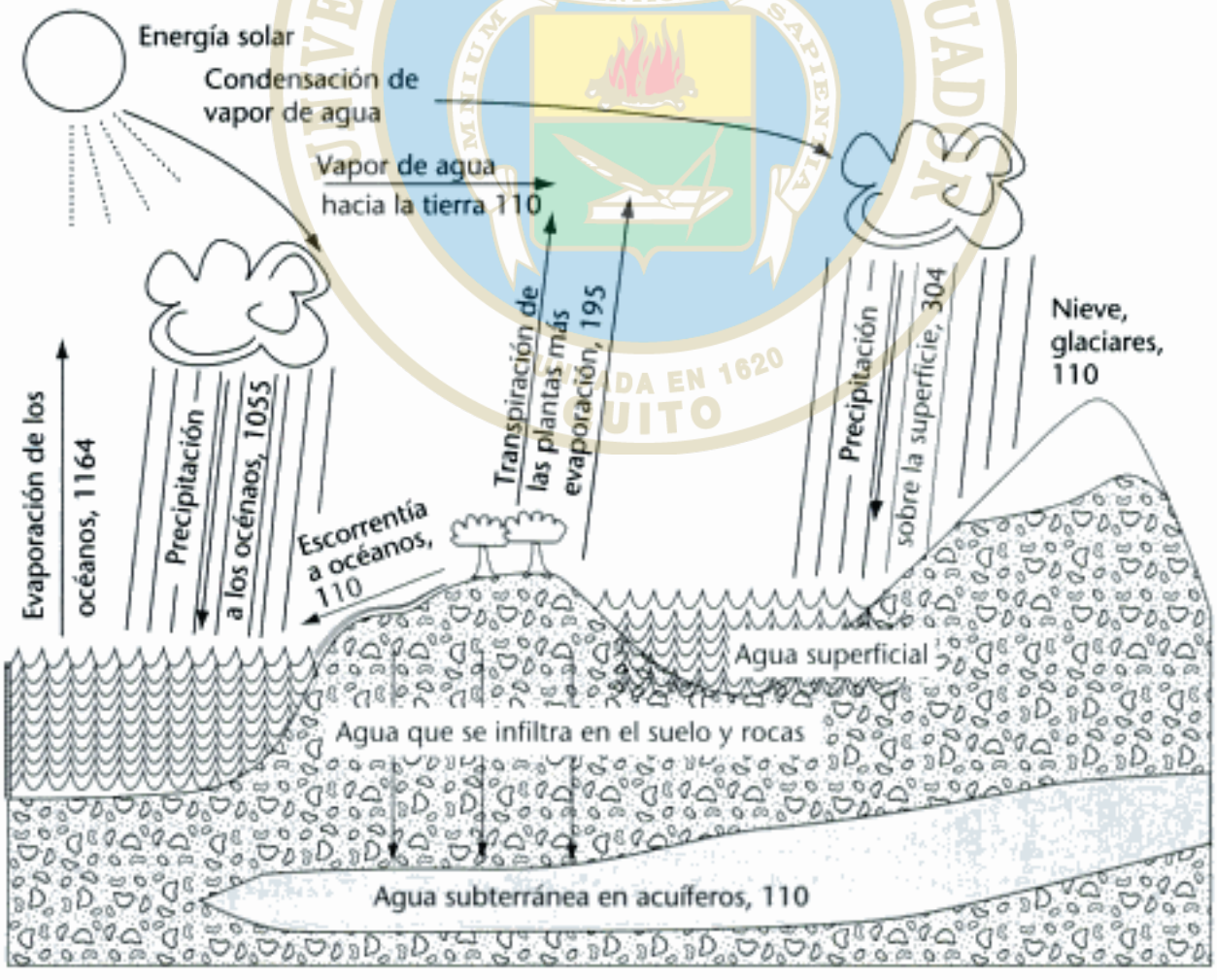


Figura 2.2 El ciclo hidrológico, cantidades de agua en miles de millones de litros por día

Copyrighted material

2.4 Reservorios o cuerpos de agua: Efectos en los procesos químicos y bioquímicos

La **estratificación térmica** de los reservorios de agua da lugar al establecimiento de un cálido y poco denso **epilimnion**, rico en oxígeno, y un **hipolimnion** más fresco, más denso y pobre en oxígeno (Figura 2.3) e influye fuertemente en la química y la biología del agua. El epiliminion propicia una proliferación importante de algas fotosintéticas. Generalmente, el epilimnion rico en oxígeno contiene una alta concentración de especies químicas **oxidadas** que normalmente tienen altos contenidos de oxígeno. Los compuestos químicos que se encuentran aquí incluyen especies de carbono como CO_2 y HCO_3^-, de nitrógeno como NO_3^- y de azufre como SO_4^{-2}. El hipolimnion es deficiente en O_2 y tiende a contener especies químicamente **reducidas** con bajos contenidos de oxígeno y altos de H, incluyendo CH_4, NH_3 (o NH_4^+) y H_2S para el carbono, nitrógeno y azufre, respectivamente. Bajo las condiciones reductoras del hipolimnion, el hierro suele estar presente como Fe^{2+} soluble, mientras que en el epilimnion se encuentra como $Fe(OH)_3$ o Fe_2O_3.

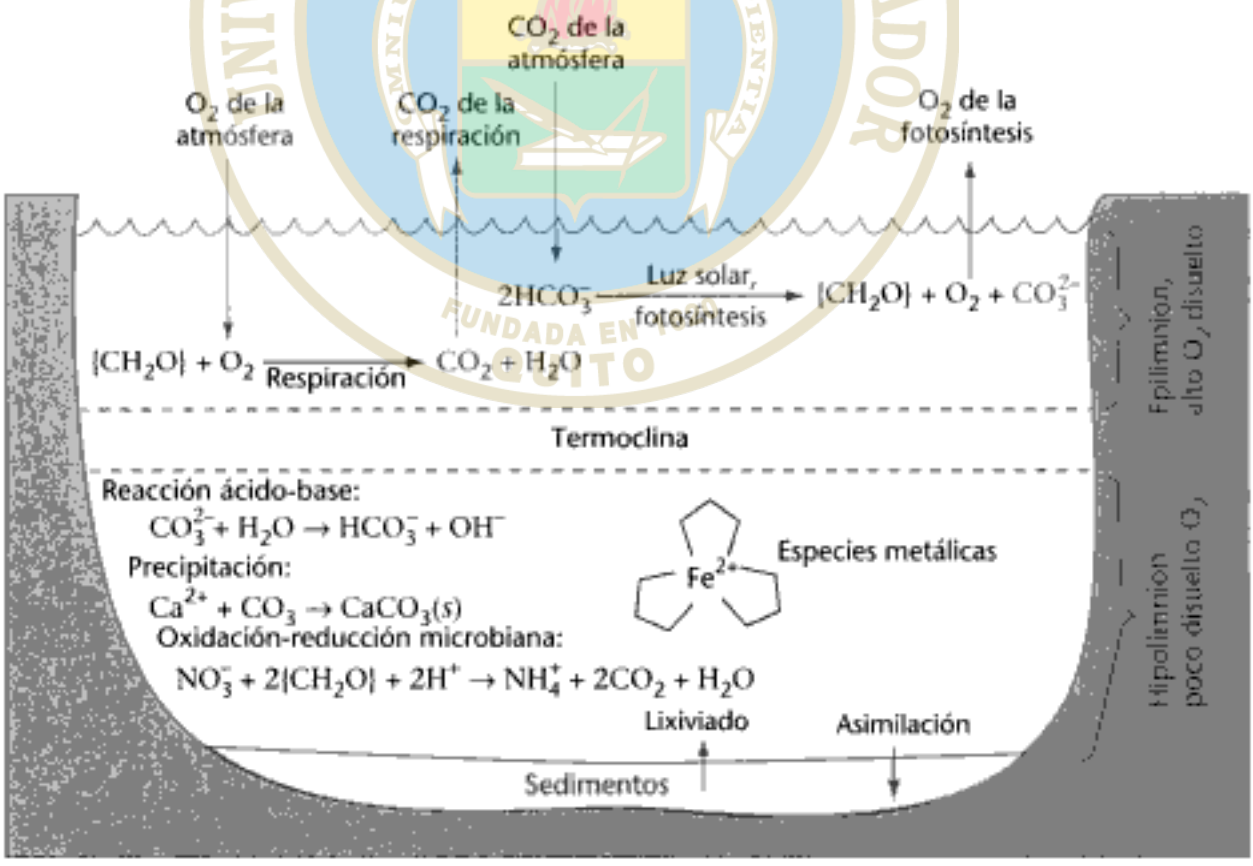


Figura 2.3 La estratificación de un lago afecta sus características físicas que, a su vez, influyen en los fenómenos químicos que ocurren en el reservorio de agua. La fórmula $\{CH_2O\}$ es una expresión genérica que representa la biomasa degradable

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Organismos vivos en el agua

Un sistema acuoso normal es el hábitat de gran número de organismos, desde las algas unicelulares hasta los peces. Tal sistema de agua puede considerarse como un ecosistema, normalmente basado en el suministro de alimentos constituidos por la biomasa producida fotosintéticamente por las algas y plantas que viven en él:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{Energía solar}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad (2.4.1)$$

La fotosíntesis produce glucosa, $C_6H_{12}O_6$, que puede convertirse a otras formas de biomasa. Esta reacción produce oxígeno elemental y, durante el día, cuando ocurre la fotosíntesis, puede contribuir sustancialmente al contenido de oxígeno disuelto del epilimnion. Mientras que las algas y plantas son **productores** que generan biomasa, otros organismos **heterotróficos**, normalmente las bacterias en el agua, metabolizan la biomasa

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \qquad (2.4.2)$$

consumiendo oxígeno. Normalmente, la biomasa que se produce por fotosíntesis cerca de la superficie del agua en el epilimnion, se hunde hasta el hipolimnion y se asimila por organismos heterotróficos, consumiendo oxígeno y bajando los niveles de oxígeno disuelto en el hipolimnion, a menudo hasta cerca de cero. En el agua, las bacterias especializadas pueden utilizar como fuente de oxígeno a las especies químicas *oxidadas* con alto contenido de este elemento en otra forma que no es la de O_2 molecular. Una de estas fuentes es el ión nitrato, NO_3^-, que actúa como agente oxidante en la biodegradación bacteriana de la biomasa

$$C_6H_{12}O_6 + 3NO_3^- + 6H^+ \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O + 3NH_4^+ \qquad (2.4.3)$$

produciendo ión amonio (o amoníaco, NH_3).

Mediante reacciones químicas como la anterior, los microorganismos, particularmente las bacterias, determinan grandemente la química que ocurre en el agua. Por ejemplo, las bacterias en el hipolimnion deficiente de oxígeno convierten las formas oxidadas NO_3^- y SO_4^{2-} a las formas reducidas NH_4^+ y H_2S, mientras que las bacterias en el *epilimnion* rico en oxígeno convierten las formas *reducidas* NH_4^+ y H_2S a las formas oxidadas NO_3^- y SO_4^{2-}

La especie fundamental que determina los procesos biológicos y químicos en el agua es el **oxígeno disuelto**. Los peces no pueden vivir en el agua donde el oxígeno disuelto es demasiado bajo. Los contaminantes orgánicos en forma de materia orgánica biodegradable pueden no ser directamente tóxicos, pero producen la muerte de los peces debido a su alta **demanda bioquímica de oxígeno, BOD**, que es una medida de la cantidad de oxígeno consumido por microorganismos en su biodegradación.

Copyrighted material

2.5 Procesos químicos en el agua

Muchas reacciones químicas y bioquímicas en el medio ambiente ocurren en el agua. Éstas se discuten aquí con base en su clasificación química. Algunas de estas reacciones se mostraron como ejemplo en la Figura 2.3.

La reacción de fotosíntesis que utiliza la energía de la luz solar para producir biomasa

$$2HCO_3^- + \xrightarrow[\text{solar}]{\text{Energía}} + \{CH_2O\} + O_2 + CO_3^{2-} \qquad (2.5.1)$$

corresponde a la conversión del carbono inorgánico del ión disuelto HCO_3^- a carbono orgánico (biomasa), abreviada como $\{CH_2O\}$. Esta reacción produce biomasa químicamente aprovechable por otros organismos para formar la base de varios procesos bioquímicos importantes en el agua.

El ión carbonato, CO_3^{2-}, generado por fotosíntesis reacciona con el agua

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^- \qquad (2.5.2)$$

quitando un ión hidrógeno, H^+, de la molécula de agua y produciendo el ión OH^-. Las reacciones que implican el intercambio de H^+ o la generación o consumo de OH^- son **reacciones ácido-base**. Esta reacción genera iones OH^-, por lo que hace más básica al agua.

El ión carbonato generado por fotosíntesis puede involucrarse en otro tipo de reacción como se ejemplifica en la reacción con el ión calcio, Ca^{2+}, disuelto en el agua

$$Ca^{2+} + CO_3^{2+} \rightarrow CaCO_3(s) \qquad (2.5.3)$$

para producir $CaCO_3$ sólido. Ésta es una reacción de **precipitación**. El $CaCO_3$ es la calcita o espato calizo o caliza, producida a partir del CO_3^{2-} generado por fotosíntesis, responsable de las grandes formaciones de piedra caliza en todo el mundo.

En las aguas naturales son comunes las reacciones de oxidación-reducción, normalmente llevadas a cabo por las bacterias. La reacción del ión sulfato SO_4^{2-} producida por bacterias, actuando como un agente oxidante en las regiones profundas, deficientes de oxígeno, de un reservorio de agua, para oxidar la materia orgánica biodegradable, $\{CH_2O\}$

$$2\{CH_2O\} + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S(g) + 2H_2O + 2CO_2(g) \qquad (2.5.4)$$

es una en la que el ión sulfato pierde oxígeno (se reduce). El H_2S gaseoso al ascender en pequeñas burbujas a través del agua, puede entrar en contacto con oxígeno molecular y otras clases de bacterias, experimentando la

Copyrighted material

siguiente reacción en la que el azufre *se oxida* con la adición de átomos de oxígeno para producir el ión SO_4^{2-}:

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (2.5.5)$$

2.6 Gases en el agua

Los gases disueltos son cruciales para la vida de las especies acuáticas, como el O_2 para los peces y el CO_2 para las algas fotosintéticas. También algunos gases pueden provocar problemas en el agua, como la muerte de peces por las burbujas de nitrógeno formadas en su sangre, causadas por exposición a aguas sobresaturadas con N_2. El dióxido de carbono volcánico, despedido por las aguas del Lago Nyos en el país africano de Camerún asfixió a 1700 personas en 1986.

La solubilidad de los gases en el agua se calcula con la **ley de Henry**, la cual establece que *la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión parcial de ese gas en contacto con el líquido*. Para un gas, "X", esta ley se aplica a equilibrios del tipo

$$X(g) \text{ T } X(aq) \qquad (2.6.1)$$

pero no explica las reacciones adicionales de especies de gas en el agua como,

$$NH_3 + H_2O \text{ T } NH_4^+ + OH^- \qquad (2.6.2)$$

$$SO_2 + HCO_3^- \text{ (de la alcalinidad del agua)} \leftrightharpoons CO_2 + HSO_3^- \qquad (2.6.3)$$

que pueden dar lugar a solubilidades mucho mayores que las predichas exclusivamente por la ley de Henry. Matemáticamente, la ley de Henry se expresa como

$$[X_{(aq)}] = K\,P_X \qquad (2.6.4)$$

donde $[X_{(aq)}]$ es la concentración del gas en la fase acuosa, P_X es la presión parcial del gas y K es la constante de la ley de Henry aplicable a un gas en particular a una temperatura dada. Cuando las concentraciones del gas están en unidades de moles por litro y las presiones parciales del gas en atmósferas, las unidades de K son mol L^{-1} atm^{-1}. En la Tabla 2.1 se dan algunos valores de K para algunos gases disueltos que son importantes en el agua.

Al calcular la solubilidad de un gas en agua, debe hacerse una corrección para la presión parcial del vapor de agua sustrayéndola de la presión total del gas. La presión parcial del agua es 0.0313 atm a 25°C; para otras temperaturas pueden obtenerse fácilmente los valores a partir de manuales estándares. La concentración de oxígeno en agua saturada con aire a 1.00 atm y 25°C

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Tabla 2.1: Constantes de la ley de Henry para algunos gases en agua a 25°C

Gas	K, mol × L^{-1} × atm^{-1}
O_2	1.28×10^{-3}
CO_2	3.38×10^{-2}
H_2	7.90×10^{-4}
CH_4	1.34×10^{-3}
N_2	6.48×10^{-4}
NO	2.0×10^{-4}

puede calcularse como ejemplo de cálculo de solubilidad de un gas simple. Considerando que el aire seco contiene 20.95% en volumen de oxígeno, introduciendo la presión parcial del agua se obtiene lo siguiente:

$$PO_2 = (1.0000 \text{ atm} - 0.0313 \text{ atm}) \times 0.2095 = 0.2029 \text{ atm} \qquad (2.6.5)$$

$$[O_2(ac)] = K \times PO_2 = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 0.2029 \text{ atm} = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol } L^{-1} \qquad (2.6.6)$$

Dado que el peso molecular del oxígeno es 32, la concentración de oxígeno disuelto en el agua, en equilibrio con el aire, bajo las condiciones anteriores, es 8.32 mg/L u 8.32 partes por millón (ppm).

Las solubilidades de los gases disminuyen cuando aumenta la temperatura. Esto se calcula a partir de la ecuación de **Clausius-Clapeyron**,

$$\log \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (2.6.7)$$

donde C_1 y C_2 denotan la concentración del gas en el agua a las temperaturas absolutas de T_1 y T_2, respectivamente; ΔH es el calor de disolución y R es la constante de los gases. El valor de R es 1.987 cal × $grado^{-1}$ × mol^{-1}, lo que da ΔH en unidades de cal/mol.

Oxígeno en el agua

Sin un nivel apreciable de oxígeno disuelto, muchas clases de organismos acuáticos no podrían existir en el agua. El oxígeno disuelto se consume durante la degradación de materia orgánica en el agua. Muchas muertes de peces no se producen por la toxicidad directa de los contaminantes, sino por una deficiencia de oxígeno debido a su consumo en la biodegradación de los contaminantes por parte de bacterias.

Copyrighted material

La mayoría del oxígeno elemental proviene de la atmósfera que contiene 20.95% de oxígeno por volumen de aire seco. Por ello, la capacidad de un reservorio de agua de reoxigenarse él mismo por el contacto con la atmósfera es una característica importante. El oxígeno se produce por la acción fotosintética de las algas, pero este proceso no es realmente un medio eficaz para oxigenar el agua porque parte del oxígeno formado por la fotosíntesis durante las horas de luz diurna se pierde durante la noche, cuando las algas consumen oxígeno debido a sus procesos metabólicos, similares a los de los organismos aerobios. Cuando las algas mueren, la degradación de su biomasa por los organismos desintegradores también consume oxígeno.

La solubilidad del oxígeno en el agua depende de la temperatura de ésta, la presión parcial de oxígeno en la atmósfera y el contenido de sales en el agua. Es importante distinguir entre la *solubilidad* del oxígeno, que es la máxima concentración de este gas disuelto en el equilibrio y la *concentración* de oxígeno disuelto que, generalmente, no es la concentración en equilibrio y está limitada por la velocidad a la que éste se disuelve. La concentración de oxígeno en el agua a 25°C en equilibrio con el aire a la presión atmosférica es sólo 8.32 mg/L. Así, el agua en equilibrio con el aire no puede contener un alto nivel de oxígeno disuelto comparado con muchas otras especies de solutos. Si en el agua están ocurriendo procesos consumidores de oxígeno, el nivel de oxígeno disuelto puede acercarse rápidamente a cero, a menos que exista algún mecanismo eficaz para añadir oxígeno del aire al agua, como el flujo turbulento de un arroyo poco profundo o el aire bombeado en un tanque de aeración de lodos activados en una instalación para el tratamiento secundario de aguas residuales (ver Capítulo 4). El problema se convierte fundamentalmente en un problema de cinética, en el que existe un límite para la velocidad a la que el oxígeno se transfiere a través de la interfase aire-agua. Esta velocidad depende de la turbulencia, el tamaño de las burbujas de aire, la temperatura y otros factores.

Si la materia orgánica de origen biológico se representa por la fórmula $\{CH_2O\}$, el consumo de oxígeno en el agua por la degradación de materia orgánica puede expresarse por la reacción bioquímica siguiente:

$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (2.6.8)$$

El peso del material orgánico requerido para consumir los 8.3 mg de O_2 en un litro de agua en equilibrio con la atmósfera a 25°C está dado por un simple cálculo estequiométrico basado en la Ecuación 2.6.8, dando un valor de 7.8 mg de $\{CH_2O\}$. Así, la degradación de sólo 7.8 mg de material orgánico a través de microorganismos puede consumir completamente el oxígeno en un litro de agua inicialmente saturado con aire a 25°C. A temperaturas mayores (donde la solubilidad del oxígeno es menor) o en agua no saturada inicialmente con oxígeno atmosférico, el agotamiento del oxígeno hasta niveles inferiores a aquéllos que sustentan a los organismos aerobios

Copyrighted material

requiere la degradación de incluso menos materia orgánica. Aún más, no hay reacciones químicas acuáticas comunes que repongan el oxígeno disuelto; excepto por el oxígeno producido en la fotosíntesis, éste debe provenir de la atmósfera.

El efecto de la temperatura en la solubilidad de los gases en el agua es especialmente importante en el caso del oxígeno. La solubilidad del oxígeno en el agua disminuye de 14.74 mg/L a 0°C a 7.03 mg/L a 35°C. A temperaturas más altas, la menor solubilidad del oxígeno, combinada con el aumento de la velocidad de respiración de los organismos acuáticos, ocasiona frecuentemente una situación en la que una demanda más alta de oxígeno acompañada por una menor solubilidad del gas en el agua, da como resultado un agotamiento severo del oxígeno disuelto.

2.7 Acidez y CO_2 en el agua

Los fenómenos ácido-base en el agua involucran la pérdida y aceptación de iones H^+. Muchas especies actúan como **ácidos** en el agua liberando iones H^+, otros actúan como **bases** aceptando iones H^+; la propia molécula de agua hace ambas cosas. El ión bicarbonato, HCO_3^-, que puede actuar como ácido o base es una especie importante en la química ácido-base del agua:

$$HCO_3^- \; T \; CO_3^{2-} + H^+ \qquad (2.7.1)$$

$$HCO_3^- + H^+ \; T \; CO_2(aq) + H_2O \qquad (2.7.2)$$

Aplicada al agua natural y residual, la **acidez** es la capacidad del agua de neutralizar iones OH^-, es un concepto análogo al de alcalinidad, que es la capacidad de neutralizar H+, y que se discute en la próxima sección. Aunque virtualmente todas las aguas tienen alguna alcalinidad, no es frecuente encontrar aguas ácidas, excepto en los casos de contaminación severa. La acidez generalmente es el resultado de la presencia de ácidos débiles, particularmente CO_2, pero a veces incluye otros como $H_2PO_4^-$, H_2S, proteínas y ácidos grasos. Los iones metálicos ácidos, particularmente el Fe^{3+}, también pueden contribuir a la acidez.

Desde el punto de vista de la contaminación, los ácidos fuertes son los contribuyentes más importantes a la acidez. El término ácido mineral libre se aplica a los ácidos fuertes como el H_2SO_4 y el HCl en el agua. El agua ácida de las minas es un contaminante común del agua que contiene una concentración apreciable de ácido mineral libre. Mientras que la acidez total se determina por valoración con una base al punto final de la fenolftaleína (pH 8.2), el ácido mineral libre se determina por la valoración con base al punto final del anaranjado de metilo (pH 4.3).

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El carácter ácido de algunos iones metálicos hidratados puede contribuir a la acidez:

$$Al(H_2O)_6^{3+} \text{ T } Al(H_2O)_5OH^{2+} + H^+ \qquad (2.7.3)$$

Algunos desechos industriales, como el proveniente del decapado del acero, contienen iones metálicos ácidos y a menudo algún exceso de ácido fuerte. La acidez de tales desechos debe medirse calculando la cantidad de cal u otros compuestos químicos necesaria para neutralizar el ácido.

Dióxido de carbono en el agua

El ácido débil más importante en el agua es el dióxido de carbono, CO_2. Debido a la presencia de dióxido de carbono en el aire y su producción a partir de la degradación microbiana de la materia orgánica, el CO_2 disuelto está presente virtualmente en todas las aguas naturales y residuales. La lluvia, aún en una atmósfera completamente no contaminada, es ligeramente ácida debido a la presencia de CO_2 disuelto. El dióxido de carbono y los productos de su ionización, el ión bicarbonato (HCO_3^-) y el ión carbonato (CO_3^{2-}) tienen una influencia sumamente importante en la química del agua. Muchos minerales se depositan como sales del ión carbonato. Las algas en el agua utilizan el CO_2 disuelto y el (HCO_3^-) en la síntesis de la biomasa. El equilibrio del CO_2 disuelto con el dióxido de carbono gaseoso en la atmósfera

$$CO_2(\text{agua}) \text{ T } CO_2(\text{atmósfera}) \qquad (2.7.4)$$

y el equilibrio del ión CO_3^{2-} entre la solución acuosa y los minerales carbonatados sólidos

$$MCO_3(\text{sal carbonatada ligeramente soluble}) \rightleftharpoons M^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (2.7.5)$$

tienen un fuerte efecto amortiguador ("buffer") sobre el pH del agua.

En la atmósfera, el dióxido de carbono se encuentra a una concentración de sólo 0.037% en volumen de aire seco normal. Como consecuencia del bajo nivel de CO_2 atmosférico, el agua en equilibrio con la atmósfera, totalmente libre de alcalinidad (capacidad de neutralizar H^+, ver la Sección 2.8), contiene sólo un nivel muy bajo de dióxido de carbono. Sin embargo, la formación de HCO_3^- y CO_3^{2-} incrementa grandemente la solubilidad del dióxido de carbono. Las concentraciones altas de dióxido de carbono libre en el agua pueden afectar de manera adversa la respiración y el intercambio de gases de los animales acuáticos. Puede causar incluso la muerte y no debe exceder niveles de 25 mg/L en el agua.

Una gran parte del dióxido de carbono encontrado en el agua es producto de la degradación de la materia orgánica por las bacterias. Incluso las algas, que utilizan CO_2 en la fotosíntesis, lo producen mediante sus proce-

Copyrighted material

sos metabólicos en ausencia de luz. A medida que el agua se introduce a través de las capas de materia orgánica degradada mientras se infiltra en el suelo, puede disolver gran cantidad de CO_2 producido por la respiración de los organismos en el suelo. Luego, al pasar el agua por las formaciones de caliza, disuelve el carbonato de calcio debido a la presencia del CO_2 disuelto:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \text{ T } Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (2.7.6)$$

Éste es el proceso por el que se forman cavidades en la roca caliza.

La concentración de CO_2 gaseoso en la atmósfera varía según el lugar y la estación y está aumentando aproximadamente una parte por millón (ppm) por volumen por año. Para los propósitos de cálculo, la concentración de CO_2 atmosférico se tomará aquí como 370 ppm (0.0370%) en el aire seco. A 25°C, el agua en equilibrio con el aire no contaminado que contiene 370 ppm de dióxido de carbono, tiene una concentración de CO_2(aq) de 1.211×10^{-5} M (ver el cálculo por medio de la ley de Henry de la solubilidad de los gases como se muestra en el ejemplo del O_2 disuelto en la Sección 2.6) y este valor se usará en los cálculos subsiguientes.

Aunque el CO_2 en el agua se representa a menudo como H_2CO_3, la constante de equilibrio para la reacción

$$CO_2(ac) + H_2O \text{ T } H_2CO_3 \qquad (2.7.7)$$

es solamente de alrededor de 2×10^{-3} a 25°C, o sea, que solo una pequeña fracción del dióxido de carbono disuelto está en realidad presente como H_2CO_3. En este texto, el dióxido de carbono no ionizado en el agua se designará simplemente como CO_2 (el cual, en las discusiones posteriores, representará el total de CO_2 molecular disuelto y el H_2CO_3 sin disociar).

El sistema $CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$ en el agua puede describirse por las ecuaciones

$$CO_2 + H_2O \text{ T } HCO_3^- + H^+ \qquad (2.7.8)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad pK_{a1} = 6.35 \qquad (2.7.9)$$

$$HCO_3^- \text{ T } CO_3^{2-} + H^+ \qquad (2.7.10)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HCO_3^{2-}]}{[HCO_3]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad pK_{a2} = 10.33 \qquad (2.7.11)$$

Copyrighted material

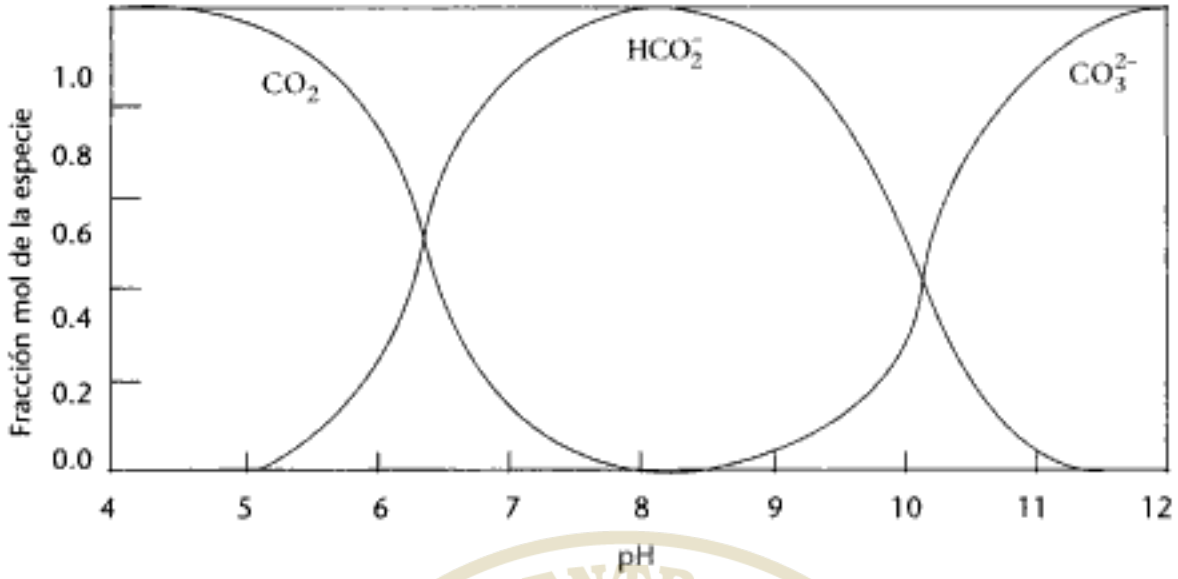


Figura 2.4 Diagrama de distribución de especies para el sistema CO_2-HCO_3^--CO_3^{2-} en el agua

donde $pK_a = -\log K_a$. Las especies predominantes formadas por el CO_2 disuelto en el agua dependen del pH. Esto se muestra mejor en un diagrama de distribución de especies, con el pH como variable principal, tal como se ilustra en la Figura 2.4.

Este diagrama muestra a las especies más importantes presentes en solución como función del pH. Para el CO_2 en solución acuosa, el diagrama es una serie de gráficas de las fracciones presentes como CO_2, HCO_3^-, y CO_3^{2-} como función del pH. Estas fracciones designadas como α_x, están dadas por las siguientes expresiones:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \tag{2.7.12}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \tag{2.7.13}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[HCO_3^{2-}]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \tag{2.7.14}$$

La sustitución de las expresiones para K_{a1} y K_{a2} en las de α da las fracciones de las especies como una función de las constantes de disociación del ácido y del ión hidrógeno:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{2.7.15}$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{2.7.16}$$

$$\alpha_{HCO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \tag{2.7.17}$$

Los cálculos de estas ecuaciones dan lo siguiente:

- Para colores de pH significativamente menores que pK_{a1}, α_{CO2} es prácticamente 1
- Cuando el pH = pK_{a1}, $\alpha_{CO_2} = \alpha_{HCO_3^-}$
- Cuando el pH = $1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$, $\alpha_{HCO_3^-}$ tiene su valor máximo de 0.98
- Cuando el pH = pK_{a2}, $\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_{CO_3^{2-}}$
- Para un pH significativamente arriba de pK_{a2}, $\alpha_{CO_3^{2-}}$ es esencialmente 1.

La distribución del diagrama de especies de la Figura 2.4 muestra que el ión bicarbonato HCO_3^- es la especie predominante en el intervalo de valores de pH que tienen la mayor parte de las aguas, con el CO_2 predominando en las aguas más ácidas.

Como se mencionó arriba, los valores de $[CO_2(aq)]$ en agua a 25°C en equilibrio con aire que tiene 370 ppm de CO_2 is 1.211×10^{-5} M. El dióxido de carbono se disocia parcialmente en agua para producir concentraciones iguales de H^+ y HCO_3^-:

$$CO_2 + H_2O \text{ T } HCO_3^- + H^+ \tag{2.7.18}$$

Las concentraciones de H^+ y de HCO_3^- se calculan a partir de K_{a1}:

$$[H^+] = [HCO_3^-] = (1.211 \times 10^{-5} \times 4.45 \times 10^{-7})^{1/2} = \\ = 2.32 \times 10^{-6} \text{ pH} = 5.63 \tag{2.7.19}$$

Estos cálculos explican el por qué el agua pura que está en equilibrio con una atmósfera limpia es ligeramente ácida, con un pH ligeramente menor de 7.

2.8 Alcalinidad

La capacidad del agua de aceptar iones H^+ (protones) se llama **alcalinidad**. La alcalinidad es importante en el tratamiento del agua y en la química y biología de las aguas naturales. Frecuentemente, debe conocerse la alcalinidad del agua para calcular las cantidades de productos químicos que deben agregarse para su tratamiento. El agua altamente alcalina tiene generalmente valores

Copyrighted material

altos de pH y contiene elevados niveles de sólidos disueltos. Estas características pueden ser perjudiciales para el agua usada en calderas, en los procesos de producción de alimentos y en los sistemas de tratamiento de aguas de suministro municipales. La alcalinidad sirve para amortiguar el pH y como depósito o resumidero para el carbono inorgánico, ayudando así a determinar la capacidad del agua de fomentar la proliferación de algas y otras formas de vida acuática, por lo que puede usarse como una medida de la fertilidad del agua. Generalmente, las especies básicas responsables de la alcalinidad del agua son el ión bicarbonato, el ión carbonato y el ión hidróxido:

$$HCO_3^- + H^+ \text{ T } CO_2 + H_2O \tag{2.8.1}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \text{ T } HCO_3^- \tag{2.8.2}$$

$$OH^- + H^+ \text{ T } H_2O \tag{2.8.3}$$

Otras especies que contribuyen a la alcalinidad, aunque en menor grado, son el amoníaco y las bases conjugadas de los ácidos fosfórico, silícico, bórico y los ácidos orgánicos.

A valores de pH inferiores a 7, $[H^+]$ en el agua disminuye significativamente la alcalinidad y su concentración debe sustraerse al calcular la alcalinidad total. Por consiguiente, la siguiente ecuación es la ecuación completa para la alcalinidad en un medio donde únicamente contribuyen a ella HCO_3^-, CO_3^{2-} y OH^-:

$$[\text{alc}] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH]^- - [H^+] \tag{2.8.4}$$

La alcalinidad generalmente se expresa como *alcalinidad a la fenolftaleína o fenolftaleínica*, correspondiendo a la valoración con ácido hasta el pH al que el HCO_3^- es la especie predominante de carbonato (pH 8.3), o como *alcalinidad total*, correspondiente a la valoración con ácido al punto final del anaranjado de metilo (pH 4.3), en el que ambas especies, bicarbonato y carbonato, se han convertido a CO_2.

Es importante distinguir entre *alta basicidad*, manifestada por un pH elevado y *alta alcalinidad*, elevada capacidad de aceptar H^+. Mientras que el pH es un factor de *intensidad*, la alcalinidad es un factor de *capacidad*. Esto puede ilustrarse comparando una disolución de NaOH 1.00×10^{-3} M con otra de 0.100 M de HCO_3^-. La disolución de hidróxido de sodio es bastante básica, con un pH de 11, pero un litro de ella neutraliza sólo 1.00×10^{-3} mol de ácido. El pH de la disolución de bicarbonato de sodio es 8.34, mucho menor que el del NaOH. Sin embargo, un litro de disolución de bicarbonato de sodio neutraliza 0.100 mol de ácido; por consiguiente, su alcalinidad es 100 veces la de la disolución de NaOH más básica.

Copyrighted material

En términos ingenieriles, la alcalinidad se expresa frecuentemente en unidades de mg/L de $CaCO_3$, puesto que se basa en la siguiente reacción de neutralización ácida en la que el peso equivalente del carbonato del calcio es la mitad de su peso fórmula:

$$CaCO_3 + 2H^+ \text{ T } Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (2.8.5)$$

Contribuyentes a la alcalinidad a diferentes valores de pH

El agua natural tiene típicamente una alcalinidad ("[alc]") de 1.00×10^{-3} equivalentes por litro (eq/L), lo que significa que los solutos alcalinos en 1 litro del agua neutralizarán 1.00×10^{-3} moles de ácido. Las contribuciones a la alcalinidad por las diferentes especies dependen del pH. Esto puede demostrarse con una muestra de agua con una alcalinidad de 1.00×10^{-3} eq/L de HCO_3^-, CO_3^{2-} y OH^- a pH de 7.00, comparándola con agua con la misma alcalinidad pero a pH de 10.00. Primeramente, para el agua a pH de 7.00, $[OH^-]$ es demasiado baja para contribuir significativamente a la alcalinidad. Además, como se muestra en la Figura 2.4, a pH de 7.00, $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$. Por consiguiente, la alcalinidad es debida a HCO_3^-, siendo $[HCO_3^-] = 1.00 \times 10^{-3}$ M. Para el agua con la misma alcalinidad, pero a pH de 10, OH^-, HCO_3^- y CO_3^{2-}, todos contribuyen significativamente a la alcalinidad según la ecuación

$$[alc] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH]^- = 1.00 \times 10^{-3} \qquad (2.8.6)$$

en que la concentración de CO_3^{2-} se multiplica por 2 porque cada ión CO_3^{2-} puede neutralizar 2 iones de H^+. Los cálculos que involucran K_{a1}, K_{a2} y K_w (ver las Ecuaciones 2.2.2, 2.7.9 y 2.7.11), muestran que a pH de 10, las contribuciones a la alcalinidad son 4.64×10^{-4} eq/L de HCO_3^-, $2 \times 2 \times 18 \times 10^{-4} = 4.36 \times 10^{-4}$ eq/L de CO_3^{2-} y 1.00×10^{-4} eq/L de OH^-.

2.9 Calcio y otros metales en el agua

Las rocas que se encuentran en contacto con el agua determinan ampliamente la naturaleza y las concentraciones de iones metálicos en ella. Estos iones metálicos en el agua, denotados normalmente por M^{n+}, existen en numerosas formas. Un ión metálico simple, Ca^{2+} por ejemplo, no puede existir como una entidad separada en el agua sino que está siempre enlazado o coordinado a otras especies. Éstas pueden ser moléculas de agua u otras bases más fuertes (contraparte donante de electrones) que pueden estar presentes. Por consiguiente, los iones metálicos en disolución acuosa están presentes en formas hidratadas del catión del metal $M(H_2O)_x^{n+}$. Los iones

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

metálicos en disolución acuosa tratan de alcanzar un estado de máxima estabilidad a través de reacciones químicas, incluyendo las ácido-base

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \text{ T } FeOH(H_2O)_5^{2+} + H^+ \qquad (2.9.1)$$

las de precipitación,

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \text{ T } Fe(OH)_3(s) + 3H_2O + 3H^+ \qquad (2.9.2)$$

y las reacciones de oxidación-reducción:

$$Fe(H_2O)_6^{2+} \text{ T } Fe(OH)_3(s) + 3H_2O + e^- + 3H^+ \qquad (2.9.3)$$

Todo ello posibilita que los iones de metal en el agua se transformen en formas más estables. Debido a reacciones como éstas y a la formación de especies diméricas, como $Fe_2(OH)_2^{4+}$, la concentración del ión simple hidratado $Fe(H_2O)_6^{3+}$ en el agua es despreciablemente pequeña; lo mismo sucede para muchos otros iones metálicos hidratados disueltos en agua.

Iones metálicos hidratados como ácidos

Los iones metálicos hidratados, particularmente aquéllos con carga de +3 o más, tienden a perder el ión H^+ de la molécula de agua enlazada a ellos en disolución acuosa, ajustándose a la definición de ácidos de Brönsted, según la cual los ácidos son donantes de H^+ y las bases son *aceptoras* o aceptadoras de H^+. La acidez de un ión metálico aumenta con la carga y disminuye con el aumento del radio. Como se muestra en la reacción

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \text{ T } Fe(H_2O)_5OH^{2+} + H^+ \qquad (2.9.4)$$

el ión hidratado de hierro(III) es un ácido relativamente fuerte, con una K_{a1} de 8.9×10^{-4}, por lo que las disoluciones de hierro(III) se caracterizan por tener valores bajos de pH. Los iones metálicos trivalentes hidratados, como el hierro(III), generalmente están desprovistos de, cuando menos, un ión hidrógeno a valores de pH neutros o superiores. Para los iones metálicos tetravalentes, las formas completamente protonadas, $M(H_2O)_x^{4+}$, son raras incluso a valores de pH muy bajos. Normalmente, el O^{2-} se coordina a los iones del metal tetravalente; un ejemplo son las especies de vanadio(IV), VO^{2+}. Generalmente, los iones metálicos divalentes no pierden un ión hidrógeno a valores de pH inferiores a 6, mientras que los iones metálicos monovalentes, como Na^+, no actúan en absoluto como ácidos y existen en disolución acuosa como simples iones hidratados.

Copyrighted material

La tendencia de los iones metálicos hidratados a comportarse como ácidos puede tener un efecto profundo en el medio acuático. Un buen ejemplo es el *agua ácida de las minas* o drenaje ácido de minas (ver Capítulo 7), que deriva parte de su carácter ácido de la naturaleza ácida del hierro(III) hidratado:

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \text{ T } Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + 3H_2O \qquad (2.9.5)$$

El calcio en el agua

De los cationes encontrados en la mayoría de los sistemas de agua dulce, el calcio tiene generalmente la mayor concentración. La química del calcio, aunque es bastante complicada, es más simple que la de los iones de metales de transición encontrados en el agua. El calcio es un elemento importante en muchos procesos geoquímicos y los minerales constituyen las fuentes primarias del ión calcio en las aguas. Entre los minerales primarios que contribuyen a este elemento está el yeso, ($CaSO_4.2H_2O$); la anhidrita, $CaSO_4$; la dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, la calcita y la aragonita que son diferentes formas minerales del $CaCO_3$.

El ión de calcio, junto con el de magnesio y a veces el ión hierro(II), determinan la **dureza de agua**. La manifestación más común de la dureza del agua es el precipitado coaguloso formado por el jabón en agua dura. La *dureza temporal* se debe a la presencia de iones calcio y bicarbonato en el agua y puede eliminarse hirviéndola:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^-(s) \text{ T } CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \qquad (2.9.6)$$

Para una agua con dureza temporal, el aumento de la temperatura desplaza esta reacción hacia la derecha, despidiendo CO_2 gaseoso, formando un precipitado blanco de carbonato de calcio cuando se hierve el agua.

El agua que contiene altos niveles de dióxido de carbono disuelve fácilmente el calcio de sus carbonatos minerales:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \text{ T } Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (2.9.7)$$

Cuando esta reacción se invierte y se pierde CO_2 del agua, se forman depósitos de carbonato de calcio. La concentración de CO_2 en el agua determina la magnitud de la disolución del carbonato del calcio. El dióxido de carbono que el agua puede disolver por equilibrio con el aire no es suficiente para explicar los niveles de calcio disueltos en las aguas naturales, sobre todo en aguas subterráneas. Más bien, la respiración de los microorganismos que degradan la materia orgánica en el agua, en los sedimentos y en el suelo

$$\{CH_2O\} + O_2 \text{ T } CO_2 + H_2O \qquad (2.9.8)$$

Copyrighted material

explican los niveles tan altos de CO_2 y HCO_3^- observados en el agua, siendo muy importante en los procesos químicos acuáticos y en las transformaciones geoquímicas.

Dióxido de carbono disuelto y minerales de carbonato de calcio

El equilibrio entre el dióxido de carbono disuelto y los minerales de carbonato de calcio es importante en el valor de varios parámetros químicos, propios de las aguas naturales, como la alcalinidad, el pH y la concentración de calcio disuelto (Figura 2.5). Para agua dulce natural, los valores típico para las concentraciones de HCO_3^- y Ca^{2+} son 1.00×10^{-3} M, en ambos casos.

Puede verse que éstos son valores razonables cuando el agua está en equilibrio con la calcita, $CaCO_3$ y con el CO_2 atmosférico. La concentración de CO_2 en el agua en equilibrio con el aire, calculada anteriormente, es $1.211 \times 10^{5-}$M. Las otras constantes necesarias para calcular $[HCO_3^-]$ y $[Ca^{2+}]$, son las constantes de disociación ácida del CO_2:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \qquad (2.9.9)$$

la constante de disociación ácida del HCO_3^-:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \qquad (2.9.10)$$

y el producto de solubilidad del carbonato del calcio (calcita):

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4.47 \times 10^{-9} \qquad (2.9.11)$$

La reacción entre el carbonato de calcio y el CO_2 disuelto es

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \; T \; Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (2.9.12)$$

para la cual la expresión de equilibrio es la siguiente:

$$K' = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CO_2]} = \frac{K_{ps}K_{a1}}{K_{a2}} = 4.24 \times 10^{-5} \qquad (2.9.13)$$

Según la estequiometría de la reacción 2.9.12, la concentración del ión bicarbonato es dos veces la del calcio. La sustitución del valor de la concentración

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

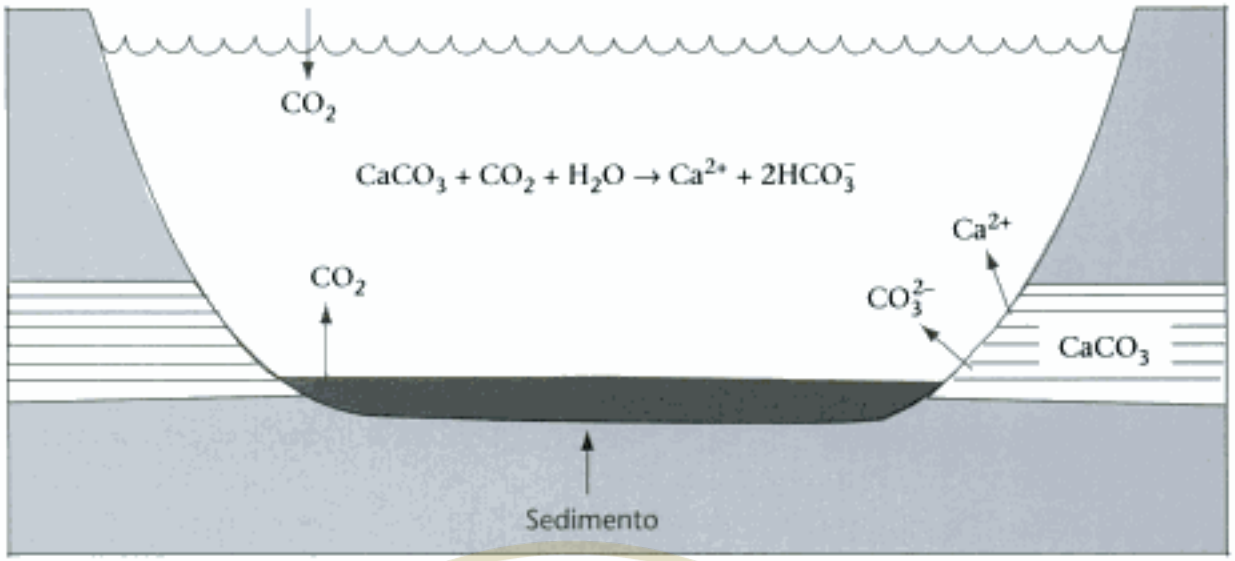


Figura 2.5 Equilibrio dióxido de carbono - carbonato de calcio

de CO_2 en la expresión para K' da valores de 5.04×10^{-4}M para $[Ca^{2+}]$ y 1.009×10^{-3}M para $[HCO_3^-]$. Sustituyendo estos valores en la expresión de Kps, se obtiene 8.87×10^{-6}M para $[CO_3^{2-}]$. Cuando se sustituyen las correspondientes concentraciones en el producto $K_{a1} \times K_{a2}$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[CO_2]} = 2.09 \times 10^{-17} \qquad (2.9.14)$$

se obtiene un valor de 5.34×10^{-9}M para $[H^+]$ (a pH de 8.27). La alcalinidad es, esencialmente, igual a $[HCO_3^-]$ que es mucho más alto que $[CO_3^{2-}]$ o $[OH^-]$.

Resumiendo, para el agua en equilibrio con el carbonato de calcio sólido y el CO_2 atmosférico, se obtienen las siguientes concentraciones:

$$[CO_2] = 1.211 \times 10^{-5}\text{M} \qquad [Ca^{2+}] = 5.04 \times 10^{-4}\text{M}$$

$$[HCO_3^-] = 1.009 \times 10^{-3}\text{M} \qquad [H^+] = 5.34 \times 10^{-9}\text{M}$$

$$[CO_3^{2-}] = 8.87 \times 10^{-6}\text{M} \qquad \text{a pH de } 8.27$$

Factores tales como las condiciones de no equilibrio, altas concentraciones de CO_2 en regiones profundas y el aumento del pH debido a la captación de CO_2 por parte de algas, da lugar a desviaciones de estos valores. No obstante, éstos están cerca de los valores encontrados en un gran número de sistemas acuáticos naturales.

Copyrighted material

2.10 Complejos y quelatos

Las propiedades de los metales disueltos en agua dependen en gran medida de la naturaleza de la especie disuelta del metal. Por ello, la **especiación** de los metales juega un papel crucial en su química ambiental en las aguas naturales y residuales. Además de los iones metálicos hidratados, como por ejemplo, $FeOH(H_2O)_6^{3+}$ y de especies de hidróxidos como $FeOH(H_2O)_5^{2+}$, discutidas en la sección precedente, los metales pueden existir en el agua enlazados reversiblemente con aniones inorgánicos o con compuestos orgánicos en forma de **complejos metálicos**. Por ejemplo, el ión cianuro puede enlazarse al hierro(II) disuelto:

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + CN^- \rightarrow FeCN(H_2O)_5^+ + H_2O \qquad (2.10.1)$$

Además, el ión cianuro, también puede enlazarse al hierro para formar $Fe(CN)_2$, $Fe(CN)_3^-$, $Fe(CN)_4^{2-}$, $Fe(CN)_5^{3-}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$, donde las moléculas de agua enlazadas al hierro(II) se han omitido por simplicidad. Este fenómeno se denomina "**complejación**" o **formación de complejos**; las especies que se enlazan al ión metálico, el CN^- en el ejemplo anterior, se llama un **ligando** y el producto en el que el ligando está enlazado con el ión metálico es un **complejo**, un **ión complejo** o **compuesto de coordinación**. El caso especial de formación de complejos en el que el ligando se une por dos o más sitios a un ión metálico, se denomina "**quelación**". Además de estar presentes como complejos metálicos, los metales pueden existir en el agua como compuestos **organometálicos**, los cuales contienen enlaces carbono-metal. Las solubilidades, propiedades de transporte y efectos biológicos de tales especies son a menudo inmensamente diferentes a las de los iones metálicos en sí. Las secciones posteriores de este capítulo consideran particularmente la complejación de especies metálicas y, en especial, la quelación, en la que se forman complejos metálicos muy fuertes.

En el ejemplo anterior, el ión cianuro es un ligando **monodentado**, (ligandos con "un diente"), lo que significa que posee un solo sitio por el que se une al ión metálico. En las aguas naturales, los complejos de ligandos monodentados en solución son relativamente poco importantes. De mucha más importancia son los complejos con **agentes "quelantes"**, que tienen más de un átomo que puede estar unido a un ión metálico central a la vez para formar una estructura de anillo. Un ejemplo de este tipo de agente quelante es el anión nitrilotriacetato, el cual, como se muestra en la Figura 2.6, tiene 4 grupos $-CO_2^-$ que pueden enlazarse simultáneamente a un ión metálico formando 3 anillos. Los quelatos son más estables que los complejos que involucran ligandos monodentados, debido a las múltiples capacidades de vinculación de los agentes quelantes. La

Copyrighted material

estabilidad tiende a aumentar con el número de sitios quelantes disponibles en el ligando.

La formación de complejos o la quelación pueden tener varios efectos, incluyendo las reacciones, tanto de los ligandos como de los metales. Entre las reacciones de los ligandos están las de oxidación-reducción, decarboxilación, hidrólisis y biodegradación. La formación de complejos puede causar cambios en el estado de oxidación del metal y puede resultar que un metal se solubilice (se disuelva) a partir de un compuesto insoluble. La formación de compuestos complejos insolubles elimina los iones metálicos de la disolución. La formación de complejos puede influir mucho en la adsorción, distribución, transporte y destino de los metales, así como en los efectos bioquímicos, incluyendo la biodisponibilidad, toxicidad y captación de las plantas.

Los compuestos complejos de metales como el hierro (en la hemoglobina) y el magnesio (en la clorofila) son claves en los procesos vitales. En el agua y en el suelo se encuentran agentes quelantes naturales, como las sustancias húmicas y los aminoácidos. La alta concentración de iones cloruro en el agua de mar da por resultado la formación de algunos complejos clorados. Los agentes quelantes sintéticos como el tripolifosfato de sodio, el etilendiamintetraacetato de sodio (EDTA), el nitrilotriacetato de sodio (NTA) y el citrato de sodio se producen en grandes cantidades para emplearlos en los baños de galvanotecnia, en el tratamiento industrial de aguas, en formulaciones de detergentes y en la preparación de alimentos. Estos compuestos pueden entrar en los sistemas acuáticos a través de las descargas de aguas residuales.

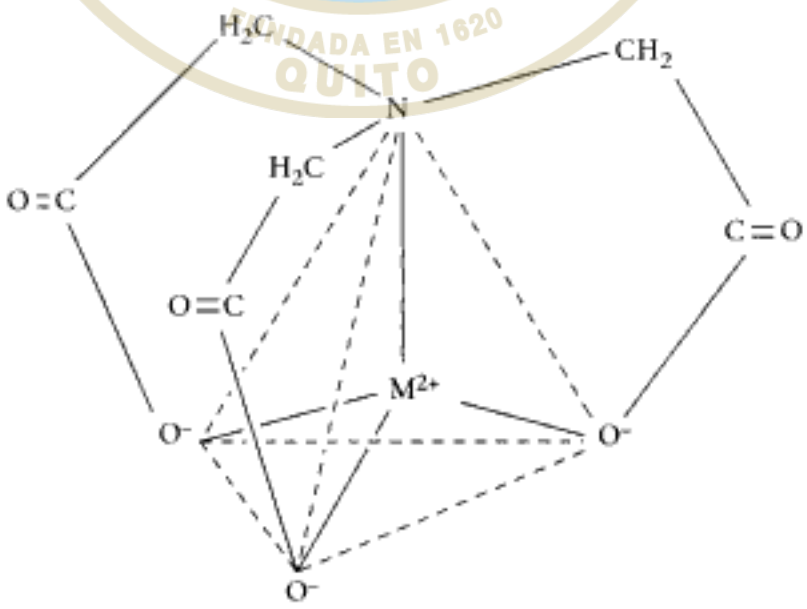


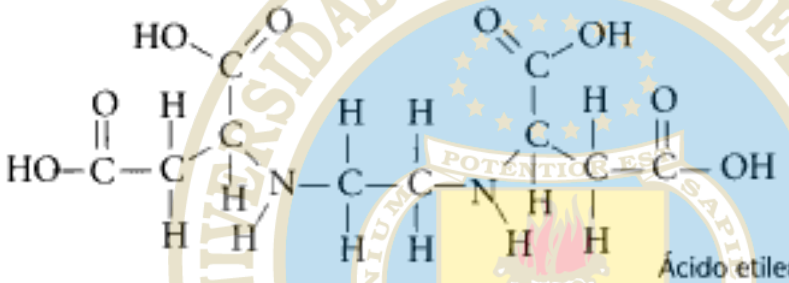
Figura 2.6 Quelato de un ión metálico divalente con nitrilotriacetato en una configuración tetraédrica. También pueden existir otras configuraciones

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

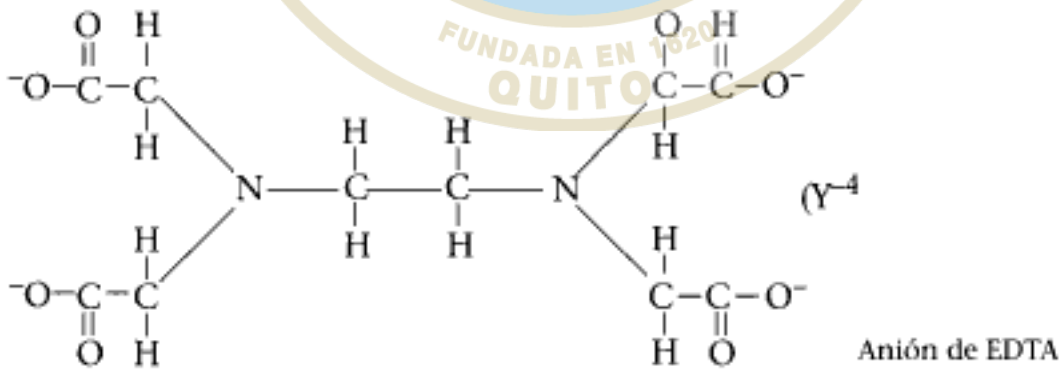
Existencia e importancia de los agentes quelantes en el agua

Los agentes quelantes son contaminantes potenciales comunes del agua. Estas sustancias pueden existir en los efluentes del sistema de alcantarillado y en las aguas residuales industriales, como las aguas de desecho de la industria de la galvanoplastia. Además de las fuentes contaminantes, existen fuentes naturales de agentes quelantes. Uno de estos agentes es el ácido etilendiamindisuccínico, que es un metabolito de un actinomiceto del suelo, *Amycolatopsis orientalis*. A diferencia de varios agentes quelantes sintéticos comunes, como el EDTA (ver abajo), el ácido etilendiamindisuccínico es biodegradable y se ha usado como agente de extracción en fitorremediación de lugares contaminados con metales pesados, en los que él disuelve los iones de metales pesados del suelo que, a su vez, son captados por las plantas.



Ácido etilendiamindisuccínico

Los agentes quelantes contaminantes más importantes son los aminopolicarboxilatos, siendo los más comunes el nitrilotriacetato (NTA, Figura 2.6) y el etilendiamintetraacetato (EDTA).



Anión de EDTA

El EDTA es considerado como un contaminante habitual en aguas de río (Nowack, 2002). Debido a la fortaleza de sus enlaces con los iones metálicos, los agentes quelantes del tipo aminopolicarboxilato se encuentran casi siempre en forma enlazada, lo cual tiene un fuerte efecto en su química, destino y transporte ambiental. En dependencia de la magnitud en que esté presente el EDTA en las aguas residuales, éste impide que algunos metales se enlacen y se eliminen junto con el lodo de la biomasa en los procesos biológicos de

Copyrighted material

tratamiento de aguas residuales. Por consiguiente, los quelatos de EDTA atrapan a la mayoría del Ni, Cu y Zn en las aguas residuales (Ridge et al., 2003). La mayoría de estos metales en presencia de un exceso de agentes quelantes fuertes quedan incorporados en el lodo. Se ha demostrado que la quelación con EDTA usada como agente limpiador y solubilizador para la descontaminación de celdas calientes, equipos y componentes de reactores, aumenta mucho las velocidades de migración de ^{60}Co radiactivo de los pozos y trincheras usadas por el Oak Ridge National Laboratory en Oak Ridge, Tennessee, EEUUA, para la disposición de desechos radiactivos de nivel intermedio.

Los agentes formadores de complejos en las aguas residuales se consideran de importancia, debido primordialmente a su capacidad de disolver los metales pesados en cañerías y otros componentes de plomo y de depósitos que contengan metales pesados. La formación de complejos, incrementa el lixiviado de metales pesados de los vertederos y puede reducir la eficiencia con que los metales pesados se eliminan con los lodos en el tratamiento biológico convencional de las aguas residuales. Es difícil eliminar el hierro quelado con los procesos de tratamiento convencionales de agua municipales. El hierro(III) y quizás varios otros iones metálicos micronutrientes esenciales son mantenidos en disolución por quelación en los cultivos de algas. La disponibilidad de agentes quelantes puede ser un factor determinante en la reproducción de las algas. El color amarillo-castaño de algunas aguas naturales se debe a la existencia de quelatos de hierro, también de origen natural.

2.11 Cálculo de las concentraciones de las especies

La estabilidad de los iones complejos en disolución se expresa en términos de las **constantes de formación**. Conociendo estas constantes, así como las constantes de equilibrio ácido-base pertenecientes a los agentes que forman complejos y los productos de solubilidad para los compuestos sólidos, como los carbonatos metálicos, que pueden formarse, es posible determinar la concentración de las especies que forman complejos y que probablemente se encuentren disueltas en el agua bajo diferentes condiciones. Tales cálculos pueden llegar a ser bastante complicados y por ello aquí no se intentará describirlos en detalle. Sin embargo, se da un ejemplo que muestra una aproximación al cálculo de las concentraciones de metales que forman complejos ("quelatos") en disolución.

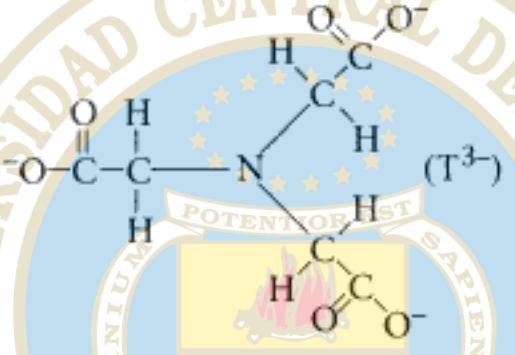
En general, los agentes que forman complejos, en particular los compuestos conocidos como "quelatos", son bases conjugadas de ácidos de Brönsted; por ejemplo, el anión glicinato, $H_2NCH_2CO_2^-$, es la base conjugada de la glicina, $^+H_3NCH_2CO_2^-$. Por eso, en muchos casos, el ión hidrógeno compite con los iones de metal por un ligando, de manera que la fuerza de quelación depende del pH. En el intervalo de pH casi neutro encontrado

Copyrighted material

usualmente en las aguas naturales, la mayoría de los ligandos orgánicos están presentes en forma de ácidos conjugados.

Para entender la competencia entre el ión hidrógeno y el ión metálico por un ligando, es útil conocer la distribución de especies del ligando en función del pH. Considérese, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético, normalmente designado por H_3T. La sal trisódica de este compuesto, (NTA), se usa como sustituto del fosfato en detergentes y es un agente "quelante" fuerte. Se requieren procesos biológicos para la degradación del NTA y, bajo ciertas condiciones, persiste durante largo tiempo en el agua. Dada la capacidad del NTA de solubilizar y transportar iones de metales pesados, este material es, potencialmente, un problema ambiental.

El ácido nitrilotriacético, H_3T, pierde iones hidrógeno en tres pasos para formar el anión nitrilotriacetato, T^{3-}, cuya fórmula estructural es



Las especies de T^{3-} pueden coordinarse a través de tres grupos $-CO_2^-$ y a través del átomo de nitrógeno, como se muestra en la Figura 2.6. Es importante notar la similitud de la estructura del NTA con la del EDTA mostrada anteriormente. La ionización paso a paso del H_3T se describe mediante el equilibrio siguiente:

$$H_3T \rightleftharpoons H^+ + H_2T^- \qquad (2.11.1)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2T^-]}{[H_3T]} = 2.18 \times 10^{-2} \quad pK_{a1} = 1.66 \qquad (2.11.2)$$

$$H_2T^- \rightleftharpoons H^+ + HT^{2-} \qquad (2.11.3)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HT^{2-}]}{H_2T^-} = 1.12 \times 10^{-3} \quad pK_{a2} = 2.95 \qquad (2.11.4)$$

$$HT^{2-} \rightleftharpoons H^+ + T^{3-} \qquad (2.11.5)$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11} \quad pK_{a3} = 10.28 \qquad (2.11.6)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Tabla 2.2: Fracciones de las especies de NTA a valores seleccionados de pH

pH (valores)	α_{H_3T}	$\alpha_{H_2T^-}$	$\alpha_{HT^{2-}}$	$\alpha_{HT^{3-}}$
pH abajo de 1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
pH = pK_{a1}	0.49	0.49	0.02	0.00
pH = $^1/_2$ (pK_{a1} + pK_{a2})	0.16	0.68	0.16	0.00
pH = pK_{a2}	0.02	0.49	0.49	0.00
pH = $^1/_2$ (pK_{a2} + pK_{a3})	0.00	0.00	1.00	0.00
pH = pK_{a3}	0.00	0.00	0.50	0.50
pH arriba de 12	0.00	0.00	0.00	1.00

Estas expresiones muestran que el NTA sin formar complejos puede existir en disolución como cualquiera de las cuatro especies H_3T, H_2T, HT^{2-} o T^{3-}, según el pH de la disolución. Como se mostró para el sistema $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$, en la Sección 2.7 y en la Figura 2.4, las fracciones de especies de NTA pueden representarse gráficamente por un diagrama de distribución de las especies con el pH como variable rectora (independiente). Los puntos más importantes usados para trazar este tipo de diagrama para el NTA se dan en la Tabla 2.2 y la representación de las fracciones de especies (valores de α) en función del pH se muestra en la Figura 2.7. Al examinar el gráfico se aprecia que el anión acomplejante T^{3-} es la especie predominante a valores relativamente altos de pH, mucho más altos que los que se encontrarían normalmente en las aguas naturales. Sin embargo, la especie HT^{2-} tiene un rango de predominio extremadamente amplio que abarca el intervalo entero de pH normalmente encontrado en las aguas dulces comunes.

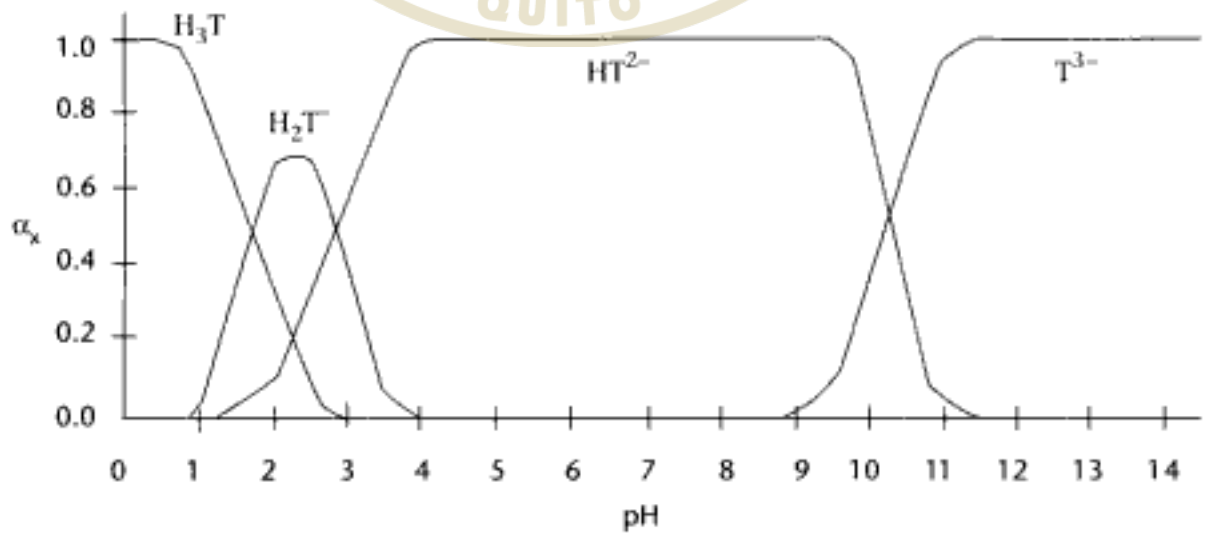


Figura 2.7 Representación de las fracciones de especies α_x como función del pH para las especies de NTA en agua

Copyrighted material

Solubilización del ión plomo de los sólidos por el NTA

La mayor preocupación con respecto a la amplia introducción de los agentes quelantes fuertes como el NTA en los ecosistemas acuáticos, a partir de fuentes como las aguas residuales de la industria de galvanoplastia o los detergentes es la posible solubilización (hacer soluble) de metales pesados tóxicos, contenidos en los sólidos, por la acción de agentes quelantes. Se requiere experimentación para determinar cuando este hecho puede constituir un problema, pero los cálculos son útiles para predecir sus efectos más probables. El alcance de la solubilización de los metales pesados depende de varios factores, como la estabilidad de los quelatos metálicos, la concentración del agente formador de complejos en el agua, el pH y la naturaleza del depósito insoluble de metal. Aquí se ofrece un ejemplo del cálculo.

Los carbonatos son formas comunes de sólidos formados por iones de metales pesados. El carbonato de plomo sólido, $PbCO_3$, es estable dentro de la región de pH y las condiciones de alcalinidad encontradas a menudo en las aguas naturales y residuales. En este ejemplo se supone que 25 mg/L de NTA trisódico, $N(CH_2CO_2Na)_3$, de masa molar 257 g/mol, están en equilibrio con $PbCO_3$ a pH 7.00 y se hace un cálculo para determinar si el plomo será capaz de formar un complejo en forma apreciable con el NTA. Todas las especies de NTA son solubles y la concentración total de NTA disuelto, en forma de complejo y sin formarlo, es de 9.7×10^{-5} mmol/mL. El ión carbonato, CO_3^{2-}, reacciona con el H^+ para formar HCO_3^-. Como se discutió en la Sección 2.7, las reacciones de equilibrio ácido-base para el sistema $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ son

$$CO_2 + H_2O \; T \; HCO_3^- + H^+ \tag{2.11.7}$$

$$K'_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad pK'_{a1} = 6.35 \tag{2.11.8}$$

$$HCO_3^- \; T \; CO_3^{2-} + H^+ \tag{2.11.9}$$

$$K'_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad pK'_{a2} = 10.33 \tag{2.11.10}$$

donde las constantes de disociación ácida de las especies de carbonato se designan como K'_a, para distinguirlas de las constantes de disociación ácida del NTA. La Figura 2.4 muestra que dentro de un intervalo de pH de aproximadamente 7 a 10, la especie carbónica predominante es HCO_3^-; por ello, el

Copyrighted material

CO_3^{2-} liberado por la reacción del NTA con $PbCO_3$ entrará en la disolución como HCO_3^-:

$$PbCO_3(s) + HT^{2-} \; T \; PbT^- + HCO_3^- \tag{2.11.11}$$

Esta reacción y su constante de equilibrio se obtienen como sigue:

$$PbCO_3(s) \; T \; Pb^{2+} + CO_3^{2-} \tag{2.11.12}$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 1.48 \times 10^{-13} \tag{2.11.13}$$

$$Pb^{2+} + T^{3-} \; T \; PbT^- \tag{2.11.14}$$

$$K_f = \frac{[PbT^-]}{[Pb^{2+}][T^{3-}]} = 2.45 \times 10^{11} \tag{2.11.15}$$

$$HT^{2-} \; T \; H^+ + T^{3-} \tag{2.11.16}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][T^{3-}]}{[HT^{2-}]} = 5.25 \times 10^{-11} \tag{2.11.17}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \; T \; HCO_3^- \tag{2.11.18}$$

$$\frac{1}{K'_{a2}} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \frac{1}{4.69 \times 10^{-11}} \tag{2.11.19}$$

que da la reacción global

$$PbCO_3(s) + HT^{2-} \; T \; PbT^- + HCO_3^- \tag{2.11.20}$$

$$K = \frac{[PbT^-][HCO_3^-]}{[HT^{2-}]} = \frac{K_{sp}K_{a3}K_f}{K'_{a2}} = 4.06 \times 10^{-2} \tag{2.11.21}$$

De la expresión de K, Ecuación 2.11.17, puede verse que el grado en que el $PbCO_3$ se solubiliza como PbT^- depende de la concentración de HCO_3^-. Aunque esta concentración variará apreciablemente, la cifra normalmente usada para describir las aguas naturales es una concentración de ión bicarbonato de 1.00×10^{-3}, como se muestra en la Sección 2.9. Usando este valor puede calcularse lo siguiente:

$$\frac{[PbT^-]}{HT^{2-}} = \frac{K}{[HCO_3^-]} = \frac{4.06 \times 10^{-2}}{1.00 \times 10^{-3}} = 40.6 \tag{2.11.22}$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Así, bajo las condiciones dadas, la mayor parte del NTA en equilibrio con el $PbCO_3$ sólido estaría presente como complejo de plomo. Como en el ejemplo anterior, para una concentración de NTA trisódico de 25 mg/L, la de plomo(II) soluble sería, aproximadamente, de 20 mg/L. A concentraciones relativamente altas de HCO_3^-, disminuiría la tendencia a solubilizar el plomo, mientras que a concentraciones más bajas de HCO_3^-, el NTA sería más efectivo en la solubilización del plomo.

Efecto del ión calcio sobre la reacción de agentes quelantes con las sales ligeramente solubles

El ión calcio, Ca^{2+}, capaz de formar quelatos, que está presente generalmente en las aguas naturales y residuales, compite con un metal en una sal ligeramente soluble, como $PbCO_3$ por el agente quelante. A pH 7.00, la reacción entre el ión calcio y el NTA es

$$Ca^{2+} + HT^{2-} \text{ T } CaT^- + H^+ \qquad (2.11.23)$$

y en presencia de concentraciones normales de Ca^{2+} (típicamente alrededor de 1×10^{-3} M) la mayoría del NTA está presente como quelato de calcio, CaT^-. La reacción de esta especie con $PbCO_3$ es

$$PbCO_3(s) + CaT^- + H^+ \text{ T } Ca^{2+} + HCO_3^- + PbT \qquad (2.11.24)$$

El aumento de la concentración de Ca^{2+} en el agua desplaza el equilibrio de esta reacción hacia la izquierda y disminuye el grado en que el NTA disuelve el $PbCO_3$.

2.12 Formación de complejos con sustancias húmicas

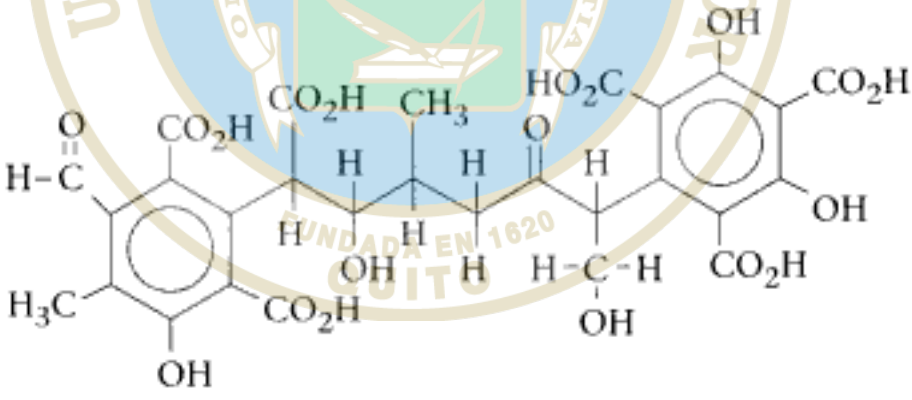
La clase más importante de agentes formadores de complejos que existe en la naturaleza son las **sustancias húmicas**. Éstos son resistentes a la degradación y se forma durante la descomposición de la vegetación depositada en el suelo, en sedimentos de los pantanos, turba, carbón, lignito o en casi cualquier lugar donde se hayan deteriorado grandes cantidades de vegetación. Las sustancias húmicas se clasifican normalmente según su solubilidad. Si un material que contiene sustancias húmicas se extrae con una base fuerte y se acidifica la disolución resultante, los productos son (a) un residuo de planta no extraíble llamado **humina** (insoluble en álcali o ácido); (b) un material que precipita del extracto acidificado, llamado **ácido húmico** (soluble en álcali); y (c) un material orgánico que permanece en la disolución acidificada, llamado **ácido fúlvico** (soluble en álcali o ácido). Debido a sus

Copyrighted material

propiedades ácido-base, de sorción y para formar complejos, las sustancias húmicas, tanto solubles como insolubles tienen un fuerte efecto en las propiedades del agua. En general, el ácido fúlvico se disuelve en el agua y ejerce sus efectos en disolución. La humina y el ácido húmico permanecen insolubles y afectan la calidad de agua a través del intercambio de especies, como cationes o materiales orgánicos, con el agua.

Las sustancias húmicas son macromoléculas polielectrolíticas de elevado peso molecular. Sus masas moleculares varían desde unos pocos cientos para el ácido fúlvico a decenas de miles para las fracciones de ácido húmico y de humina. Estas sustancias contienen un esqueleto de carbono con un elevado grado de aromaticidad y con un alto porcentaje de peso molecular incorporado en grupos funcionales, la mayoría de los cuales contienen oxígeno. La composición elemental de la mayoría de las sustancias húmicas está dentro de los siguientes intervalos: C, 45-55%; O, 30-45%; H, 3-6%; N, 1-5%; y S, 0-1%. Los términos *humina, ácido húmico y ácido fúlvico* no se refieren a compuestos simples, sino a una amplia gama de compuestos de origen generalmente similar con muchas propiedades en común. Las sustancias húmicas se conocen desde antes de 1800, pero sus características estructurales y químicas todavía están siendo investigadas.

Puede obtenerse alguna noción sobre la naturaleza de las sustancias húmicas considerando la estructura de una molécula hipotética de ácido fúlvico que se muestra a continuación:



Ésta es la estructura característica del tipo de compuestos que forman el ácido fúlvico. El compuesto tiene un peso fórmula de 666 y su fórmula química puede representarse como $C_{20}H_{15}(CO_2H)_6(OH)_5(CO)_2$. Como se muestra en el compuesto hipotético, los grupos funcionales que pueden estar presentes en el ácido fúlvico son carboxilos, hidroxilos fenólicos, hidroxilos alcohólicos y carbonilos. Los grupos funcionales varían con la muestra ácida en particular. Sus intervalos aproximados, en unidades de mili-equivalentes por gramo de ácido son: acidez total, 12-14; carboxilos, 8-9; hidroxilos fenólicos, 3-6; hidroxilos alcohólicos, 3-5; y carbonilos, 1-3. Adicionalmente pueden encontrarse algunos grupos metoxilos, $-OCH_3$, pero a niveles bajos.

Copyrighted material

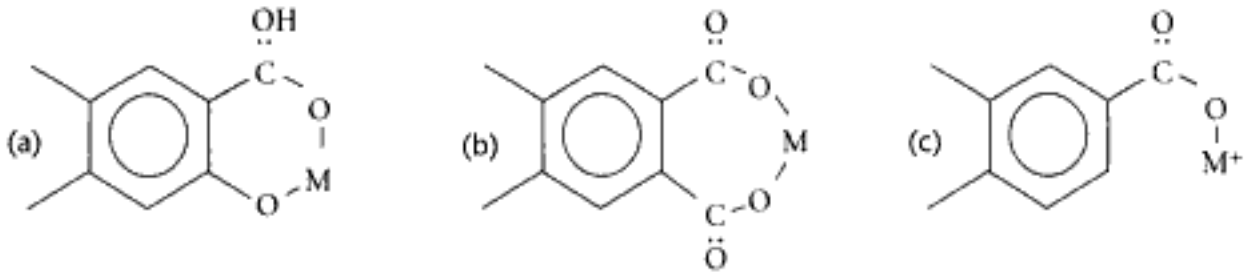


Figura 2.8 Enlace de un ión metálico, M^{2+}, por sustancias húmicas (a) por quelación entre carboxilos e hidroxilos fenólicos, (b) por quelación entre dos grupos carboxilos y (c) por formación de complejos con un grupo carboxilo

El enlace de los iones metálicos con las sustancias húmicas es una de las cualidades ambientales más importantes de estas últimas. Este enlace puede ocurrir como quelación entre un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo fenólico o entre dos grupos carboxilos, o también como la formación de un complejo con un grupo carboxilo (ver Figura 2.8).

2.13 Reacciones de oxidación-reducción en agua

Las **reacciones de oxidación-reducción** ("redox") en las que las especies se oxidan perdiendo electrones, e^-, o yendo a números de oxidación más altos, son muy importantes en la química acuática. Si se considera una reacción que ocurre cuando el agua de un pozo que contiene hierro disuelto como ión Fe^{2+} se trae a la superficie y el ión Fe^{2+} pierde un electrón y se oxida para producir un precipitado de hidróxido de hierro (III) gelatinoso, $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \qquad (2.13.1)$$

Puede considerarse que el hierro en el producto está en forma de ión Fe^{3+} debido a la pérdida de un electrón cargado negativamente del ión Fe^{2+}. El Fe^{3+} en el $Fe(OH)_3$ está en un estado *oxidado* con respecto al ión Fe^{2+} que se encuentra en un estado *reducido*.

Siempre que algo se oxide (el Fe^{2+} en este caso), algo debe reducirse. Cuando el Fe^{2+} se oxida por exposición al aire, la especie que se reduce es el O_2.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \text{ T } 2H_2O \qquad (2.13.2)$$

Cada átomo de O en el O_2 gana 2 electrones y su número de oxidación va de 0 a –2. Estas dos reacciones son **semi-reacciones**, la primera de oxidación, la segunda de reducción. Estas semi-reacciones pueden expresarse con base en el mismo número de electrones perdidos durante la oxidación, que los gana-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

dos durante la reducción. Por consiguiente, multiplicando la semi-reacción 2.13.1 por 4 y agregándola a la semi-reacción 2.13.2 se obtiene la siguiente reacción global:

$$4Fe^{2+} + O_2(g) + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 8H^+ \qquad (2.13.3)$$

2.14 Tendencias de las reacciones

La dirección en la que ocurra una reacción de oxidación-reducción está en función de las tendencias relativas de sus semi-reacciones constitutivas para ir hacia la derecha o la izquierda. Estas tendencias, a su vez, dependen de las concentraciones de los grupos reaccionantes y productos de la semi-reacción y sus tendencias relativas a ganar o perder electrones. Lo último se expresa por el **potencial de electrodo normal o estándar, E^0**. La tendencia de la reacción global a proceder hacia la derecha se calcula a partir de la **ecuación de Nernst**, que contiene tanto el parámetro E^0 como las concentraciones de las especies participantes en la reacción. Estos conceptos se explican con más amplitud en esta sección y en la siguiente.

En principio, E^0 puede medirse con una celda electroquímica como se muestra en la Figura 2.9. Cuando los dos electrodos se unen mediante un conductor eléctrico, se produce la reacción

$$2Ag^+ + H_2 \text{ T } 2H^+ + 2Ag \qquad (2.14.1)$$

en la que el hidrógeno gaseoso reduciría al ión plata a plata metálica. Esta reacción está compuesta de las dos semi-reacciones siguientes:

$$2Ag^+ + 2e^- \text{ T } 2Ag \quad E^0 = 0.7994 \text{ volt} \qquad (2.14.2)$$

$$-(2H^+ + 2e^-) \text{ T } H_2 \quad E^0 = 0.00 \text{ volt} \qquad (2.14.3)$$

$$2Ag^+ + H_2 \text{ T } 2H^+ + 2Ag \quad E^0 = 0.7794 \text{ volt} \qquad (2.14.4)$$

Si, en la celda mostrada en la Figura 2.9, las actividades tanto de Ag^+ como de H^+ fueran exactamente 1 (aproximadas por concentraciones de 1 mol/L) y la presión de H_2 fuera exactamente 1 atm, el potencial registrado por un voltímetro, "E", entre los dos electrodos, sería de 0.7994 voltios. El electrodo de platino, que sirve como superficie conductora para intercambiar electrones, sería negativo, debido a la tendencia prevaleciente o prevalente de las moléculas de H_2 a dejar electrones negativamente-cargados en él y entrando en la disolución como iones de H^+. El electrodo de plata sería positivo debido a esa tendencia que prevalece de los iones Ag^+ a tomar de él electrones y a depositarse como átomos de Ag.

Copyrighted material

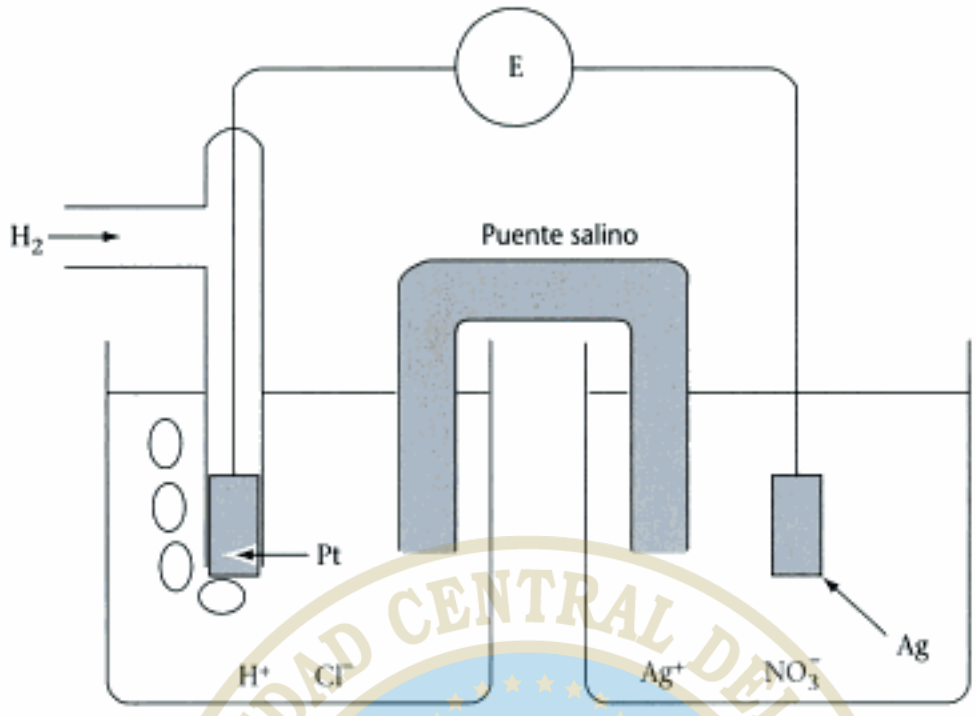


Figura 2.9 Celda electroquímica en que la reacción $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag + 2H^+$ puede realizarse en dos semi-celdas unidas por un puente salino

El electrodo izquierdo mostrado en la Figura 2.9 es de importancia particular porque es el electrodo estándar con el que se comparan todos los otros potenciales de electrodo. Se le llama **electrodo normal o estándar de hidrógeno, ENH.** Se le asigna un valor de exactamente 0 voltios por convención y su semi-reacción se escribe como sigue:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^0 = +0.00 \text{ volts} \qquad (2.14.5)$$

El potencial del electrodo de la derecha en la Figura 2.9 medido contra el electrodo estándar de hidrógeno se llama **potencial de electrodo, E.** Si los iones Ag^+ y otros iones en la solución tienen actividad unitaria (aproximada por una concentración de 1 mol/L), el potencial es el **potencial de electrodo normal o estándar, E^0.** El potencial de electrodo estándar para la pareja Ag^+/Ag es 0.7994 V, expresado convencionalmente como sigue:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \qquad E^0 = 0.7994 \text{ V} \qquad (2.14.6)$$

Valores de E^0 y tendencia de la reacción

La tendencia inherente de que ocurra una semi-reacción se expresa por un valor característico de E^0. En los casos favorables, los E^0 de las semi-reacciones pueden medirse directamente contra un electrodo estándar de hidró-

Copyrighted material

geno, por medio de una celda como la mostrada en la Figura 2.9, también pueden calcularse a partir de datos termodinámicos. Si se consideran las semi-reacciones y sus valores de E^0 dados a continuación:

$$Cl_2 + 2e^- \text{ T } 2CL^- \qquad E^0 = 1.359 \text{ V} \qquad (2.14.7)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \text{ T } Cu \qquad E^0 = 0.337 \text{ V} \qquad (2.14.8)$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \text{ T } Pb \qquad E^0 = -0.126 \text{ V} \qquad (2.14.9)$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \text{ T } Zn \qquad E^0 = -0.763 \text{ V} \qquad (2.14.10)$$

Los valores de E^0 de estas semi-reacciones expresan la tendencia a ocurrir con respecto a la semi-reacción de reducción, cuando todos los reactivos y productos están presentes con actividad unitaria; mientras más positivo sea el valor de E^0, mayor será la tendencia de la semi-reacción de reducción para que ocurra. De forma simplificada, la actividad de una sustancia es 1 cuando su concentración en disolución acuosa es 1 mol/litro, su presión como gas es 1 atm o está presente como sólido.

El alto valor de E^0 mostrado arriba para la reducción de Cl_2 gaseoso a ión Cl^- (1.359 V) se corresponde con la fuerte tendencia oxidante del Cl_2; el cloro "prefiere" existir como ión cloruro más que en forma de Cl_2 gaseoso muy reactivo. El valor tan bajo de –0.763 V para la reducción del ión Zn^{2+} a Zn metálico, indica que la tendencia para la semi-reacción es de ir hacia la dirección *opuesta* a la mostrada; es decir, el Zn metálico actúa como *agente reductor* fuerte, transformándose a ión Zn^{2+} y reduciendo algunas otras especies presentes en disolución.

Las semi-reacciones y sus valores de E^0 pueden usarse para explicar hechos como el siguiente: Una disolución de Cu^{2+} fluye a través de una cañería de plomo y éste adquiere una capa de cobre metálico a través de la reacción

$$Cu^{2+} + Pb \rightarrow Cu + Pb^{2+} \qquad (2.14.11)$$

Esta reacción ocurre porque el ión de Cu(II) tiene una tendencia mayor a adquirir electrones que la que el ión de plomo a retenerlos. Esta reacción puede obtenerse de sustraer la semi-reacción de plomo, Ecuación 2.14.8, de la semi-reacción de cobre, Ecuación 2.14.6:

$$\begin{array}{rl} Cu^{2+} + 2e^- \text{ T } Cu & E^0 = 0.337 \text{ V} \\ -(Pb^{2+} + 2e^- \text{ T } Pb & E^0 = -0.126 \text{ V}) \\ \hline Cu^{2+} + Pb \text{ T } Cu + Pb^{2+} & E_0 = 0.463 \text{ V} \end{array} \qquad (2.14.12)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

La manipulación matemática apropiada de los valores de E^0 de las semi-reacciones permite calcular un valor de E^0 para la reacción global, cuyo valor positivo indica que la reacción 2.14.9 tiende a ir hacia la derecha, tal como está escrito. Esto es, de hecho, lo que sucede cuando el plomo metálico entra en contacto directo con una disolución de iones de cobre(II). Por eso, si una solución residual o de desecho que contenga iones de cobre(II), un contaminante relativamente inocuo, entra en contacto con el plomo de las tuberías, el plomo tóxico puede entrar en disolución.

Basado en el cálculo anterior, si en la celda electroquímica mostrada en la Figura 2.10 las actividades de Cu^{2+} y Pb^{2+} fuesen exactamente 1 (aproximadas por concentraciones de 1 mol/L), el potencial registrado por "E", un voltímetro que no permite que fluya ninguna corriente, sería 0.463 V. El electrodo de plomo sería negativo porque la tendencia de la reacción es que el Pb metálico ceda electrones negativos al circuito externo y entre en disolución como ión Pb^{2+}, mientras que los iones Cu^{2+} tienden a tomar electrones del electrodo de cobre, dándole una carga positiva y saliendo de la solución como Cu metálico. Los efectos de diferentes concentraciones en el potencial que se mediría en este tipo de celda se discuten en la sección siguiente.

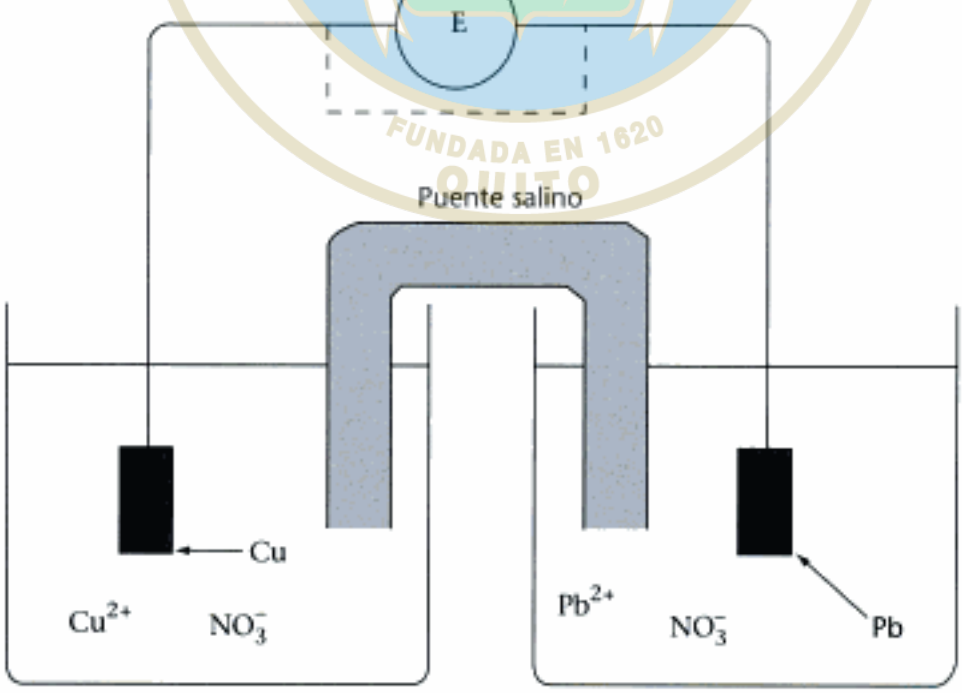


Figura 2.10 Celda electroquímica en la que puede medirse la tendencia para la reacción $Cu^{2+} + Pb \rightarrow Cu + Pb^{2+}$. En esta configuración, el voltímetro representado por "E" tiene una resistencia muy alta y la corriente no puede fluir

Copyrighted material

2.15 Efecto de la concentración: ecuación de Nernst

La **ecuación de Nernst** se usa para explicar el efecto de diferentes actividades en el potencial del electrodo. Refiriéndose a la Figura 2.10, si la concentración de iones Cu^{2+} aumenta manteniendo constante todo lo demás, se visualiza pronto que el potencial del electrodo izquierdo se hará más positivo porque la mayor concentración de iones Cu^{2+} deficientes de electrones, agrupados a su alrededor, tienden a atraer electrones del electrodo. La disminución de iones Cu^{2+} tiene el efecto opuesto. Si la concentración de ión Pb^{2+} en el electrodo derecho aumenta, es "más difícil" para los átomos de Pb dejar el electrodo de Pb en forma de iones positivamente cargados y, por consiguiente, hay una tendencia mejor para que los electrones se queden atrás en el electrodo de Pb, de forma que su potencial tiende a ser más positivo. A un valor más bajo de $[Pb^{2+}]$ en la semi-celda derecha, se verifica exactamente lo opuesto. Tales efectos de la concentración sobre E se expresan mediante la **ecuación de Nernst**. Aplicando la reacción

$$Cu^{2+} + Pb \rightleftharpoons Cu + Pb^{2+} \quad E^0 = 0.463\ V \tag{2.15.1}$$

el potencial de la celda, E, está dado por la ecuación de Nernst

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF}\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Pb^{2+}]} = 0.463 + \frac{0.0591}{2}\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Pb^{2+}]} \text{ (a 25°C)} \tag{2.15.2}$$

donde R es la constante molar de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones involucrados en la semi-reacción (2 en este caso) y las actividades se aproximan usando las concentraciones. A 25°C, el valor de $2.303RT/F$ es 0.0591.

Como ejemplo de la aplicación de la ecuación de Nernst, puede suponerse que $[Cu^{2+}] = 3.33 \times 10^{-4}$ mol/L y $[Pb^{2+}] = 0.0137$ mol/L. Sustituyendo en la ecuación de Nernst anterior se obtiene:

$$E = 0.463\ \text{volt} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{3.33 \times 10^{-4}}{0.0137} = 0.415$$

El valor de E es positivo y la reacción 2.15.1 tiene tendencia a desplazarse hacia la derecha, tal como está escrito.

2.16 Diagramas pE y pE-pH

Un concepto muy útil en la química de oxidación-reducción acuática es el de pE, el cual es análogo al pH y está definido conceptualmente como el logaritmo negativo de la actividad (a) del electrón:

$$pE = -\log\{a_e^-\} \tag{2.16.1}$$

Copyrighted material

$$pH = -\log\{a_{H^+}\} \qquad (2.16.2)$$

Valores altos de pE (relativamente positivos) en el agua indican la presencia de especies oxidantes, mientras que valores bajos de pE (relativamente negativos) reflejan la presencia de especies reductoras en el equilibrio. Por ejemplo, una muestra de agua que contenga principalmente formas oxidadas de carbono, nitrógeno y azufre, tales como CO_2, NO_3^- y SO_4^{2-}, respectivamente, tendrá un valor de pE relativamente alto. Una muestra de agua que contenga las formas reducidas de estos elementos, como por ejemplo CH_4, NH_3^+ y H_2S, tendrá un valor bajo de pE.

En química acuática, en lugar de usar E y E^0, generalmente es más conveniente usar pE y pE^0 que, matemáticamente, se calculan según

$$pE^0 = \frac{E}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{E}{0.0591} \text{ (a 25°C)} \qquad (2.16.3)$$

$$pE = \frac{E^0}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{E}{0.0591} \text{ (a 25°C)} \qquad (2.16.4)$$

Diagramas de pE-pH

A menudo es útil construir diagramas pE-pH para describir las especies que pueden esperarse en el agua bajo diferentes condiciones de actividad de los electrones (condiciones oxidantes o reductoras) y pH (actividad alta o baja del ión H^+). Estos diagramas muestran las regiones de estabilidad y las líneas límite de existencia para las distintas especies en el agua. Debido a las numerosas especies que pueden formarse, estos diagramas pueden llegar a ser sumamente complicados. Por ejemplo, si se está considerando un metal, atendiendo las diferentes regiones descritas por el diagrama de pE-pH, éste puede existir en diferentes estados de oxidación, formando complejos hidróxidos, así como diferentes formas sólidas de óxido o hidróxido del metal. La mayoría de las aguas contienen carbonatos y muchas contienen sulfatos y sulfuros, por lo que pueden predominar varios carbonatos metálicos, sulfatos y sulfuros en diferentes regiones del diagrama. Para ilustrar los principios involucrados, se considera a continuación un diagrama del pE-pH simplificado.

El diagrama pE-pH para el hierro puede construirse suponiendo una concentración máxima de hierro en solución, en este caso 1.0×10^{-5} M. Se consideran los siguientes equilibrios:

$$Fe^{3+} + e^- \text{ T } Fe^{2+} \qquad pE^0 = +13.2 \qquad (2.16.5)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

$$Fe(OH)_2(s) + 2H^+ \text{ T } Fe^{2+} + 2H_2O \quad (2.16.6)$$

$$K_{ps} = \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2} = 8.0 \times 10^{12} \quad (2.16.7)$$

$$Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \text{ T } Fe^{3+} + 3H_2O \quad (2.16.8)$$

$$K'_{ps} = \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]^3} = 9.1 \times 10^3 \quad (2.16.9)$$

Las constantes K_{ps} y K'_{ps} se derivan de los productos de solubilidad de $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, respectivamente y están expresadas en función de $[H^+]$ para facilitar los cálculos. Debe notarse que no se considera la formación de especies como $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ y $FeCO_3$ o FeS sólidos, aún cuando todas ellas podrían ser de importancia en un sistema acuático natural.

Para construir el diagrama de pE-pH deben considerarse varios límites. Los dos primeros son los límites oxidante y reductor del agua. En el extremo alto de pE, el límite de estabilidad del agua se define por el equilibrio entre la forma oxidada de O, O_2 gaseoso a la presión de 1 atm (Manahan, 2000) y el O en H_2O, dado por la semi-reacción escrita para 1 electrón como

$$1/4O_2 + H^+ + e^- \text{ T } 1/2H_2O \qquad pE^0 = 20.75 \quad (2.16.10)$$

y descrita por la ecuación de Nernst:

$$pE = pE^0 + \log\{P_{O_2}^{1/4}[H^+]\} \quad (2.16.11)$$

$$pE = 20.75 - pH \quad (2.16.12)$$

Para un pH dado, cuando el pE es mayor que el valor obtenido por la ecuación anterior, el agua se descompone para dar O_2. El límite inferior del pE se define por la semi-reacción

$$H^+ + e^- \text{ T } 1/2H_2 \qquad pE^0 = 0.00 \quad (2.16.13)$$

que expresa la condición límite

$$pE = -pH \quad (2.16.14)$$

Para un pH dado, cuando el pE es *menor* que el valor dado por la ecuación anterior, el agua se descompone para dar H_2. El diagrama de pE-pH construido para el sistema correspondiente al hierro debe estar dentro de los límites definidos por las ecuaciones 2.16.12 y 2.16.14.

Copyrighted material

Por debajo de pH = 3, el Fe^{3+} puede existir en equilibrio con el Fe^{2+}. La línea límite que separa esas dos especies, donde $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$, esta dada por el siguiente cálculo:

$$pE = 13.2 + \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2.16.15)$$

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] \quad (2.16.16)$$

$$pE = 13.2 \text{ (independiente del pH)} \quad (2.16.17)$$

A un valor de pE mayor que 13.2, al aumentar el pH desde valores muy bajos, el $Fe(OH)_3$ precipita de una solución de Fe^{3+}. El pH al que ocurre la precipitación depende, por supuesto, de la concentración de Fe^{3+}. En este ejemplo, se ha escogido una concentración máxima de hierro soluble de 1.00×10^{-5} M, por lo que, en el límite de $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$, $[Fe^{3+}] = 1.00 \times 10^{-5}$ M. La sustitución de estos valores en la Ecuación 2.16.9 da:

$$[H^+]^3 = \frac{[Fe^{3+}]}{K'_{ps}} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{9.1 \times 10^3} \quad (2.16.18)$$

$$pH = 2.99 \quad (2.16.19)$$

De manera similar, puede definirse el límite entre el ión Fe^{2+} y el $Fe(OH)_2$ sólido, suponiendo que, en el límite, $[Fe^{2+}] = 1.00 \times 10^{-5}$ M (concentración máxima de hierro soluble especificada al inicio de este ejercicio) y la Ecuación (2.16.7):

$$[H^+]^2 = \frac{[Fe^{2+}]}{K_{ps}} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{8.00 \times 10^{12}} \quad (2.16.20)$$

$$pH = 8.95 \quad (2.16.21)$$

Dentro de un amplio intervalo de pE-pH, la especie Fe^{2+} es la especie predominante de hierro soluble en equilibrio con el óxido hidratado sólido de hierro (III), $Fe(OH)_3$. El límite entre esas dos especies depende tanto del pE como del pH. Al sustituir la Ecuación 2.16.18 en la Ecuación 2.16.15 se obtiene:

$$pE = 13.2 + \log 9.1 \times 10^3 - \log 1.00 \times 10^{-5} + 3 \times \log[H^+] \quad (2.16.22)$$

$$pE = 22.2 - 3\ pH \quad (2.16.23)$$

El límite entre las fases sólidas $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, también depende del pE y del pH, pero no depende de un valor supuesto para el hierro soluble total. La

Copyrighted material

relación requerida se deriva de sustituir ambas ecuaciones, 2.16.7 y 2.16.9, en la 2.16.15:

$$pE = 13.2 + \log\frac{K'_{ps}[H^+]^3}{K_{ps}[H^+]^2} \quad (2.16.24)$$

$$pE = 13.2 + \log\frac{9.1 \times 10^3}{8.00 \times 10^{12}} + \log[H^+] \quad (2.16.25)$$

$$pE = 4.3 - pH \quad (2.16.26)$$

Ya se han deducido todas las ecuaciones necesarias para preparar el diagrama pE-pH para el hierro en el agua. Resumiendo: la Ecuación (2.16.12) es el límite O_2-H_2O; la (2.16.14) es el límite H_2-H_2O; la (2.16.15) el límite Fe^{3+}-Fe^{2+}; la (2.16.18) el límite Fe^{3+}-$Fe(OH)_3$; la (2.16.20) el límite Fe^{2+}-$Fe(OH)_2$; la (2.16.22) el límite Fe^{2+}-$Fe(OH)_3$ y la (2.16.24) el límite $Fe(OH)_2$-$Fe(OH)_3$.

El diagrama de pE-pH para el sistema hierro-agua se muestra en la Figura 2.11. En este sistema, para una actividad del ión hidrógeno relativamente alta y una elevada actividad del electrón (un medio ácido reductor), el ión hierro(II), Fe^{2+}, es la especie predominante de este elemento. Bajo estas condiciones, algunas aguas subterráneas contienen niveles apreciables de hierro(II). En la mayoría de los sistemas acuáticos naturales el intervalo de solubilidad del Fe^{2+} es muy estrecho debido a la precipitación de FeS o $FeCO_3$. Cuando la actividad del ión hidrógeno es muy alta y la del electrón es baja (un medio ácido oxidante) predomina el ión Fe^{3+}. En un medio oxidante de menor acidez, el $Fe(OH)_3$ sólido es la especie predominante de hierro. Finalmente, en un medio reductor básico, con baja actividad de ión hidrógeno y alta actividad del electrón, es estable el $Fe(OH)_2$ sólido.

Es importante notar que, dentro de las regiones de pH que se encuentran normalmente en un sistema acuático natural (pH aproximadamente de 5 a 9), las especies predominantes estables de hierro son $Fe(OH)_3$ o Fe^{2+}. De hecho, se observa que en aguas que contienen oxígeno disuelto a algún nivel apreciable (pE relativamente alto), el óxido de hierro(III) hidratado, $Fe(OH)_3$, es esencialmente la única especie inorgánica de hierro encontrada. Estas aguas contienen un nivel alto de hierro en suspensión, pero cualquier especie de hierro realmente soluble debe estar en forma de complejo (ver el Capítulo 3).

En aguas que tienen condiciones altamente anaerobias, con bajo pE, pueden estar presentes niveles apreciables de Fe^{2+}. Cuando este tipo de agua se expone al oxígeno atmosférico, el pE se eleva y precipita $Fe(OH)_3$. Los depósitos resultantes de óxido hidratado de hierro(III) pueden manchar la ropa lavada y las piezas del baño con manchas rojizo/marrón muy

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

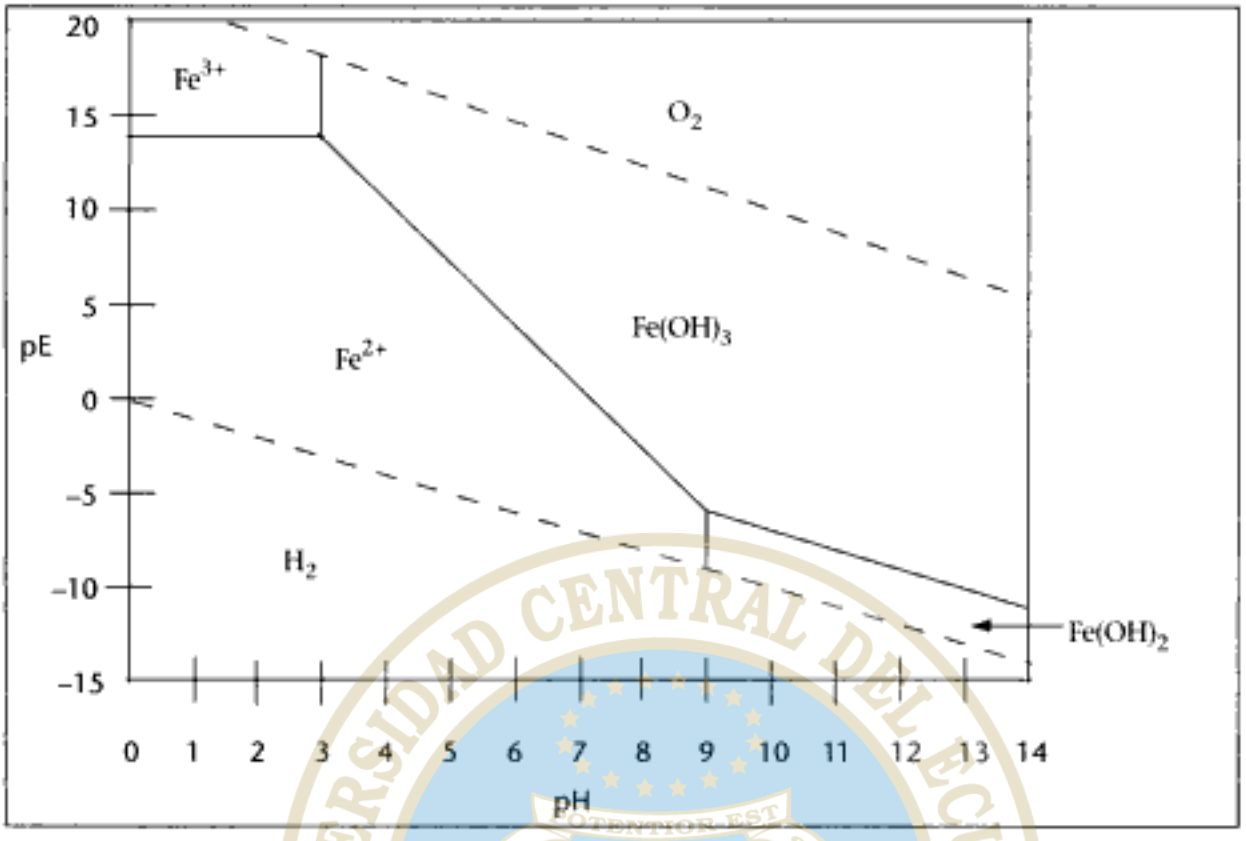


Figura 2.11 Diagrama simplificado de pE-pH para el hierro en el agua. La concentración máxima de hierro soluble es 1.00×10^{-5} M

resistentes. Este fenómeno también explica por qué se encuentran depósitos de óxido de hierro rojo cerca de las bombas y manantiales que traen a la superficie aguas profundas anaerobias. En pozos poco profundos, donde el agua puede volverse aerobia, el $Fe(OH)_3$ sólido puede precipitar en las paredes del pozo, bloqueando la salida del acuífero. Esto ocurre normalmente por medio de reacciones en las que intervienen las bacterias, que se discuten en el Capítulo 3.

Corrosión

Otro fenómeno importante de las reacciones "redox" es la corrosión, una alteración destructiva del metal a través de interacciones con los alrededores. Estas alteraciones cuestan millones de dólares por la destrucción que causan. Además, los fenómenos de corrosión se agravan por la presencia de contaminantes en el agua y el aire y, en general, por los residuos peligrosos, como se verá en los capítulos subsiguientes. El oxígeno puede acelerar o retardar estos procesos de corrosión (Manahan, 2000). Las bacterias también participan en ellos (Capítulo 3).

Copyrighted material

2.17 Interacciones químicas que involucran sólidos, gases y agua

Las reacciones químicas homogéneas que ocurren completamente en disolución acuosa son bastante raras en las aguas naturales y residuales. En cambio, los fenómenos químicos y bioquímicos más importantes en el agua involucran interacciones entre especies presentes en el agua y otra fase. En la Figura 2.12 se ilustran algunas de estas importantes interacciones. Un ejemplo de interacciones entre fases en agua, que se ilustran en la figura, corresponde a la producción de biomasa sólida mediante la actividad fotosintética de las algas; ésta ocurre dentro de las células suspendidas en el agua e involucra el intercambio de sólidos disueltos y de gases entre el agua circundante y la célula.

Cuando las bacterias degradan la materia orgánica ocurren intercambios similares en el agua (a menudo en forma de pequeñas partículas). En éstas ocurren reacciones químicas que producen sólidos o gases. El hierro y muchos elementos importantes a niveles traza son transportados a través de los sistemas acuáticos en forma de compuestos químicos coloidales o sorbidos a partículas sólidas. Los hidrocarburos contaminantes y algunos plaguicidas pueden estar presentes en el agua superficial como películas de líquidos inmiscibles. El

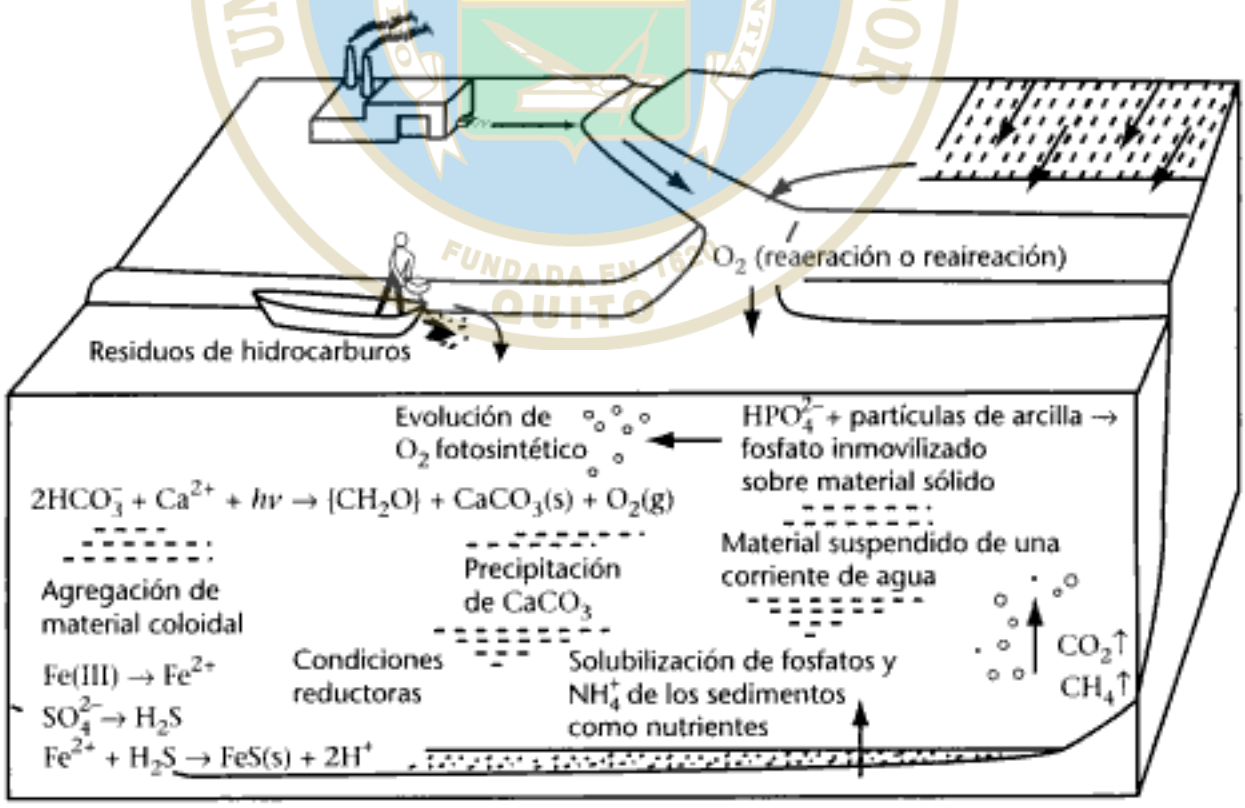


Figura 2.12 Interacciones entre el agua y otras fases en los procesos químicos medioambientales más importantes

Copyrighted material

sedimento puede lavarse físicamente en un reservorio de agua o "cuerpo de agua", como se dijo antes que se conoce en Hispanoamérica a los reservorios de agua.

En esta unidad se discute la importancia de las interacciones entre las diferentes fases en los procesos químicos acuáticos. En sentido general, además del agua, estas fases pueden estar divididas en *sedimentos* (la mayor parte sólidos) y *material coloidal suspendido*. Ambos se discuten a continuación.

2.18 Importancia y formación de los sedimentos

Los sedimentos son las capas de materia finamente dividida que cubren los fondos de ríos, arroyos, lagos, embalses, bahías, estuarios y océanos. Típicamente consisten en mezclas de minerales granulados de tamaño fino, medio y grueso, incluyendo arcilla, fango y arena, mezclados con materia orgánica. Su composición puede variar de materia mineral pura a materia predominantemente orgánica. Los sedimentos son depósitos de una variedad de desechos biológicos, químicos y contaminantes (residuos) en los cuerpos o reservorios de agua, siendo sumideros de contaminantes como metales pesados y compuestos orgánicos tóxicos. Es de particular preocupación la transferencia de especies químicas de los sedimentos a las cadenas alimenticias acuáticas vía organismos, tales como gusanos y almejas, que pasan una parte importante de sus ciclos de vida en contacto con o viviendo en los sedimentos.

Formación de los sedimentos

Los procesos físicos, químicos y biológicos pueden dar lugar todos ellos a la deposición de sedimentos en las regiones del fondo de los reservorios de agua. El material sedimentario puede, simplemente, ser llevado a un cuerpo o reservorio de agua por erosión o por desprendimiento de material de la orilla.

Los sedimentos pueden formarse por reacciones simples de precipitación, varias de las cuales se discuten más adelante. Cuando un agua residual rica en fosfatos entra en un reservorio de agua que contiene una alta concentración de ión calcio, ocurre la siguiente reacción para producir hidroxiapatita sólida:

$$5Ca^{2+} + H_2O + 3HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s) + 4H^+ \qquad (2.18.1)$$

El sedimento de carbonato de calcio puede formarse cuando el agua rica en dióxido de carbono y conteniendo un alto nivel de calcio como dureza temporal (ver la Sección 2.9) libera dióxido de carbono a la atmósfera

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \qquad (2.18.2)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

o cuando el pH aumenta a causa de una reacción fotosintética:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + CaCO_3(s) + O_2(g) \qquad (2.18.3)$$

La oxidación de formas reducidas de un elemento puede dar lugar a su transformación a especie insoluble, como ocurre cuando el hierro(II) se oxida a hierro(III) para producir un precipitado insoluble de hidróxido de hierro(III).

$$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 8H^+ \qquad (2.18.4)$$

Una disminución en el pH puede dar como resultado la producción de un sedimento de ácido húmico insoluble a partir de sustancias húmicas orgánicas en disolución (ver la Sección 2.12).

La actividad biológica es la responsable de la formación de algunos sedimentos acuáticos. Algunas especies bacterianas producen grandes cantidades de óxido de hierro(III) (ver la Sección 3.14), como parte de su papel como mediador para extraer energía de la oxidación del hierro(II) a hierro(III). En las regiones anóxicas (deficientes de oxígeno), del fondo de los cuerpos o reservorios de agua, algunas bacterias usan el ión sulfato como receptor de electrones

$$SO_4^{2-} \rightarrow H_2S \qquad (2.18.5)$$

mientras que otras bacterias reducen el hierro(III) a hierro(II):

$$Fe(OH)_3(s) \rightarrow Fe^{2+} \qquad (2.18.6)$$

Estos dos productos pueden reaccionar entre sí para dar una capa negra de sedimento de sulfuro de hierro (II):

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS(s) + 2H^+ \qquad (2.18.7)$$

Materiales sedimentarios orgánicos y carbonosos

Los sedimentos carbonosos de los materiales orgánicos son particularmente importantes debido a su afinidad por los contaminantes orgánicos pobremente solubles del agua. Como se dijo en la Sección 1.8, en los cálculos de transporte y destino químico que involucran la captación de materiales orgánicos del agua por los sedimentos que contienen sólidos orgánicos, el coeficiente de partición sedimento-agua para el reparto de la sustancia orgánica entre el agua y el suelo, puede expresarse en función de la fracción de materia orgánica en el sedimento, f_{oc} y el coeficiente de partición del contaminante orgánico para el sólido orgánico puro, K_{OC}. El carbono orgánico sedimentario proviene de fuentes biológicas y de combustibles fósiles. Las fuentes biológicas pueden ser plantas, animales y biomasa microbiana, incluyendo materiales como celulosa, lignina, colágeno y cutícula y

Copyrighted material

los productos de la degradación, sobre todo sustancias húmicas. Las fuentes de combustibles fósiles incluyen alquitrán de carbón, residuos de petróleo (como el asfalto), hollín, coque, carbón vegetal y carbón.

"Negro de humo" o carbón negro es el nombre dado a las pequeñas partículas de carbono que se forman como residuo durante la combustión de la biomasa y de los combustibles fósiles. Los procesos de combustión producen cantidades significativas de carbón negro, de tal manera que éste se encuentra en la materia atmosférica particulada, en suelos y en sedimentos. El carbono elemental tiene afinidad por la materia orgánica y es un sumidero importante para los compuestos orgánicos hidrófobos en los sedimentos.

Los compuestos orgánicos hidrófobos en los sedimentos están preferencialmente enlazados al carbono orgánico sedimentario. Los dos ejemplos más prominentes de tales compuestos son los hidrocarburos aromáticos policíclicos o HAP (PAH, por sus siglas en inglés) y los bifenilos policlorados o BPC (PCBs, por sus siglas en inglés). En un estudio realizado sobre HPA y BPC en los sedimentos, se encontró que 60-90% de estos compuestos orgánicos hidrófobos estaban enlazados con el sedimento de carbono orgánico, aún cuando el carbono orgánico sedimentario constituía sólo entre un 5-7% de los sedimentos (Nowack, 2002). El carbono orgánico sedimentado proporciona un depósito para el almacenamiento de compuestos orgánicos hidrófobos, los cuales pueden permanecer durante muchos años después de que la fuente de contaminación se haya eliminado. Sin embargo, los compuestos retenidos por estos sólidos son relativamente menos biodisponibles y menos prontamente biodegradados que los compuestos que están en disolución o enlazados a los materiales minerales sedimentarios.

2.19 Partículas coloidales en el agua

Muchos minerales, algunos contaminantes orgánicos, materiales proteicos, algas y bacterias, están suspendidas en el agua en forma de partículas muy pequeñas. Tales partículas, que tienen algunas características propias de especies en disolución, como de partículas más grandes en suspensión, con diámetros en el intervalo desde 0.001 hasta 1 μm, aproximadamente y que dispersan la luz blanca como un matiz azul claro observado en ángulo recto a la luz incidente, se clasifican como **partículas coloidales**. El fenómeno de dispersión de la luz, característico de los coloides, denominado **efecto Tyndall**, resulta del hecho de que tienen tamaños del mismo orden que la longitud de onda de la luz. Las propiedades y el comportamiento únicos de las partículas coloidales se encuentran muy influenciadas por sus características físico-químicas, incluyendo su elevada área específica, su alta energía interfacial y relación de densidad de superficie/carga alta. Los coloides juegan un papel muy importante en la determinación de las propiedades y el comportamiento de las aguas naturales y residuales.

Copyrighted material

Transporte de contaminantes por los coloides en el agua

Una influencia importante de los coloides en la química acuática es su habilidad para transportar varios tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El **transporte facilitado por los coloides**, en el que los contaminantes se enlazan a la superficie de las partículas coloidales puede ser un medio importante de desplazar sustancias que de otra manera se enlazarían a los sedimentos o, en el caso del transporte de agua subterránea, a las rocas del acuífero. Este mecanismo da lugar a una cierta preocupación con respecto a las fugas de barreras naturales y artificiales en la disposición a largo plazo en el subsuelo de residuos nucleares de alto nivel, incluyendo al plutonio (Painter et al., 2002).

Clases de partículas coloidales

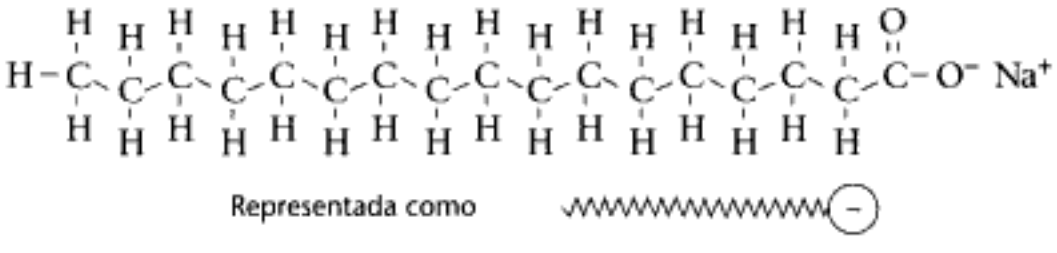
Los coloides pueden clasificarse como *coloides hidrófilos*, *coloides hidrófobos* o *coloides de asociación*. A continuación se resumen brevemente estas tres clases.

Los **coloides hidrófilos** consisten generalmente en macromoléculas, como las proteínas y los polímeros sintéticos, que se caracterizan por su fuerte interacción con el agua, dando por resultado la formación espontánea de coloides, cuando se encuentran en el agua. En cierto sentido, los coloides hidrófilos son disoluciones de moléculas o iones muy grandes. Las suspensiones de coloides hidrófilos son menos afectadas por la adición de sales al agua que las suspensiones de coloides hidrófobos.

Los**coloides hidrófobos** interactúan en menor grado con el agua y son estables debido a sus cargas eléctricas positivas o negativas, tal como se muestra en la Figura 2.13. La superficie cargada de la partícula coloidal y los **contraiones** que las rodean forman una doble capa **eléctrica** que causa que las partículas se repelan unas a otras.

Normalmente puede causarse la sedimentación de los coloides hidrófobos de la suspensión mediante la adición de sales. Las partículas de arcilla, las gotitas de petróleo y las partículas de oro muy pequeñas son ejemplos de coloides hidrófobos.

Los **coloides de asociación** consisten en agregados especiales de iones y moléculas llamados **micelas**. Para entender cómo ocurre este proceso, puede considerarse el estearato de sodio, un jabón típico con la fórmula estructural que se muestra a continuación:



Copyrighted material

www.elsolucionario.org

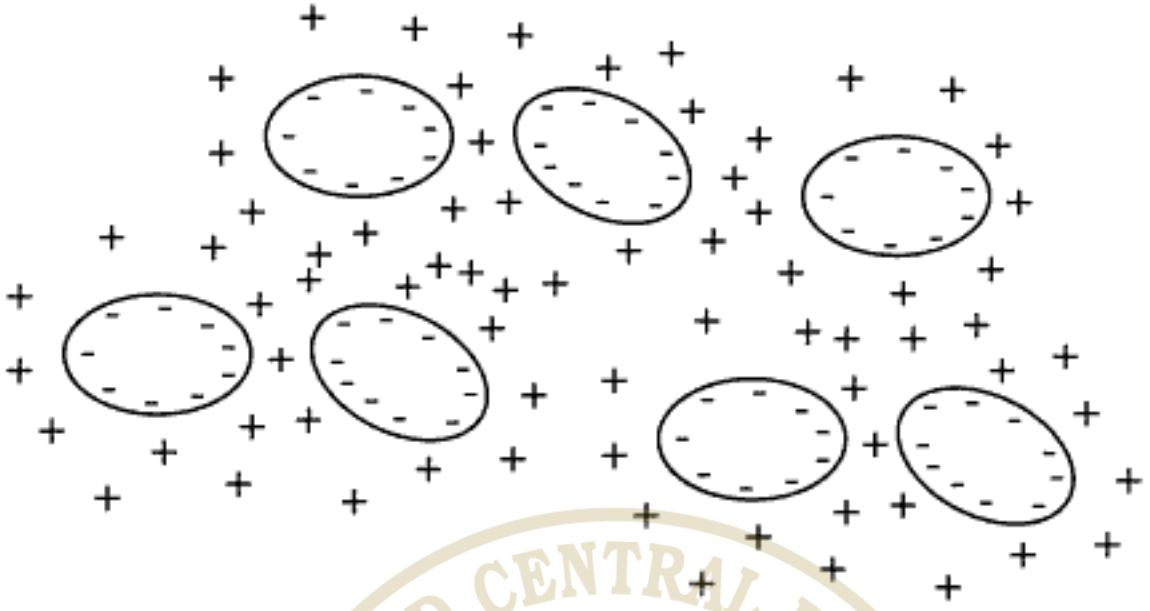


Figura 2.13 Representación de las partículas coloidales hidrófobas cargadas negativamente rodeadas en la solución por contraiones cargados positivamente, formando una doble capa eléctrica (Las partículas coloidales suspendidas en el agua pueden tener carga negativa o positiva)

El ión estearato tiene una "cabeza" hidrófila de $-CO_2^-$ y una larga "cola" organofílica, $CH_3(CH_2)_{16}^-$. Como resultado de ello, los aniones estearatos en el agua tienden a formar aglomeraciones que consisten en el agrupamiento de hasta 100 aniones juntos, con sus "colas" de hidrocarburos en el interior de una partícula esférica coloidal y sus "cabezas" iónicas en la superficie en contacto con el agua y con contraiones de Na^+. Como se ilustra en la Figura 2.14, esto da lugar a la formación de micelas. Las micelas pueden visualizarse como gotitas de aceite de aproximadamente 3-4 nanómetros (nm) de diámetro y cubiertas con iones o grupos polares. Según este modelo, las micelas se forman cuando se alcanza una cierta concentración de especies surfactantes, típicamente alrededor de $1x10^{-3}$ M. La concentración a la que ocurre esto se denomina **concentración micelar crítica**.

Estabilidad coloidal

La estabilidad de los coloides es un factor importante que determina su comportamiento. En ella están involucrados importantes fenómenos químicos acuáticos, que incluyen la formación de sedimentos, la dispersión y aglomeración de células bacterianas y la dispersión y eliminación de contaminantes (como el petróleo crudo producto de un derramamiento).

Los dos fenómenos principales que contribuyen a la estabilización de los coloides anteriormente mencionados, son la **hidratación** y la **carga superficial**. La capa de agua en la superficie de partículas coloidales hidratadas evita el con-

Copyrighted material

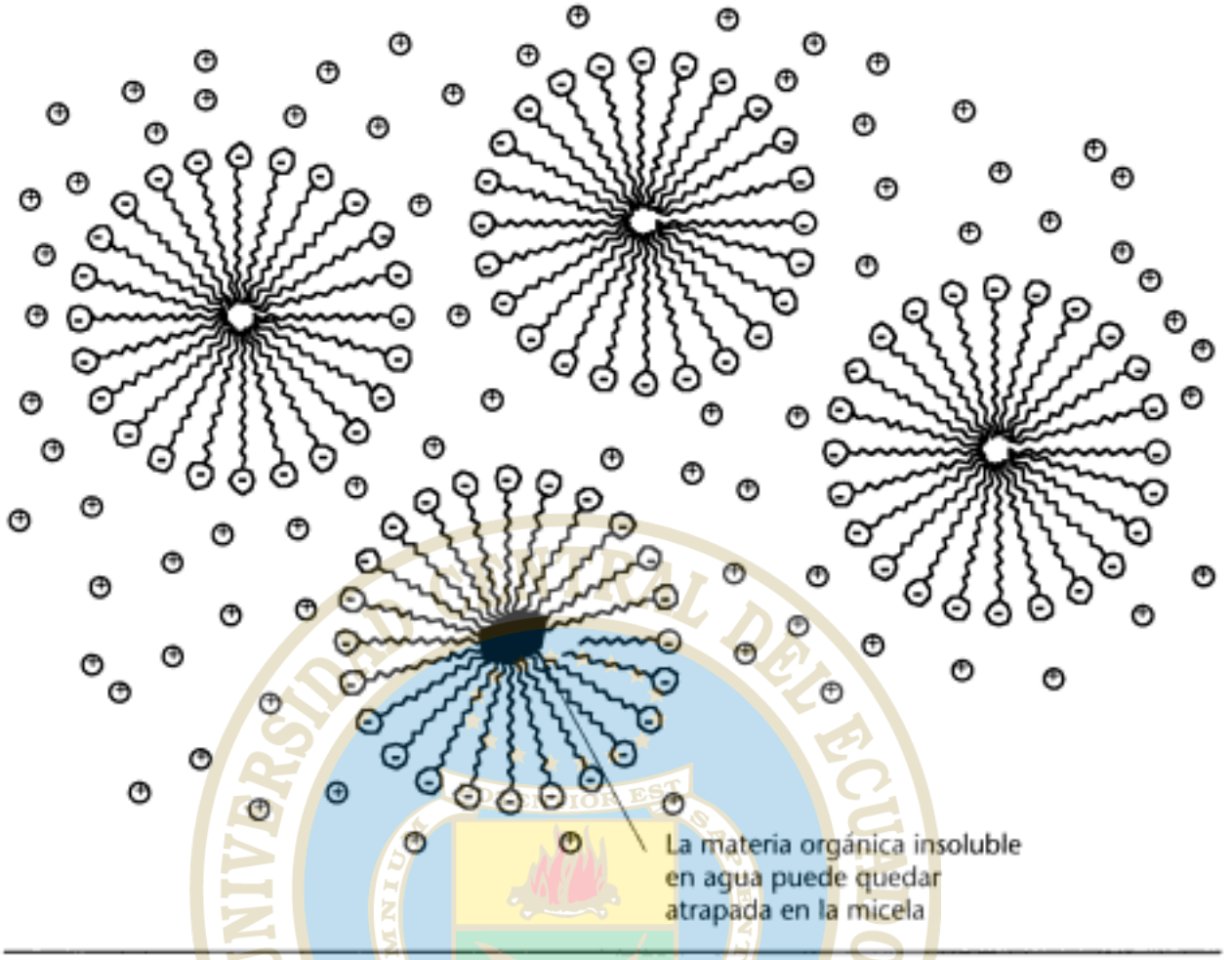


Figura 2.14 Representación de partículas de micelas coloidales de jabón

tacto entre ellas, lo que daría lugar a la formación de unidades mayores. Una cierta carga superficial en las partículas coloidales puede evitar la agregación, dado que las partículas igualmente cargadas se repelen entre sí. La carga superficial frecuentemente depende del pH; a un pH de alrededor de 7, la mayoría de las partículas coloidales en las aguas naturales se encuentran cargadas negativamente. Los coloides acuáticos cargados negativamente incluyen las células de algas y de bacterias, las proteínas y las gotitas coloidales de petróleo. La materia orgánica natural en el agua tiende a enlazarse con la superficie de las partículas coloidales y, debido a los grupos funcionales negativamente cargados característicos de esta materia, brinda a las partículas coloidales en el agua una carga predominantemente negativa.

Una de las tres maneras principales en que una partícula puede adquirir una carga superficial es por **reacción química en la superficie de la partícula**. Este fenómeno, que frecuentemente involucra al ion hidrógeno y es dependiente del pH, es típico de los hidróxidos y óxidos como el dióxido de manganeso, MnO_2.

Como ejemplo de la carga dependiente del pH en la superficie de las partículas coloidales, pueden considerarse los efectos del pH en la carga superfi-

Copyrighted material

cial del óxido de manganeso hidratado, representado por la fórmula química $MnO_2(H_2O)(s)$. En un medio relativamente ácido, la reacción

$$MnO_2(H_2O)(s) + H^+ \rightarrow MnO_2(H_3O)^+(s) \qquad (2.19.1)$$

puede ocurrir en la superficie dando a la partícula una carga positiva neta. En un medio más básico, la superficie del óxido hidratado puede perder iones H^+, para producir partículas cargadas negativamente

$$MnO_2(H_2O)(s) \rightarrow MnO_2(OH)^-(s) + H^+ \qquad (2.19.2)$$

En algún valor intermedio de pH, llamado **punto de carga cero** (PCC), las partículas coloidales de un hidróxido dado tendrán una carga neta cero, lo que favorece la agregación de las partículas y la precipitación de un sólido voluminoso:

$$\text{Número de sitios } MnO_2(H_3O)^+ = \text{Número de sitios } MnO_2(OH)^- \qquad (2.19.3)$$

Las células individuales de microorganismos que se comportan como partículas coloidales tienen una carga que depende del pH. La carga se adquiere a través de la pérdida y ganancia del ión H^+ por los grupos amino y carboxílico de la superficie celular:

^+H_3N(célula positiva) CO_2H $\quad$ ^+H_3N (célula neutra) CO_2^- $\quad$ H_2N (célula negativa) CO_2^-

pH bajo $\qquad$ pH intermedio $\qquad$ pH alto

La **adsorción de iones** es una segunda manera en que las partículas coloidales se cargan. Este fenómeno implica la adhesión de iones a la superficie de la partícula coloidal por medios que no sean el enlace covalente convencional, como los enlaces de hidrógeno y las interacciones de van der Waals (tipo "Londres").

La **sustitución iónica** es una tercera manera en la que una partícula coloidal puede ganar una carga neta; por ejemplo, la sustitución de algunos de los Si(IV) por Al(III) en la unidad química básica de SiO_2 en la estructura cristalina de algunos minerales de arcilla, tal como se muestra en la reacción

$$[SiO_2] + Al(III) \rightarrow [AlO_2^-] + Si(IV) \qquad (2.19.4)$$

da como resultado la formación de sitios con una carga negativa neta. De igual manera, la sustitución de Al(III) por un ión metálico divalente, como Mg(II) en la estructura cristalina de la arcilla produce una carga neta negativa.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

2.20 Agregación de las partículas

Los procesos mediante los que se agregan y precipitan las partículas de la suspensión coloidal son muy importantes en el ambiente acuático. Por ejemplo, la sedimentación de la biomasa durante el tratamiento biológico de aguas residuales depende de la agregación de las células bacterianas. Otros procesos que involucran la agregación de partículas coloidales son la formación de sedimentos del fondo y la clarificación del agua turbia para uso doméstico o industrial. La agregación de partículas es un proceso complicado, el cual puede dividirse en las dos clases generales de *coagulación* y *floculación*, que se discuten a continuación.

Las partículas coloidales evitan agregarse debido a la repulsión electrostática de la doble capa eléctrica (capa de ión absorbido y capa de contraión). La **coagulación** implica la reducción de esta repulsión electrostática, de manera tal a favorecer la agregación de partículas coloidales de materiales idénticos. La **floculación** usa **compuestos puente**, los cuales forman enlaces químicos entre las partículas coloidales y "enmallan" las partículas en masas relativamente grandes, llamadas **redes de flóculos**.

Los coloides hidrófobos se coagulan con rapidez por la adición de pequeñas cantidades de sales que aportan iones a la disolución. Estos coloides se estabilizan por repulsión electrostática. Por consiguiente, una explicación simple de la coagulación por iones en disolución es que los iones disminuyen la repulsión electrostática entre las partículas lo suficiente como para que las partículas se agreguen. Debido a la doble capa de carga eléctrica que rodea a una partícula cargada, este mecanismo de agregación se llama a veces **compresión de doble capa**. Esto es particularmente notable en estuarios dónde el agua fresca colmada de sedimentos fluye hacia el mar y es responsable en gran medida de la formación de deltas en la desembocadura de los grandes ríos a los océanos.

Floculación de coloides por polielectrolitos

Los polielectrolitos tanto de origen natural como sintético pueden hacer flocular los coloides. Los polielectrolitos son polímeros con una elevada masa molecular, que normalmente contienen grupos funcionales ionizables. En la Figura 2.15 se muestran ejemplos típicos de polielectrolitos sintéticos.

En la Figura 2.15 puede verse que los polielectrolitos aniónicos tienen grupos funcionales cargados negativamente, como $-SO_3^-$ y $-CO_2^-$. Los polielectrolitos catiónicos tienen grupos funcionales cargados positivamente, normalmente H^+ unidos a N. Los polímeros neutros que normalmente sirven como floculantes no tienen grupos funcionales cargados.

Resulta paradójico que los polielectrolitos *aniónicos* puedan flocular partículas coloidales *cargadas negativamente*. Éste es un proceso particularmente importante en los sistemas biológicos como, por ejemplo, en la cohesión de

Copyrighted material

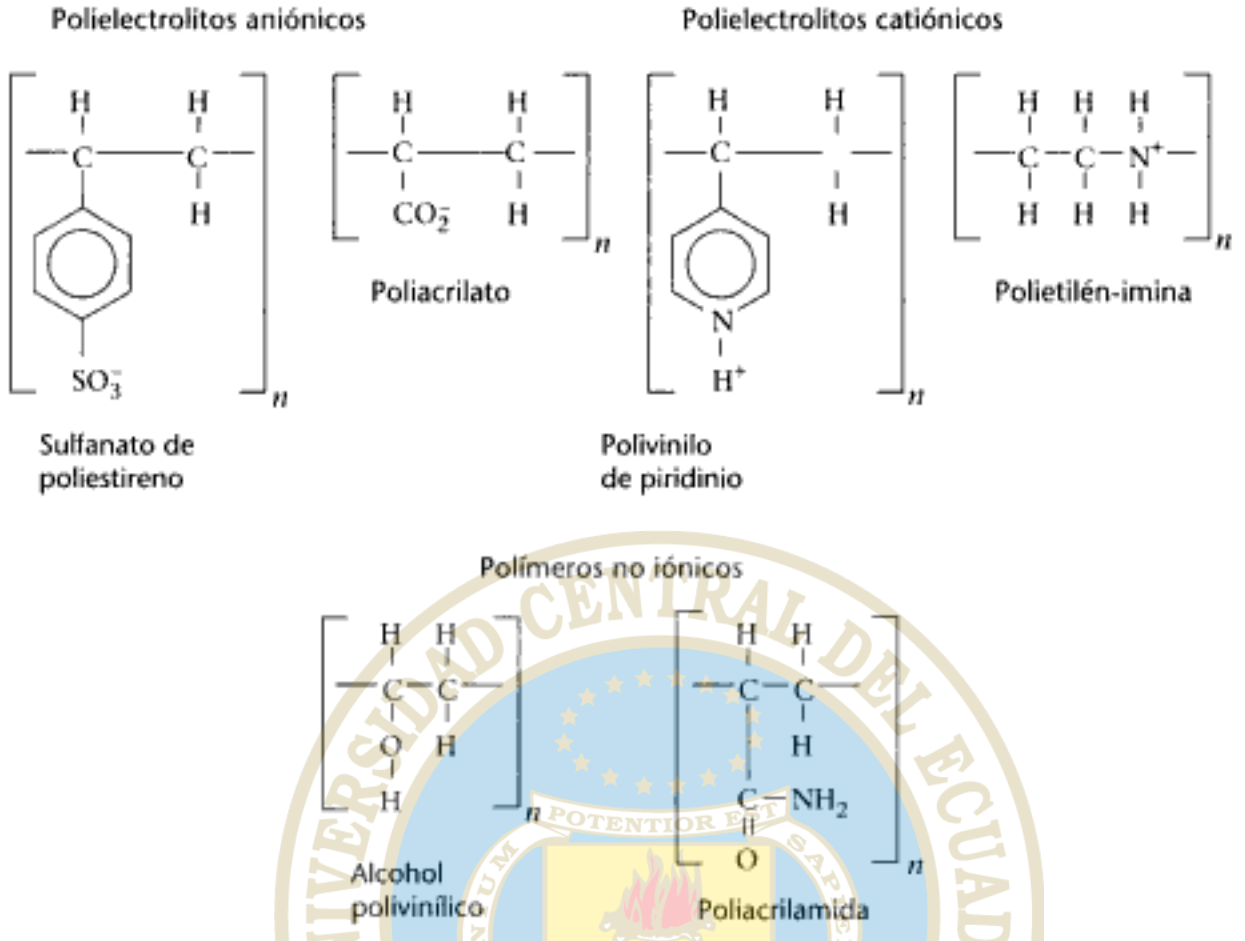


Figura 2.15 Polielectrolitos sintéticos y polímeros neutros usados como floculantes

células de tejido, en el agrupamiento de células bacterianas y en las reacciones antígeno-anticuerpo. El mecanismo por el cual ocurre esto implica la formación de puentes entre las partículas coloidales por medio de los aniones del polielectrolito. Esto se facilita por la presencia de una baja concentración de un ión metálico capaz de servir como puente entre los polielectrolitos aniónicos, cargados negativamente y los grupos funcionales, cargados negativamente, en la superficie de la partícula coloidal.

Floculación de bacterias por materiales poliméricos

La agregación y sedimentación de células de microorganismos es un proceso muy importante en los sistemas acuáticos y es esencial en el funcionamiento de los sistemas de tratamiento de aguas residuales por métodos biológicos. En estos procesos que usan bacterias para degradar los residuos orgánicos disueltos, una parte significativa del carbono en los desechos se elimina como **flóculos bacterianos**, que consisten en células bacterianas agregadas que se separan del agua por sedimentación. La formación de estos flóculos es obviamente un fenómeno importante en el tratamiento biológico de residuos. Las sustancias

Copyrighted material

poliméricas, como los polielectrolitos, producidos por las bacterias, inducen la floculación bacteriana. Dentro del intervalo de pH de las aguas naturales normales (pH 5-9), las células bacterianas se encuentran cargadas negativamente. El PCC (**punto de carga cero**) de la mayoría de las bacterias está dentro del intervalo de pH de 2-3. Sin embargo, incluso en el PCC pueden existir las suspensiones bacterianas estables. Por consiguiente, no se requiere necesariamente una carga superficial para mantener las células bacterianas en suspensión en el agua y es probable que éstas permanezcan en suspensión debido al carácter hidrófilo de sus superficies. Como consecuencia, en la floculación bacteriana debe existir algún tipo de interacción que involucre especies que favorezcan el establecimiento de puentes entre las bacterias.

2.21 Sorción superficial en los sólidos

Muchas de las propiedades y efectos de los sólidos en contacto con el agua tienen que ver con la sorción de solutos por parte de superficies sólidas. Las superficies en los sólidos finamente divididos tienden a tener exceso de energía superficial, debido a un desequilibrio de fuerzas químicas entre los átomos, iones y moléculas superficiales. El nivel de energía superficial puede disminuirse por una reducción del área superficial. Normalmente esta reducción se consigue por la agregación de partículas o por la sorción de especies de soluto.

Algunos tipos de interacciones superficiales pueden ilustrarse considerando la superficie de óxidos metálicos enlazados con iones metálicos en el agua como se muestra para el MnO_2 en las reacciones 2.19.1 y 2.19.2. Otros sólidos inorgánicos, como las arcillas, probablemente se comporten de manera similar a los óxidos metálicos sólidos. Los iones metálicos solubles como Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} o Zn^{2+}, pueden enlazarse con los óxidos metálicos como $MNO_2.xH_2O$ por adsorción de intercambio iónico no específico, formación de complejos con grupos superficiales -OH, co-precipitación como disolución sólida con el óxido metálico o como óxido o hidróxido discreto o separado del metal sorbido.

Algunos óxidos metálicos hidratados, como son el óxido de manganeso(IV) y el óxido de hierro(III), son especialmente eficientes en la sorción de varias especies de las disoluciones acuáticas. La capacidad de sorción es específica en los hidróxidos metálicos recién formados o en los óxidos hidratados como el MnO_2 coloidal. Este óxido normalmente se produce en las aguas naturales por oxidación del Mn(II), el cual se forma por reducción bacteriana de óxidos de manganeso en los sedimentos anóxicos del fondo. El óxido de manganeso(II) hidratado en estado coloidal también puede producirse por reducción del manganeso(VII) que, a menudo, se agrega deliberadamente al agua como oxidante en forma de sales de permanganato para disminuir su sabor y olor, o para oxidar el hierro(II).

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El MnO_2 recién precipitado puede tener un área superficial que puede alcanzar varios cientos de metros cuadrados por gramo. El óxido hidratado adquiere una carga por pérdida y ganancia de iones H^+ y tiene un PCC, en un intervalo de pH ácido, entre 2.8 y 4.5. Dado que el pH de la mayoría de las aguas naturales normales excede el valor de 4.5, los coloides acuosos de MnO_2 mormalmente se cargan negativamente.

La sorción de aniones por superficies sólidas es más difícil de explicar que la sorción de cationes. Los fosfatos pueden estar enlazados a superficies que tengan grupos $(-OH)^-$ superficiales por desplazamiento de los hidróxidos (intercambio iónico). El grado de sorción de los aniones varía. Como el fosfato, el sulfato puede ser sorbido por enlace químico, normalmente a un pH menor de 7. Los cloruros y nitratos son sorbidos por atracción electrostática, como ocurre en el suelo con las partículas coloidales positivamente cargadas a un pH bajo. En la sorción de fluoruro, molibdato, selenato, selenito, arsenato y aniones de arsenito pueden involucrarse mecanismos de enlace más específicos.

2.22 Intercambio de solutos con sedimentos dulceacuícolas y marinos

Los sedimentos dulceacuícolas o marinos son fuentes y sumideros importantes de materia inorgánica y orgánica en los arroyos, embalses de agua dulce, estuarios y océanos. Es incorrecto considerar a los sedimentos simplemente como suelo húmedo. Los suelos normales se encuentran en contacto con el oxígeno de la atmósfera y son "óxicos", mientras que el ambiente alrededor de los sedimentos dulceacuícolas o marinos es normalmente "anóxico", por lo que los sedimentos están sometidos a condiciones reductoras. Los sedimentos sufren lixiviaciones continuas, mientras que los suelos no. El nivel de materia orgánica en los sedimentos es generalmente más elevado que en los suelos.

Una de las características más importantes de los sedimentos dulceacuícolas o marinos es su capacidad de intercambiar cationes con el medio acuático circundante. La **capacidad de intercambio catiónico (CIC)** mide la capacidad de un sólido, como los sedimentos, para sorber cationes. Varía con el pH y con la concentración de sales. Otro parámetro, el **estado de cationes intercambiables (ECI)**, se refiere a la cantidad de iones específicos unida a una cantidad dada de sedimento. Generalmente, tanto el CIC como el ECI, se expresan como miliequivalentes por 100 g de sólido.

Debido a la naturaleza generalmente anóxica de los sedimentos del fondo, su recolección o captura y tratamiento deben ejecutarse con cuidados especiales. Particularmente, el contacto con el oxígeno atmosférico oxida rápidamente el Fe^{2+} y el Mn^{2+} intercambiables a óxidos no intercambiables que contienen los metales en estados de oxidación más altos, como Fe_2O_3 y MnO_2. Por consiguiente, las muestras de sedimento deben sellarse y refrigerarse lo más pronto posible después de ser recolectadas.

Copyrighted material

Un método común para la determinación del CIC consiste en: (1) tratar el sedimento con una disolución de una sal de amonio para que todos los sitios intercambiables sean ocupados por el ión NH_4^+, (2) desplazar ión de amonio con una solución de NaCl y (3) determinar la cantidad de ión amonio desplazado. Los valores de CIC pueden entonces expresarse como el número de miliequivalentes de ión amonio intercambiado por 100 g de muestra seca. Es importante hacer notar que la muestra debe secarse *después* del intercambio.

El método básico para la determinación del ECI consiste en despojar la muestra de sedimento de todos los cationes metálicos intercambiables por medio de acetato de amonio. Los cationes metálicos, incluyendo Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, se determinan en el lixiviado. El ión hidrógeno intercambiable es muy difícil de determinar por métodos directos. Generalmente se supone que la capacidad total de intercambio catiónico, menos la suma de todos los cationes intercambiables excepto el ión hidrógeno, es igual al ión hidrógeno intercambiable.

Los sedimentos de agua dulce tienen típicamente valores de CIC de entre 20-30 miliequivalentes/100 g. Los valores de ECI para los cationes individuales varia típicamente en el intervalo de menos de 1 hasta 10-20 miliequivalentes/100 g. Los sedimentos son reservorios importantes de iones metálicos que pueden intercambiarse con las aguas circundantes. Además, debido a su capacidad de sorber y liberar iones hidrógeno, los sedimentos tienen un importante efecto amortiguador del pH en algunas aguas.

Metales traza en la materia suspendida y en los sedimentos

Los sedimentos y las partículas suspendidas son importantes depósitos para cantidades traza de metales como cromo, cadmio, cobre, molibdeno, níquel, cobalto y manganeso. Estos metales pueden estar presentes como compuestos separados ("discretos"), como iones retenidos por intercambio catiónico con las arcillas; pueden estar enlazados a óxidos hidratados de hierro, o manganeso o bien formando quelatos con las sustancias húmicas insolubles.

La forma química de los metales depende del pE. En la Tabla 2.3 se dan ejemplos de compuestos específicos de elementos traza que pueden ser estables en aguas naturales bajo condiciones oxidantes y reductoras. La solubilización de metales presentes en el material sedimentario o suspendido es función de los agentes que forman complejo. Estos agentes incluyen aminoácidos, como la histidina, la tirosina o la cisteína, el ion citrato y, en el caso de agua de mar, el ion cloruro. El tamaño de las partículas suspendidas que contienen elementos traza, suele ser de un rango inferior a los micrómetros. Aunque menos disponibles que los metales disueltos, los metales retenidos por partículas muy pequeñas son más accesibles que los presentes en los sedimentos. Entre los factores involucrados en la disponibilidad del metal se encuentran la naturaleza del metal, su forma química (tipo de

Copyrighted material

Tabla 2.3: Compuestos inorgánicos de metales traza que pueden ser estables bajo condiciones oxidantes o reductoras

Compuesto separado ("discreto") que puede estar presente		
Metal	Condiciones oxidantes	Condiciones reductoras
Cadmio	$CdCO_3$	CdS
Cobre	$Cu_2(OH)_2CO_3$	CuS
Hierro	$Fe_2O_3.x(H_2O)$	FeS, FeS_2
Manganeso	$MnO_2.x(H_2O)$	MnS, $MnCO_3$
Mercurio	HgO	HgS
Níquel	$Ni(OH)_2$, $NiCO_3$	NiS
Plomo	$PbCO_3.Pb(OH)_2$, $PbCO_3$	PbS
Zinc	$ZnCO_3$, $ZnSiO_3$	ZnS

enlace, estado de oxidación), el tipo de material suspendido del organismo que retiene al metal y de las condiciones físicas y químicas en el agua. El modelo de existencia de metales traza en la materia suspendida en el agua no contaminada de manera relativa, tiende a correlacionarse bien con el de los minerales a partir de los cuales se originaron los sólidos suspendidos; en las aguas contaminadas, aparecen anomalías donde las fuentes industriales se añaden al contenido de metales de la corriente.

Particularmente importantes son dos especies inorgánicas en el "secuestro" o retención de metales pesados en los sedimentos. Una de estas especies es el óxido hidratado de hierro(III), normalmente representado por $Fe_2O_3.x(H_2O)$, $Fe(OH)_3$ ó FeOOH, el cual coprecipita junto con los metales pesados. Este material se forma cuando el hierro(II) soluble se expone a condiciones oxidantes. Bajo condiciones anóxicas el material se reduce a hierro (II) soluble, el cual libera metales pesados enlazados. El segundo compuesto importante que enlaza los metales pesados está representado por los **sulfuros ácidos volátiles**, especialmente el FeS. La mayoría de los metales pesados tienen mayor afinidad por el ión sulfuro que el hierro(II), de tal manera que los metales pesados tienden a desplazar al Fe(II) de este compuesto. Las condiciones que propician la reducción del óxido de hierro (III) hidratado, y que llevan a liberar los iones de metales pesados secuestrados, también propician la formación de FeS, que puede liberar el sulfuro para enlazar tales iones y dar compuestos insolubles.

Las toxicidades de los metales pesados en los sedimentos y su disponibilidad a los organismos son muy importantes para determinar los efectos ambientales de metales pesados en los sistemas acuáticos. Muchos sedimentos son anóxicos, por lo que la reducción microbiana de sulfato a sulfuro ocasiona la preponderancia de los sulfuros metálicos en los sedimentos. Las solubilidades tan bajas de los sulfuros tienden a limitar la biodisponibilidad de los metales en los sedimentos anóxicos. Sin embargo, la exposición de tales sedimentos al aire y la subsi-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

guiente oxidación de sulfuros a sulfato, puede liberar cantidades significativas de metales pesados. Las operaciones de dragado pueden exponer los sedimentos anóxicos al aire, ocasionando la oxidación de los sulfuros y liberando metales como plomo, mercurio, cadmio, zinc y cobre.

Intercambio de fósforo con los sedimentos dulceacuícolas o marinos

El fósforo es uno de los elementos importantes en la química acuática, siendo con frecuencia el nutriente limitante en el crecimiento de las algas. El intercambio con los sedimentos juega un papel importante haciendo disponible el fósforo para las algas contribuyendo, por consiguiente, a la eutrofización. El fósforo sedimentario puede estar presente en forma de minerales "discretos" de fosfato, como $Ca_5OH(PO_4)_3$, enlazado a la superficie de otros minerales, incorporado en la matriz de arcillas y otros minerales y como fósforo orgánico. En algunas aguas que reciben descargas de residuos domésticos o industriales, los polifosfatos inorgánicos (de los detergentes, por ejemplo) pueden estar presente en los sedimentos. La escorrentía en terrenos donde se han usado fertilizantes de polifosfato líquido, puede ser una fuente de suministro de polifosfatos sorbidos en los sedimentos.

Compuestos orgánicos en los sedimentos y la materia en suspensión

Muchos compuestos orgánicos interaccionan con el material suspendido y con los sedimentos en los cuerpos de agua. Los coloides pueden jugar un papel significativo en el transporte de contaminantes orgánicos en las aguas superficiales, a través de procesos de tratamiento e incluso, hasta cierto punto, en aguas subterráneas. La deposición del material suspendido que contiene materia orgánica sorbida traslada los compuestos orgánicos hacia los sedimentos de arroyos o lagos. Por ejemplo, este fenómeno es responsable en gran medida de la presencia de herbicidas en los sedimentos que contienen partículas de suelo contaminado y cuyo origen es la erosión de las tierras de cultivo. Algunos compuestos orgánicos son conducidos hacia los sedimentos por los restos de organismos o de materia fecal de zooplankton que ha acumulado contaminantes orgánicos.

La materia particulada suspendida afecta a la movilidad de los compuestos orgánicos sorbidos a las partículas. Más aún, la materia orgánica sorbida sufre degradación química y biodegradación a diferentes velocidades y por vías distintas comparado con la materia orgánica en disolución. Hay, por supuesto, una inmensa variedad de compuestos orgánicos que entran en el agua y reaccionan con los sedimentos de maneras diferentes, siendo el tipo y la fuerza de los enlaces dependientes del tipo de compuesto.

Copyrighted material

Los tipos más comunes de sedimentos con relación a sus capacidades de asociación con compuestos orgánicos son las arcillas, las sustancias orgánicas (húmicas) y los complejos entre las arcillas y las sustancias húmicas. Tanto las arcillas como las sustancias húmicas actúan como intercambiadores catiónicos. Por consiguiente, estos materiales sorben los compuestos orgánicos catiónicos mediante intercambio iónico. Éste es un mecanismo de sorción relativamente fuerte, que reduce significativamente la movilidad y la actividad biológica del compuesto orgánico. Cuando son sorbidos por las arcillas, los compuestos orgánicos catiónicos se retienen generalmente entre las capas de la estructura del mineral arcilloso, donde su actividad biológica es esencialmente nula.

Dado que la mayoría de los sedimentos carece de sitios fuertes de intercambio aniónico, los compuestos orgánicos cargados negativamente no sufren una retención fuerte. Por ello, estos compuestos son relativamente móviles y biodegradables en el agua a pesar de la presencia de sólidos.

El grado de sorción de los compuestos orgánicos es generalmente inversamente proporcional a su solubilidad en el agua. Los compuestos más insolubles en el agua tienden a ser fuertemente capturados por los materiales sólidos lipofílicos ("amantes de las grasas"), como las sustancias húmicas (ver la Sección 2.12). Los compuestos que tienen una presión de vapor relativamente alta pueden liberarse del agua o de los sólidos por evaporación. Cuando esto sucede, los procesos fotoquímicos (ver el Capítulo 8) pueden jugar un papel importante en su degradación.

El herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) se ha estudiado ampliamente con respecto a los procesos de sorción. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se basan en el uso de minerales puros arcillosos, mientras que es probable que los suelos y sedimentos tengan un fuerte contenido en complejos arcillas-ácido fúlvico. La sorción del 2,4-D por éste puede describirse usando una ecuación del tipo isoterma de Freundlich,

$$X = K.C^{n} \qquad (2.22.1)$$

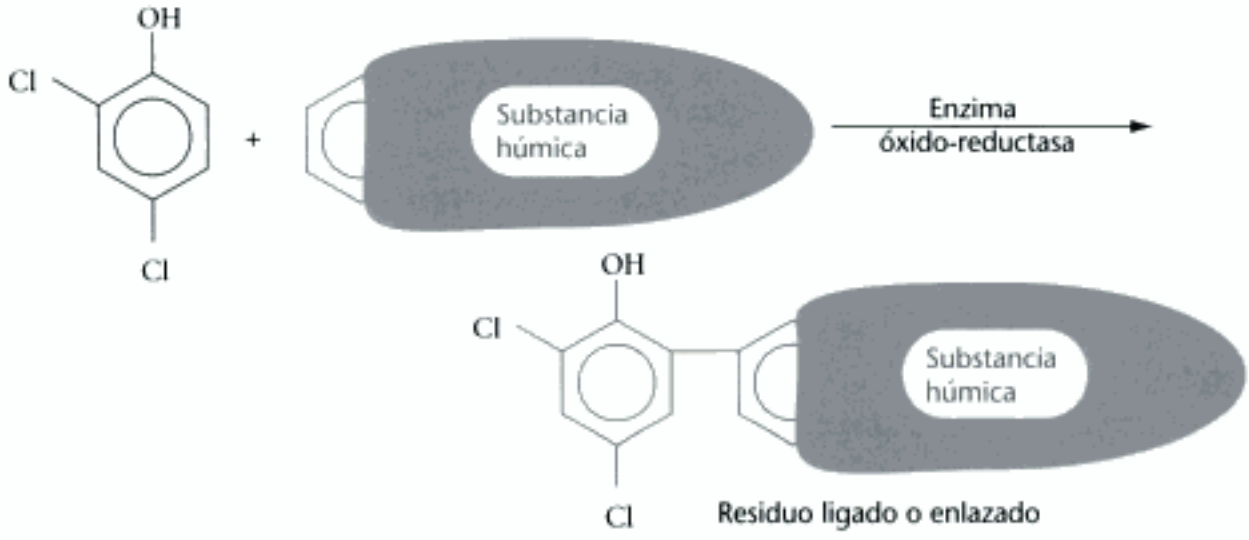
donde X es la cantidad de 2,4-D sorbida por unidad de peso del sólido; C, su concentración en la disolución acuosa en equilibrio y n y K son constantes. Estos valores se determinan representando log X en función de log C. Si se cumple la ecuación tipo Freundlich, el gráfico será lineal con una pendiente n y una ordenada en el origen log K.

La sorción de hidrocarburos relativamente no volátiles en los sedimentos dulceacuícolas o marinos, impide el contacto de estos compuestos con los organismos acuáticos pero también retarda grandemente su biodegradación. Las plantas acuáticas producen algunos de los hidrocarburos que se encuentran en los sedimentos. Por ejemplo, los organismos fotosintéticos producen cantidades de n-heptadecano. La distribución de los distintos tipos de hidrocarburos en los sedimentos puede emplearse para distinguir las fuentes naturales de los contaminantes.

Copyrighted material

La sorción de especies neutras como el petróleo obviamente no puede explicarse por los procesos de intercambio iónico. Probablemente, esta sorción involucra fenómenos como la existencia de fuerzas de van der Waals (término empleado algunas veces, cuando no se conoce la verdadera naturaleza de una fuerza de atracción, pero que generalmente se considera consistente en una interacción de tipo dipolo-dipolo inducido que involucra una molécula neutra), enlaces de hidrógeno, formación de complejos por transferencia de carga e interacciones hidrófobas.

En algunos casos, los compuestos contaminantes se unen con enlaces covalentes, quedando como **residuos enlazados** a las sustancias húmicas en el suelo (Kulikova y Perminova, 2002). Es probable que ocurra lo mismo en los sedimentos formados con suelos que han sido lavados o arrastrados hacia un reservorio de agua o directamente hacia los sedimentos. Es muy difícil eliminar tales residuos de las sustancias húmicas térmicamente, bioquímicamente o por exposición a ácidos o bases (hidrólisis). Por consiguiente, la formación de residuos enlazados por contaminantes orgánicos persistentes durante la humificación de la materia orgánica es un proceso de inmovilización y desintoxicación que resulta ser significativo, comparado con la biodegradación y la mineralización, que eliminan de manera efectiva dichos contaminantes del medio. Se cree que el enlace ocurre mediante la acción de enzimas procedentes de ciertos organismos. Éstas son enzimas extracelulares (exteriores a la célula) que actúan como oxido-reductasas, catalizando reacciones de oxidación-reducción. Las enzimas fenoloxidasas microbianas actúan sobre los sustratos aromáticos de descomposición de la lignina, los cuales se encuentran presentes en las sustancias húmicas producidas de precursores de la lignina y también actúan sobre los compuestos aromáticos xenobióticos, como anilinas y fenoles. Todo ello puede producir el enlace de compuestos aromáticos xenobióticos con sustancias húmicas, tal como se ilustra abajo para el acoplamiento del contaminante 2,4-diclorofenol a un anillo arílico en una molécula de sustancia húmica:



Copyrighted material

www.elsolucionario.org

La captación de materia orgánica por el material suspendido y sedimentario en el agua es un fenómeno importante. Este fenómeno reduce significativamente la toxicidad global de los plaguicidas o pesticidas en el agua. Generalmente, sin embargo, reduce apreciablemente la velocidad de biodegradación, enlazando la sustancia a un sólido. En ciertas áreas cultivadas de forma intensiva, existe una elevada acumulación de plaguicidas en los sedimentos de arroyos, lagos y embalses. Su sorción por los sólidos y la influencia resultante en su biodegradación es una consideración importante en la autorización de nuevos compuestos biocidas.

La transferencia del agua superficial al agua subterránea a menudo da lugar a la captación de algunos contaminantes del agua por el suelo y materia mineral y su eliminación del medio acuoso. Aprovechándose de este efecto de purificación, algunos suministros de agua municipales se extraen bajo la superficie natural o artificial de las márgenes de un río, como primer paso en el tratamiento del agua. El movimiento de agua de los vertederos o sitios de disposición controlada de residuos sólidos a los acuíferos también es un proceso importante en el que los contaminantes en el lixiviado del vertedero pueden ser sorbidos por el material sólido a través del cual pasa el agua.

Biodisponibilidad de contaminantes de los sedimentos

Una consideración importante con respecto a los contaminantes en los sedimentos y suelos es la **biodisponibilidad**, generalmente definida como el grado en el cual una sustancia puede ser absorbida en el sistema de un organismo. La biodisponibilidad es una consideración especialmente importante al evaluar los riesgos de la exposición a los organismos por los contaminantes en los suelos y sedimentos (Ehlers y Luthy, del NCR, 2003). En algunos casos, puede ser mejor no intentar recuperar estos medios si las sustancias contaminantes tienen una baja biodisponibilidad. En otros casos, la elevada biodisponibilidad de sustancias tóxicas puede hacerlas particularmente peligrosas.

La Figura 2.16 muestra el proceso global por el que un contaminante puede entrar en un microorganismo desde un sedimento. Una sustancia unida a un sedimento puede ser liberada al agua, pasando entonces a través de una membrana biológica en un organismo o puede ser transferida directamente a través de una membrana desde el sedimento a un organismo. Una vez dentro del organismo, una sustancia potencialmente tóxica puede emigrar a un receptor bioquímico en el organismo donde ejerce un efecto tóxico (ver la discusión sobre receptores en el Capítulo 11). Estos procesos realmente pueden ocurrir dentro de un organismo cuando un material contaminado del suelo o del sedimento se ingiere y cruza la pared intestinal.

Copyrighted material



Figura 2.16 Transferencia de contaminantes en los sedimentos hacia organismos, donde pueden tener un efecto actuando en un receptor bioquímico

2.23 Interacciones de fase en el transporte y destino químico

En la sección 1.7 se introdujo el tema del transporte y destino químico ambiental. La hidrosfera es probablemente la esfera ambiental más importante con respecto a los procesos de transporte y destino químico, muchos de los cuales involucran la distribución de especies entre las fases. Es apropiado en este punto considerar el transporte y el destino químico en la hidrosfera. Éste es un tema ambiental importante que cada vez más utiliza modelos matemáticos sofisticados y cálculos que están más allá del alcance de este libro. Para más detalles y excelentes ejemplos de cálculo, el lector puede consultar a un amplio trabajo de referencia sobre el tema (Hemond y Fechner-Levy, 2000).

Ríos

El movimiento físico de las especies químicas en un río ocurre principalmente por advección (ver la sección 1.7) debido al movimiento gravitatorio de las masas de agua corriente abajo. Esto da como resultado una mezcla y dilución relativamente rápidas por la velocidad de cizalla, en la que porciones de agua se mueven a diferentes velocidades en un río, donde el agua en contacto con las márgenes y el fondo se mueve más lentamente que el agua

Copyrighted material

en el centro de la corriente. También contribuyen a esta mezcla el transporte por difusión y la mezcla turbulenta de las especies disueltas y las partículas coloidales. El resultado global de estos procesos es que un contaminante introducido en el río en un vertido puntual relativamente concentrado se dispersa al fluir aguas abajo.

Lagos y embalses

Los lagos y embalses son corrientes tranquilas comparadas a las de los ríos, pero existe movimiento aún dentro de estos reservorios de agua. El agua entra por corrientes que afluyen y por manantiales y acuíferos subterráneos, directamente por la lluvia, y sale mediante la descarga, tal como el aliviadero en un embalse, en forma de vertido en un depósito, infiltraciones del suelo y evaporación. El balance entre la entrada y la pérdida de líquido en un cuerpo de agua indica que el agua tiene un **tiempo de residencia hidráulica**. Un factor importante en los procesos de mezcla en los lagos es la influencia del viento. Esto sucede porque el agua superficial atacada por el viento se mueve a una velocidad 2-3% de la del viento, un fenómeno llamado **deriva del viento**. El agua que se mueve hacia un borde del lago por la influencia del viento, debe regresar, a una cierta profundidad, como **corriente de retorno**. En un reservorio o cuerpo de agua poco profundo, no estratificado, la corriente de retorno fluye a lo largo del fondo donde hace contacto y puede agitar los sedimentos. En los lagos estratificados la circulación del agua ocurre en la capa superior del epilimnion tal como se muestra en la Figura 2.17.

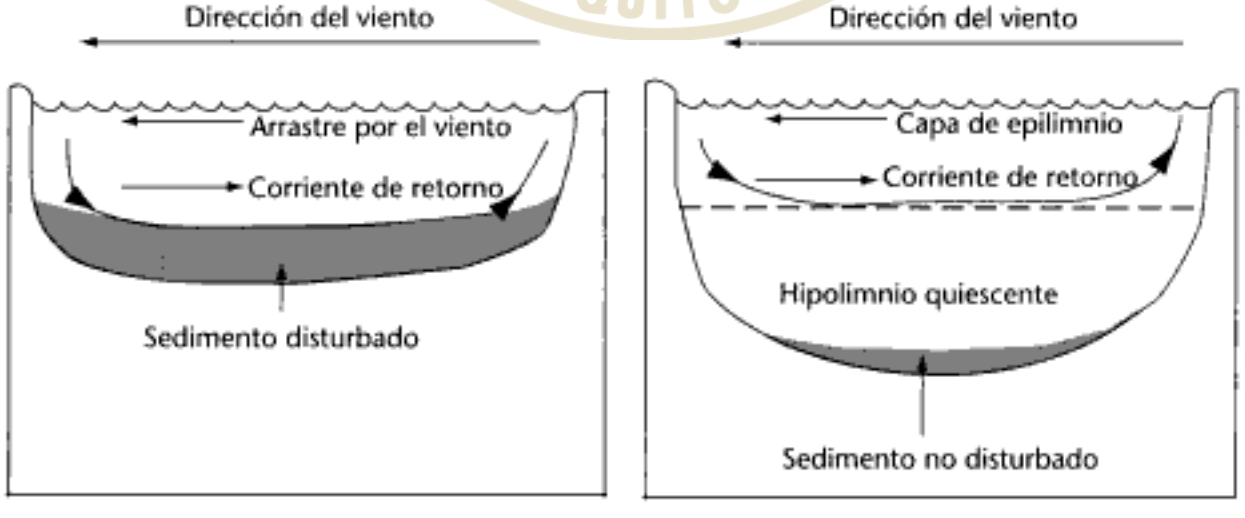


Figura 2.17 Mezcla causada por el viento en un lago no estratificado poco profundo (izquierda) y en un lago estratificado (derecha). En el primer caso en el que la corriente de retorno se ponga en contacto con el sedimento, éste puede agitarse permitiendo la descarga de sustancias al agua

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Intercambio con la atmósfera

El intercambio de especies químicas entre el agua y las capas de aire en contacto con ella es un proceso importante. Éste es el medio mediante el oxígeno atmosférico entra en el agua para proporcionar el oxígeno que necesitan los peces y otras especies aerobias. El dióxido de carbono requerido para el desarrollo de las algas puede también venir del aire. Los contaminantes del aire como los gases ácidos pueden entrar en el agua desde la atmósfera. En condiciones de alta actividad fotosintética de las algas, el oxígeno producido por éstas se libera al agua y al aire. La degradación de la materia orgánica puede sobresaturar el agua con dióxido de carbono, lo que requiere su desprendimiento a la atmósfera. Los procesos anóxicos microbianos en los sedimentos pueden producir sulfuro de hidrógeno y metano que se liberan al aire. Los contaminantes orgánicos volátiles del agua se pueden desplazar de ésta hacia la atmósfera.

La interfase aire/agua es el límite a través del cual las especies se mueven y es crucial en la determinación de la velocidad de intercambio de los materiales. Los modelos actuales de estos procesos suponen que existe una película delgada de líquido estacionaria en la superficie del agua en contacto directo con una capa delgada y estacionaria de aire. Ambas capas son delgadas —con espesores de unos pocos micrómetros— y la difusión molecular es el único mecanismo para el movimiento de especies de solutos entre ellas. Inmediatamente debajo de la delgada película superficial del agua, la difusión turbulenta mezcla los solutos del agua e inmediatamente sobre la película delgada de aire la difusión turbulenta mezcla las especies en el aire.

Intercambio con sedimentos

Los sedimentos son muy importantes en el transporte y destino químico en la hidrosfera. Esto es porque las sustancias, incluso contaminantes como los metales pesados o las sustancias orgánicas hidrófobas, se unen a las partículas mientras caen a través de la columna de agua y se incorporan a los sedimentos. La densidad del flujo de sedimentación, J, es igual a la masa de la sustancia transportada a través de un área; unidad donde ocurre la sedimentación por unidad de tiempo y está determinado por el producto de la velocidad a la que los materiales sedimentan por la concentración de la sustancia en cuestión incorporada en ellos.

$$J = (\text{Velocidad o rapidez de deposición del sedimento}) \times \times (\text{Concentración de la sustancia en estudio en las partículas}) \quad (2.23.1)$$

La incorporación de contaminantes por deposición en la columna de agua hacia los sedimentos es un modo particularmente importante de transporte y destino químico, bajo condiciones de reposo durante las cuales, las partículas muy pequeñas (coloides) se están agregando (floculación). Si no son perturbadas, las capas de sedimentos pueden proporcionar un registro de la contami-

Copyrighted material

nación (Cearreta et al., 2002). En la Figura 2.18, se muestra un gráfico hipotético, aunque realista, para el plomo. Aunque los sedimentos normalmente son depósitos de contaminantes y reducen su daño ambiental, también pueden proporcionar fuentes de contaminantes que pueden movilizarse por procesos físicos, químicos o bioquímicos. Por ejemplo, el mercurio precipitado en los sedimentos puede movilizarse como metilmercurio soluble, por acción de bacterias anóxicas en los sedimentos deficientes de oxígeno.

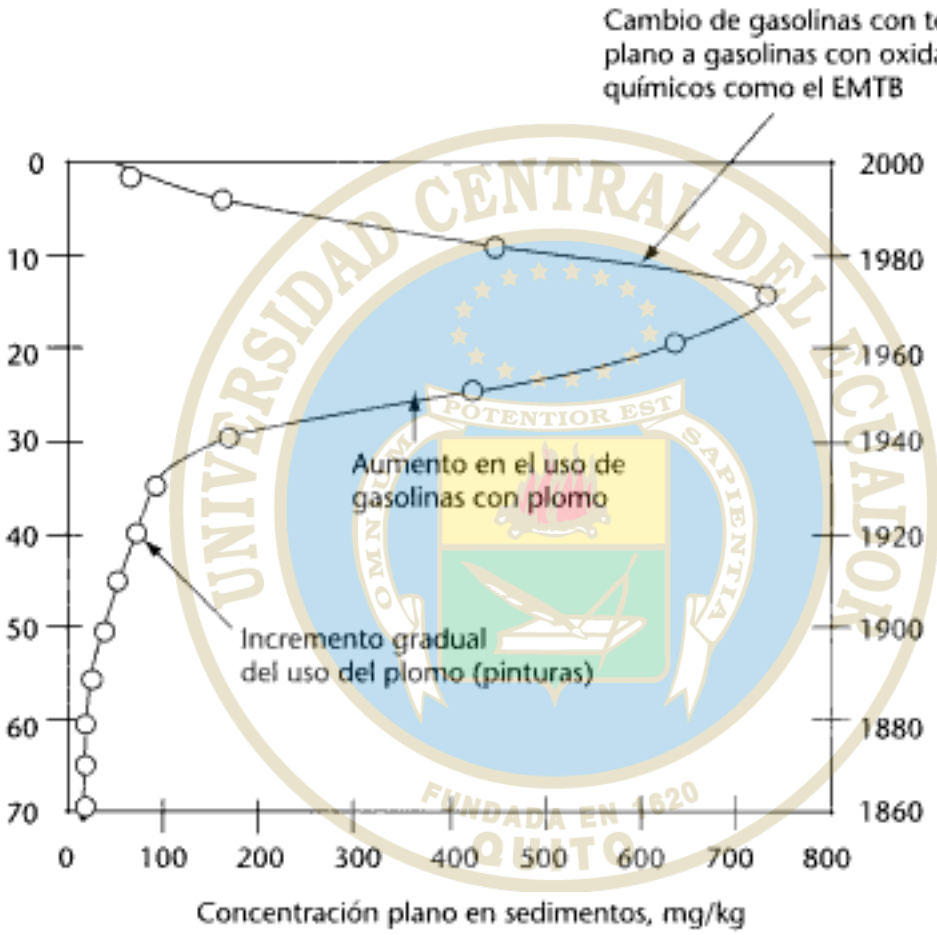


Figura 2.18 Registro típico de la deposición de plomo en el sedimento, que refleja el aumento notable del plomo proveniente de la gasolina y su descenso después de la prohibición del consumo de gasolina con plomo

Literatura citada

Cearreta, A., Irabien, M. J., Leorri, E., Yusta, I., Quintanilla, A., Zabaleta, A. 2002. "Environmental Transformation of the Bilbao Estuary, Northern Spain: Microfaunal and Geochemical Proxies in the Recent Sedimentary Record". *Marine Pollution Bulletin*, **44**, 487-503.

Ehlers, Laura J., Luthy, Richard G. 2003. "Contaminant Bioavailability in Soil and Sediment". publicación resumida del National Research Council. 2003.

Copyrighted material

Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. National Academies Press, Washington, DC, EEUUA, *Environmental Science and Technology*, **37**, 295A-302A.

Hemond, Harold F., Fechner-Levy, Elizabeth J. 2000. "Surface Waters". En Chemical Fate and Transport in the Environment. Cap. 2. Academic Press, pp. 67-196, San Diego, CA, EEUUA.

Kulikova, Natalia A., Perminova, Irina V. 2002. "Binding of Atrazine to Humic Substances from Soil, Peat, and Coal Related to Their Structure". *Environmental Science and Technology*, **36**, 3720-3724.

Manahan, S.E. 2000. Environmental Chemistry. Lewis Publishers. 7a ed. Pp. 111, 117. Boca Raton, FL, EEUUA.

Nowack, Bernd. 2002. "Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents". *Environmental Science and Technology*, **36**, 4009-4016.

Painter, S., Cvetkovic, V., Pickett, D., Turner, D. R. 2002. "Significance of Kinetics for Sorption on Inorganic Colloids: Modeling and Experiment Interpretation Issues". *Environmental Science and Technology*, 36, 5369-5375.

Ridge, A. Christianne, Sedlak, David L. 2003. "Conversion of Pollutant-Metal EDTA Complexes into FeEDTA During Municipal Wastewater Treatment". *Abstracts of Papers of the 225th ACS National Meeting*, American Chemical Society, Washington, DC, EEUUA.

Referencias complementarias

Benjamin, Mark M. 2002. *Water Chemistry*, McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Berk, Zeki. 2001. *Water Science for Food, Health, Agriculture and Environment*. Technomic Publishing, Lancaster, PA, EEUUA.

Brownlow, Arthur H. 1996. *Geochemistry*. 2a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Butler, James N. 1998. *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Dodds, Walter K. 2002. *Freshwater Ecology: Concepts and Environmental Applications*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Drever, James I. 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Faure, Gunter. 1998. *Principles and Applications of Geochemistry: A Comprehensive Textbook for Geology Students*. 2a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Findlay, Stuart E.G., Robert L. Sinsabaugh, Eds. 2003. *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*, Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Ghabbour, Elham A., Davies, Geoffrey, Eds. 2003. *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*, Garland Publishing, Nueva York, EEUUA.

Hem, J. D. 1970. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. 2a ed., U.S. Geological Survey Paper **1473**, Washington, D.C., EEUUA.

Hessen, D. O., Tranvik, L. J., Eds. 1998. *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*. Springer Verlag, Berlín, RFA.

Howard, Alan G. 1998. *Aquatic Environmental Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Hynes, H. B. N. 2001. *The Ecology of Running Waters*. Blackburn Press, Caldwell, NJ, EEUUA.

Jensen, James N. 2003. *A Problem-Solving Approach to Aquatic Chemistry*. Wiley, Nueva York, EEUUA.

Jones, Jeremy B., Mulholland, Patrick J., Eds. 2000. *Streams and Ground Waters*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Kalff, Jacob. 2002. *Limnology: Inland Water Ecosystems*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA

Kegley, Susan E., Andrews, Joy. 1997. *The Chemistry of Water*. University Science Books, Mill Valley, CA, EEUUA.

Knapp, Brian. 1998. *Air and Water Chemistry*. Atlantic Europe, Henley-on-Thames, Reino Unido.

Kumar, Arvind, Ed. 2003. *Aquatic Ecosystems*. A.P.H. Publishing Corp., Nueva Delhi, India.

Langmuir, Donald. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Polevoy, Savely. 2003. *Water Science and Engineering*. Krieger Publishing, Melbourne, FL, EEUUA.

Steinberg, Christian. 2003. *Ecology of Humic Substances in Freshwaters: Determinants from Geochemistry to Ecological Niches*. Springer, Berlín, RFA.

Stewart, B. A., Howell, Terry A. Eds. 2003. *Encyclopedia of Water Science*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUUA.

Stober, Ingrid, Bucher, Kurt, Eds. 2002. *Water-Rock Interaction*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Stumm, Werner, Morgan, James J. 1995. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3a ed. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, EEUUA.

Stumm, Werner. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, EEUUA.

Stumm, Werner, Ed. 1990. *Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters*, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, EEUUA.

Wetzel, Robert G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3a ed., Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Preguntas y problemas

1. La alcalinidad se determina por titulación con un ácido estándar y generalmente se expresa como mg/L de $CaCO_3$. Si V_p son los mL de ácido con una normalidad N que se requieren para titular V_s mL de muestra usando fenolftaleína como indicador ¿Cuál es la fórmula para la alcalinidad a la fenolftaleína como mg/L de $CaCO_3$?
2. Si accidentalmente se descargaran 100 libras de azúcar de caña (dextrosa o sacarosa), $C_{12}H_{22}O_{11}$, en un arroyo saturado con oxígeno del aire a 25°C ¿Cuántos litros de esta agua se contaminarían hasta el grado de eliminar todo el oxígeno disuelto por biodegradación?
3. Un agua con una alcalinidad de 2.00×10^{-3} equivalentes/litro tiene un pH de 7.00. Calcular $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ y $[OH^-]$.

Copyrighted material

4. A través de la actividad fotosintética de las algas, el pH del agua en el Problema 3 cambió a 10.00. Calcular las concentraciones anteriores y la biomasa, $[CH_2O]$, producida. Suponer que no hay entrada de CO_2 atmosférico.
5. El cloruro de calcio es bastante soluble, mientras que la solubilidad del fluoruro de calcio, CaF_2, es de sólo 3.9×10^{-11}. Una corriente residual de $1.00 \bullet 10^{-3}$ M HCl se inyecta en una formación de piedra caliza o calcita, $CaCO_3$, en donde alcanza el equilibrio. Dar la reacción que ocurre y calcular la dureza y alcalinidad del agua en equilibrio. Hacer lo mismo para una corriente residual de 1.00×10^{-3} M HF.
6. Se perfora un pozo en una formación de piedra caliza o calcita ($CaCO_3$). Accidentalmente, una corriente de aguas residuales cae en el pozo y está allí el tiempo suficiente para alcanzar un equilibrio completo con el carbonato de calcio antes de dejar la formación y llegar a un acuífero. De los siguientes componentes presentes en el agua residual, el único que no causa un aumento en la alcalinidad debido al propio componente o a su reacción con la calcita es (a) NaOH, (b) CO_2, (c) HF, (d) HCl, (e) todos los compuestos precedentes causarían un incremento en la alcalinidad.
7. Calcular la relación $[PbT^-]/[HT^{2-}]$ para NTA en equilibrio con $PbCO_3$ en un medio que tiene $[HCO_3^-] = 3.00 \times 10^{-3}$ M.
8. El siguiente ligando tiene más de un sitio para unirse a un ión metálico ¿Cuántos sitios tiene?
9. ¿Qué efecto negativo tienen o pueden tener los agentes quelantes disueltos en el agua en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales convencionales cuando hay metales pesados disueltos en el drenaje?
10. Sugiera por qué se agregan generalmente agentes quelantes a los medios de cultivo para la producción artificial de algas.
11. Considerando el ciclo hidrológico de la Figura 3.1, listar o discutir las clases o tipos de química ambiental que podrían aplicarse a cada parte importante de este ciclo.
12. Considerando las propiedades únicas e importantes del agua ¿Qué características moleculares o de ligaduras de las moléculas del agua son las mayormente responsables por esas propiedades? Listar o describir cada una de estas propiedades únicas del agua relacionadas con (a) características térmicas, (b) transmisión de la luz, (c) tensión superficial, (d) propiedades de disolución o solventes.
13. Discuta cómo la estratificación térmica de un cuerpo de agua o reservorio de agua puede afectar su química.
14. Relacione la vida acuática con la química acuática. Para hacerlo considere lo siguiente: organismos autotróficos, productores, organismos heterotróficos, descomponedores, eutrofización, oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno.
15. Suponiendo que cuando los niveles de CO_2 atmosférico son de 370 ppm hacen que el pH de la lluvia debido a su presencia sea de 5.63. En caso de que estos niveles de dióxido de carbono se duplicaran en el futuro ¿Cuál sería el pH de la lluvia?

Copyrighted material

Capítulo 3

Interfase hidrosfera/biosfera

3.1 Procesos bioquímicos acuáticos

Los microorganismos —bacterias, hongos, protozoos y algas— son catalizadores vivos que permiten que ocurra un inmenso número de procesos químicos en el agua y en el suelo. La mayoría de las reacciones químicas importantes que tienen lugar en el agua, particularmente aquellas que involucran a la materia orgánica y los procesos de oxidación-reducción, es llevada a cabo por las bacterias. Las algas son los productores primarios de materia orgánica biológica (biomasa) en el agua. Los microorganismos son los responsables de la formación de muchos depósitos minerales y sedimentos. También juegan un papel dominante en el tratamiento de desechos, especialmente líquidos, conocido por los ingenieros ambientales como secundario (llamando primario al conjunto de procesos físicos que separan contaminantes del agua contaminada). Algunos de los efectos de los microorganismos en la química del agua en la naturaleza se ilustran en la Figura 3.1.

Los microorganismos patógenos deben eliminarse del agua purificada para uso doméstico. En el pasado, ocurrieron grandes epidemias de fiebre tifoidea, cólera y otras enfermedades, a causa de la presencia de microorganismos patógenos en los suministros de agua. Hoy en día se exige una vigilancia constante para asegurar que el agua para uso doméstico esté libre de patógenos.

La mayor parte de este capítulo trata de las transformaciones químicas acuáticas mediadas por microorganismos. Aunque los virus no están involucrados en dichas transformaciones, debe hacerse una mención especial de su presencia en el agua. Los virus no pueden crecer por sí mismos, sino que se reproducen en las células de los organismos donde se hospedan. El tamaño de los virus es, aproximadamente, 1/30-1/20 del tamaño de las células bacterianas y causan varias enfermedades como la poliomielitis, la hepatitis viral y quizás cáncer. Se piensa que muchas de estas enfermedades son transportadas por el agua.

Debido a su pequeño tamaño (0.025-0.100 μm) y a sus características biológicas, los virus son difíciles de aislar y cultivar. Sobreviven a menudo al tra-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

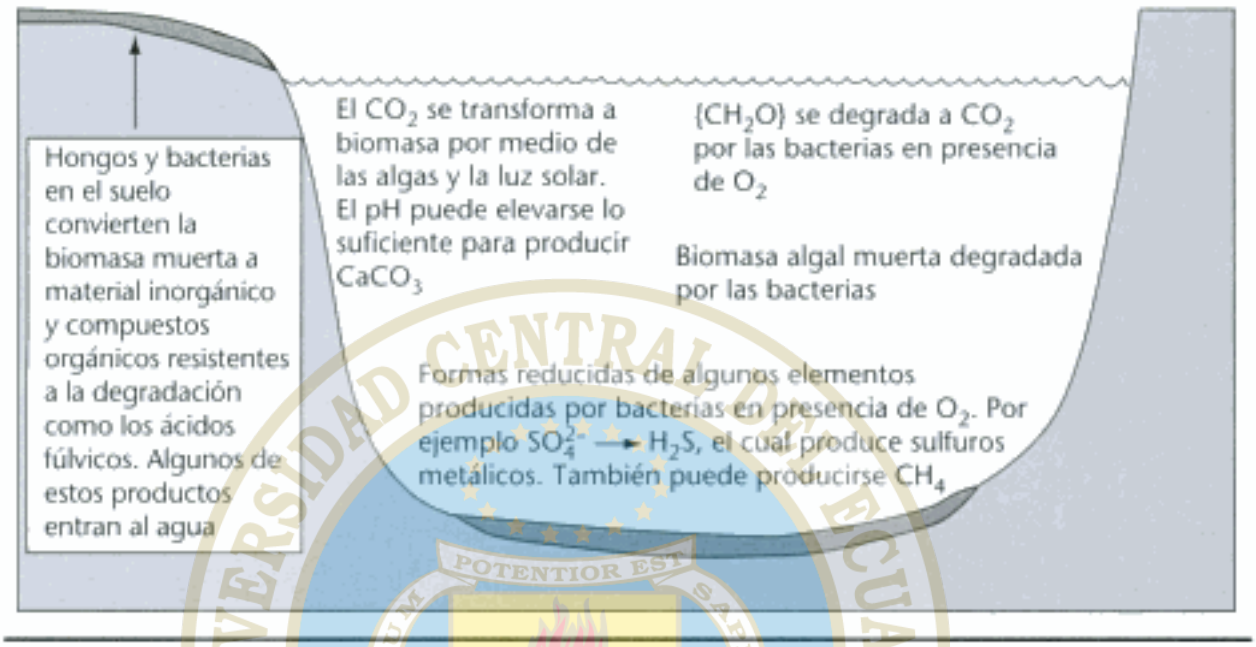


Figura 3.1 Efectos de los microorganismos en la naturaleza en la química del agua

tamiento del agua municipal, incluso a la cloración. Así, aunque los virus no tienen efecto en la química ambiental global del agua, son una importante consideración en el tratamiento y uso del agua.

Los microorganismos se dividen en dos amplias categorías: **procariotas** o **procariontes** y **eucariotas** o **eucariontes**; estos últimos tienen un núcleo celular bien definido envuelto en una membrana nuclear, mientras que los primeros carecen de membrana nuclear y el material genético nuclear está más difuso en la célula. Otras diferencias entre estas dos clases de organismos incluyen la localización de la respiración celular, medios de fotosíntesis y de motilidad y procesos reproductores. Todas las clases de microorganismos producen **esporas**, cuerpos inactivos metabólicamente que se forman y sobreviven bajo condiciones adversas en un estado vegetativo o de "reposo" hasta que ocurran condiciones favorables para su desarrollo.

Los hongos, protozoos y bacterias (con excepción de los organismos fotosintéticos) se clasifican como **reductores**, es decir, que degradan compuestos químicos a especies más simples y así extraen la energía necesaria para su desarrollo y metabolismo. Las algas se clasifican como **productoras** porque utilizan la energía luminosa y la guardan como energía química. En ausencia de la luz solar, sin embargo, las algas utilizan energía química para sus necesidades metabólicas. Por consiguiente, en cierto sentido, las bacterias, protozoos

Copyrighted material

y hongos pueden considerarse como catalizadores ambientales, mientras que las algas funcionan como pilas solares acuáticas de combustible.

Todos los microorganismos pueden clasificarse en uno de los cuatro grupos siguientes basados en las fuentes de energía y carbono que utilizan: quimioheterótrofos, quimioautótrofos, fotoheterótrofos y fotoautótrofos. Los **quimiótrofos** usan la energía química derivada de las reacciones de oxidación-reducción de especies químicas inorgánicas simples para sus necesidades energéticas, los **fotótrofos** utilizan la energía luminosa del sol, los **heterótrofos** obtienen su carbono y demás nutrimentos de otros organismos y los **autótrofos** usan dióxido de carbono y/o carbonatos iónicos para el carbono así como otros elementos que requieren para sintetizar compuestos orgánicos.

Microorganismos en las interfases

Los microorganismos acuáticos tienden a proliferar en las interfases. Muchos de estos microorganismos se desarrollan sobre los sólidos suspendidos en el agua o bien están presentes en los sedimentos. Las grandes poblaciones de bacterias acuáticas residen típicamente en la superficie de la interfase aire-agua (Schäfer et al., 1998). Además de estar en contacto con el aire que los microorganismos aerobios necesitan para sus procesos metabólicos, esta interfase también acumula alimentos en forma de lípidos (aceites, grasas), polisacáridos y proteínas. Las bacterias en esta interfase son generalmente diferentes de aquellas en el seno del reservorio de agua y pueden tener un carácter celular hidrófobo. Cuando estallan las burbujas en la superficie, las bacterias en la interfase aire-agua pueden incorporarse en las gotas de agua del aerosol y ser llevadas por el viento. Éste es un aspecto de interés con respecto a las plantas de tratamiento de aguas de alcantarillado como posible vector para la propagación de microorganismos causantes de enfermedades, especialmente los conocidos como de aireación intensiva y extendida (sistemas de lodos activados, lagunas aireadas, lagunas de oxidación, zanjas de oxidación, etc.).

3.2 Algas

Para los propósitos de esta discusión, las **algas** pueden considerarse como organismos generalmente microscópicos que subsisten a partir de nutrientes inorgánicos y producen materia orgánica a partir de dióxido de carbono por fotosíntesis (Van den Hoek et al., 1995). Además de células simples, las algas crecen en forma de filamentos, hojas y colonias. Algunas algas, particularmente las algas marinas, son organismos multicelulares gigantes. El estudio de las algas se denomina **ficología** (Lee, 1999).

Copyrighted material

Existen cuatro clases principales de algas unicelulares de importancia para la química ambiental. La *Crisofita* contiene pigmentos que le dan a estos organismos un color amarillo-verdoso o dorado-castaño y que almacenan alimentos como hidratos de carbono o aceites. Las más conocidas de estas algas son las *diatomeas,* caracterizadas por paredes celulares que contienen sílice. Las clorofitas, normalmente conocidas como algas verdes, son responsables de la mayor parte de la productividad primaria en las aguas dulces. Las pirrofitas, comúnmente conocidas como dinoflagelados, se movilizan con dispositivos que les permiten desplazarse en el agua, dándoles así características de protozoos (Sección 3.4) Las floraciones de las especies marinas *Gymnodinium* y *Gonyaulax* liberan toxinas que causan las dañinas "mareas rojas". Asimismo, la *Euglenofita* exhibe características, tanto de plantas como de animales. Aunque son capaces de realizar la fotosíntesis, estas algas no obtienen todo su carbono a partir de fuentes inorgánicas y utilizan la biomasa de otras fuentes para satisfacer, al menos, una parte de sus necesidades de carbono.

Los requerimientos generales de nutrientes de las algas son carbono (obtenido del CO_2 o HCO_3^-), nitrógeno (generalmente como NO_3^-), fósforo (en forma de ortofosfato), azufre (como SO_4^{2-}) y elementos traza, como sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, cobalto y molibdeno.

En forma muy simplificada, la producción de materia orgánica de las algas, por medio de la fotosíntesis se describe por la reacción

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + O_2(g) \qquad (3.2.1)$$

donde $\{CH_2O\}$ representa una unidad de hidrato de carbono y $h\nu$ simboliza la energía de un cuanto de luz.

En ausencia de luz, las algas metabolizan la materia orgánica de igual forma que los organismos no fotosintéticos. Así, las algas pueden satisfacer sus demandas metabólicas utilizando la energía química de la degradación de almidones o aceites almacenados o del consumo de protoplasma de algas. En ausencia de fotosíntesis, el proceso metabólico consume oxígeno, de tal manera que, durante las horas de oscuridad, a un sistema acuático con un importante desarrollo de algas se le puede agotar el oxígeno.

Son habituales las relaciones simbióticas de las algas con otros organismos. Incluso se sabe que crecen algas verdes unicelulares entre los pelos de los osos polares, que dejan huecos para propósitos de aislamiento; se ha dicho que la visión de un oso polar de color verde ha conducido a más de un explorador del Ártico al borde de la locura. La relación simbiótica más común que involucra a las algas es la del **liquen**, donde las algas coexisten con los hongos; ambos tipos de organismos se entrelazan en el mismo tallo (unidad vegetativa tubular). El hongo proporciona la humedad y los nutrientes requeridos por las algas que generan los alimentos fotosintéticamente. El liquen está involucrado en los procesos de desintegración de rocas (ver el Capítulo 6).

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El papel principal de las algas en los sistemas acuáticos es la producción de biomasa. Esto ocurre a través de la fotosíntesis, que fija el dióxido de carbono y el carbono inorgánico en forma de especies de carbonato disueltas, como materia orgánica, manteniendo así la base de la cadena alimenticia para otros organismos en el sistema. La producción de cantidades moderadas de biomasa es beneficiosa para otros organismos en el sistema acuático. Bajo ciertas condiciones, el crecimiento de algas puede producir metabolitos que son responsables del olor y también de la toxicidad en el agua (Rashash et al., 1997).

Un aspecto interesante del desarrollo del plancton oceánico, incluyendo las algas, es su captación de micronutrientes metálicos lo que da por resultado concentraciones sumamente bajas de metales esenciales en el agua de mar superficial. En algunos casos, la baja disponibilidad resultante de nutrientes metálicos limita las velocidades de fotosíntesis en el agua de mar. Algunos microorganismos en el agua de mar aumentan la biodisponibilidad de metales nutrientes y aceleran su reciclado en el agua, liberando agentes quelantes fuertes y catalizando las reacciones de oxidación/reducción que transforma a los metales nutrientes en una forma más soluble y disponible (Morel y Price, 2003).

3.3 Hongos

Los hongos son organismos no fotosintéticos, a menudo filamentosos, que exhiben una amplia gama de morfologías o estructuras (Alexopoulos et al., 1995). El estudio de los hongos se llama **micología**. Algunos hongos son tan simples como las levaduras unicelulares microscópicas, mientras que otros forman grandes e intrincadas setas venenosas. Las estructuras filamentosas microscópicas de los hongos generalmente son mucho más grandes que las bacterias y normalmente tienen 5-10 μm de ancho. Los hongos son organismos aerobios (requieren oxígeno) y generalmente pueden crecer en medios más ácidos que las bacterias. También son más tolerantes que las bacterias a concentraciones altas de iones de metales pesados.

Quizás la función más importante de los hongos en el ambiente es la descomposición de la celulosa de la madera y otros materiales de las plantas. Para lograr esto, las células fúngicas secretan una enzima extracelular (exoenzima), la *celulasa*, que hidroliza la celulosa insoluble a hidratos de carbono solubles, que, a su vez, pueden ser absorbidos por la célula fúngica.

Los hongos no se desarrollan bien en el agua. Sin embargo, juegan un papel importante determinando la composición de las aguas naturales y residuales debido a la gran cantidad de sus productos de descomposición que se introducen en el agua. Un ejemplo de tal producto es el material húmico que interactúa con iones hidrógeno y metales (ver la Sección 2.12).

Copyrighted material

3.4 Protozoos

Los **protozoos** u organismos protozoarios son animales microscópicos que consisten en células simples eucariotas. Los numerosos tipos de protozoos se clasifican con base en su morfología o estructura física, medios de locomoción (flagelos, cilios, pseudopodia), presencia o ausencia de cloroplastos, presencia o ausencia de cubierta, capacidad de formar quistes (consisten en una célula de tamaño reducido encapsulada en una envoltura relativamente gruesa que puede ser llevada por el aire o por los animales en ausencia de agua) y capacidad de formar esporas. Los protozoos existen en una amplia variedad de formas y su movimiento visto con un microscopio es especialmente fascinante de observar. Algunos protozoos contienen cloroplastos y son fotosintéticos.

Los protozoos juegan un papel relativamente poco relevante en los procesos bioquímicos ambientales, comparados con los otros organismos. No obstante, son significativos en el medio ambiente acuático y edáfico por las siguientes razones:

- Los protozoos, que son parasitarios para el cuerpo humano, causan varias enfermedades humanas devastadoras, incluyendo la malaria, la enfermedad del sueño y algunos tipos de disentería. Muchas de ellas transmitidas a través del agua.
- Los protozoos parasitarios pueden causar enfermedades debilitantes e incluso mortales en el ganado y la fauna.
- Se han formado inmensos depósitos de calcita ($CaCO_3$), por la deposición de conchas del grupo *foramífero* de los protozoos.
- Los protozoos son organismos activos en la depredación y eliminación de la biomasa degradable, particularmente durante el tratamiento de aguas residuales.
- Los protozoos pueden afectar la eficiencia de las bacterias activas que degradan los contaminantes biodegradables ya que se alimentan de las células bacterianas.

Aunque son unicelulares, los protozoos tienen una variedad fascinante de estructuras que les permiten realizar diversas funciones. La membrana celular del protozoo está protegida y apoyada por una cutícula relativamente gruesa o por una cubierta mineral que puede actuar como exoesqueleto o dermatoesqueleto. El alimento se ingiere a través de una estructura llamada citosoma desde la cual se concentra en la citofaringe o ranura oral y es entonces digerido por acción enzimática en una vacuola de alimentos. El residuo de la digestión de alimentos se expele a través de una citopiga y los productos metabólicos solubles, como la urea o el amoníaco, se eliminan mediante una vacuola contráctil que también expele agua del interior de la célula.

Uno de los protozoos acuáticos más problemáticos desde hace relativamente poco tiempo es *Pfiesteria piscicida*, organismo fotosintético unicelular

Copyrighted material

que mató muchos peces en Carolina del Norte, en el Río Pocomoke de Maryland y en el Río Rappahannock de Virginia, en la segunda mitad de los años noventa. La proliferación de Pfiesteria se ha atribuido al enriquecimiento excesivo del agua con nitrógeno y fósforo, particularmente del alcantarillado y de la escorrentía de aguas residuales de las operaciones de cría de cerdos, que conduce al desarrollo excesivo de las algas y a la eutrofización resultante. Aunque los informes iniciales sugirieron que Pfiesteria produjo potentes endotoxinas que mataron peces e incluso causaron enfermedades en los humanos, una reciente investigación ha sugerido que los efectos en los peces fueron debidos a alimentación micropredadora en la carne del pez (Kaiser, 2002).

3.5 Bacterias

Las **bacterias** son microorganismos unicelulares procariotas, que pueden tener forma de varillas (***bacilos***), esferas (***cocos***) o espirales (***vibrion, espirilo, espiroqueta***). Las células de las bacterias pueden existir individualmente o proliferar como grupos que van desde dos hasta millones de células individuales. La mayoría de las bacterias tienen un tamaño comprendido entre 0.5 y 3.0 micrómetros. Sin embargo, considerando todas las especies, se observan intervalos de tamaño de 0.3 a 50 μm. Las características de la mayoría de las bacterias incluyen una pared celular semirrígida, motilidad con un flagelo para aquéllas capaces de movimiento, naturaleza unicelular (aunque son comunes las agrupaciones de células bacterianas clonadas) y la multiplicación por fisión binaria en que cada una de las dos células hijas es idéntica genéticamente, a la célula progenitora. Como otros microorganismos, las bacterias producen esporas.

La actividad metabólica de las bacterias está influenciada grandemente por su pequeño tamaño. Su proporción superficie-volumen es sumamente grande, de manera que el interior de una célula bacteriana es muy accesible para una sustancia química presente en el medio circundante. Así, por la misma razón que un catalizador finamente dividido es más eficaz que otro de mayor tamaño de partícula, las bacterias pueden experimentar reacciones químicas muy rápidas comparadas con aquellas mediadas por organismos más grandes. Las bacterias excretan exoenzimas que degradan el material alimenticio sólido a componentes solubles que pueden penetrar las paredes celulares bacterianas donde se completa el proceso de la digestión.

Aunque las células individuales de las bacterias no se perciben a simple vista, las colonias bacterianas que surgen de células individuales sí son fácilmente visibles. Un método común de contar células bacterianas individuales en el agua consiste en extender un volumen limitado de una muestra de agua suficientemente diluida en una placa de gel de agar que contiene nutrientes bacterianos. Dondequiera que una célula bacteriana viable se adhiera a la

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

placa, proliferará una colonia bacteriana compuesta de muchas células. Estas colonias visibles se cuentan y se relacionan con el número de células presentes inicialmente. Debido a que las células bacterianas pueden estar ya presentes en grupos y dado que las células individuales pueden no vivir para formar colonias o incluso no tener la capacidad de formar colonias en una placa, los conteos en placa tienden a subvalorar el número de bacterias viables.

Bacterias autotróficas y heterotróficas

Las bacterias pueden dividirse en dos categorías principales, autotróficas y heterotróficas. Las *bacterias autotróficas* no dependen de la materia orgánica para su desarrollo y se desarrollan en un medio completamente inorgánico; usan el dióxido de carbono u otras especies de carbonatos como fuente de carbono. Pueden usar diferentes fuentes de energía, dependiendo de la especie de bacteria; no obstante, una reacción química biológicamente mediada siempre proporciona la energía.

Un ejemplo de bacteria autotrófica es la *Gallionella*. En presencia de oxígeno, estas bacterias proliferan en un medio que consiste en NH_4Cl, fosfatos, sales minerales, CO_2 (como fuente de carbono) y FeS sólido (como fuente de energía). Se cree que la siguiente reacción es la que produce la energía para estas especies:

$$4FeS(s) + 9O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 4SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad (3.5.1)$$

Comenzando con los materiales inorgánicos más simples, las bacterias autotróficas deben sintetizar todas las proteínas complejas, enzimas y otros materiales necesarios para sus procesos vitales. Por consiguiente, la bioquímica de las bacterias autotróficas es bastante sofisticada. Debido al consumo y producción de una amplia gama de minerales, las bacterias autotróficas están involucradas en muchas transformaciones geoquímicas.

Las ***bacterias heterotróficas*** dependen de los compuestos orgánicos, tanto para sus necesidades energéticas como para el carbono requerido para formar su biomasa. Aparecen mucho más comúnmente que las bacterias autotróficas. Las bacterias heterotróficas son los microorganismos principalmente responsables de la degradación de la materia orgánica contaminante en el agua y de los desechos orgánicos en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales.

Algunas bacterias son capaces de realizar la fotosíntesis para obtener su energía y carbono. Las bacterias más comunes de este tipo en el agua son las ***cianobacterias***. Se pensaba que estos organismos eran algas y fueron llamadas algas verdiazules. Pueden desarrollarse prolíficamente bajo ciertas condiciones e impartiendo sabores y olores tan desagradables al agua que podrían inutilizarla para el consumo doméstico durante su proliferación.

Copyrighted material

Bacterias aerobias y anaerobias

Otro sistema de clasificación de las bacterias depende de sus requerimientos de oxígeno molecular. Las ***bacterias aerobias***, normalmente llamadas ahora ***bacterias óxicas***, requieren oxígeno como receptor de electrones:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (3.5.2)$$

*Las **bacterias anaerobias** o **bacterias anóxicas***, sólo funcionan en completa ausencia de oxígeno molecular. El oxígeno molecular es bastante tóxico para las bacterias anóxicas. El interés por su capacidad de degradar desechos orgánicos se ha ido incrementando ya que no consumen oxígeno y generan metano como producto metabólico de su consumo de carbono (Gerardi, 2003).

Una tercera clase, las ***bacterias facultativas***, utiliza oxígeno libre cuando está disponible y usa otras sustancias como receptores de electrones (oxidantes) cuando el oxígeno molecular no está disponible. Los compuestos comunes que sustituyen al oxígeno en el agua son el ión nitrato (ver la Sección 3.11) y el ión sulfato (ver la Sección 3.12).

Bacterias marinas

La mayor parte de la atención que se ha prestado a las bacterias en el agua se ha enfocado hacia las bacterias presentes en el agua fresca. Recientemente, se está dando cada vez más importancia a las bacterias marinas incluyendo a las de los sedimentos oceánicos. Las bacterias ***actinomicetas*** son de interés particular incluyendo un nuevo tipo llamado ***Salinospora*** que prolifera en los sedimentos del océano en condiciones salinas de oscuridad, frío y altas presiones (Wilson, 2003). Las bacterias de la familia ***actinomicetas*** se conocen desde hace mucho tiempo en el suelo y los ambientes de agua dulce, pero el descubrimiento de un nuevo género de bacterias ***actinomicetas*** en los sedimentos del océano profundo ha ampliado inmensamente el alcance de las investigaciones sobre bacterias en el agua. Las ***actinomicetas*** conocidas han sido la mayor fuente de antibióticos, como la estreptomicina y la vancomicina y la posibilidad de encontrar nuevos antibióticos y hasta medicamentos o drogas contra el cáncer en las ***actinomicetas*** marinas ha generado un intenso interés en estos organismos.

3.6 La célula bacteriana procariótica

La Figura 3.2 ilustra una célula bacteriana procariótica genérica. Las células bacterianas están encerradas en una **pared celular** que sostiene el contenido de la célula bacteriana y determina su forma. La pared celular en muchas

Copyrighted material

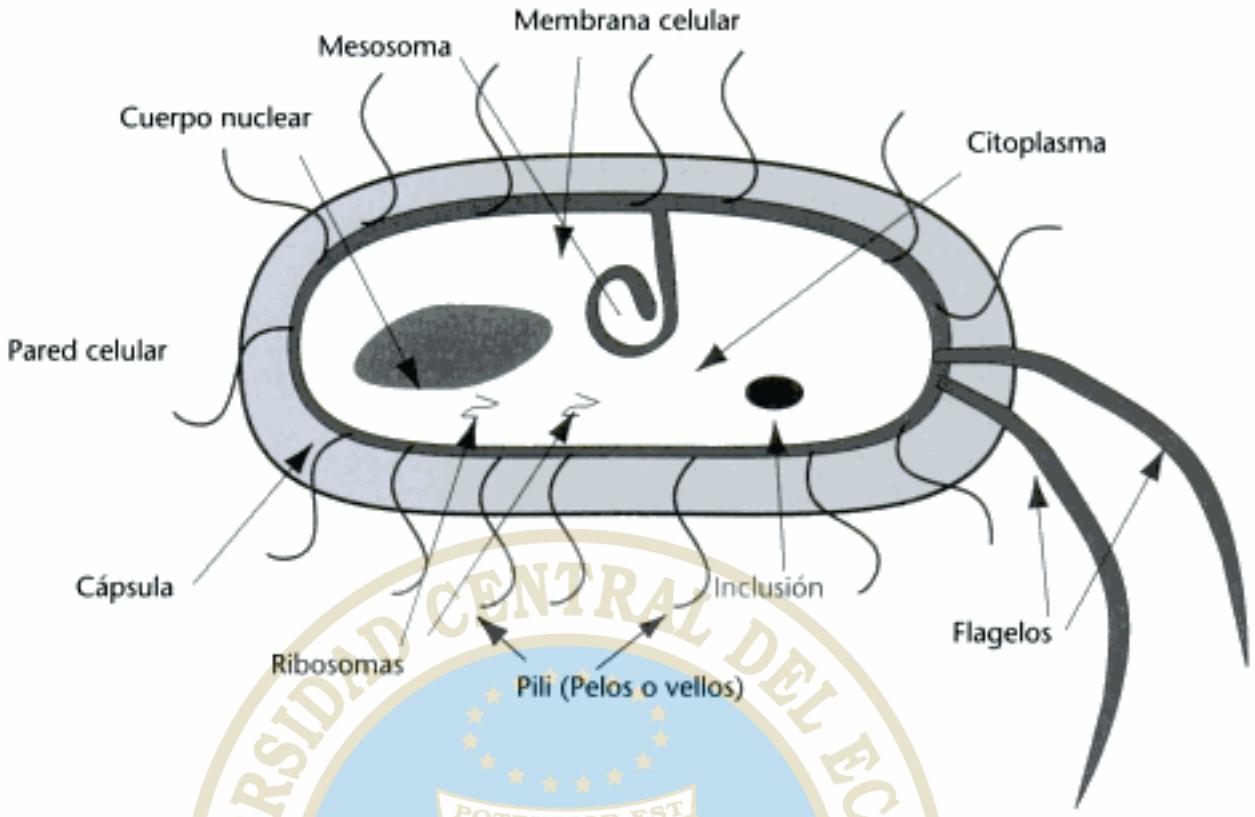


Figura 3.2 Célula bacteriana procariótica genérica, mostrando sus rasgos principales

bacterias frecuentemente está rodeada por una capa de "limo" pegajoso (cápsula). Esta capa protege y ayuda a las células bacterianas a adherirse a las superficies.

La *membrana celular* o *citoplasmática* compuesta de proteínas y fosfolípidos es una capa delgada de sólo 7 nanómetros de espesor en la superficie interna de la pared celular, que encierra al citoplasma. La membrana citoplasmática es de importancia crucial para el funcionamiento de la célula, ya que controla la naturaleza y cantidad de los materiales transportados hacia y fuera de la célula. También es muy susceptible a dañarse por algunas sustancias tóxicas.

Los pliegues en la membrana citoplasmática llamados *mesosomas* desempeñan varias funciones. Uno de éstas es aumentar el área superficial de la membrana para reforzar el transporte de materiales a través de ella. Otra función es actuar como lugar para la división de la célula durante la reproducción. El ADN bacteriano se separa en el mesosoma durante la división celular.

Los **pili** en forma de vellos en la superficie de una célula bacteriana le permiten pegarse a las superficies. Los **pili** sexuales especializados permiten transferir ácido nucleico entre las células bacterianas durante el intercambio de material genético. Algo similar a los **pili** —pero más grandes, más com-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

plejos y en menor número— son los flagelos, apéndices móviles que hacen mover a las bacterias por su acción de latigueo. Las bacterias con flagelos se denominan **móviles**.

Las células bacterianas están llenas de una solución y una suspensión acuosa que contiene proteínas, lípidos, carbohidratos, ácidos nucleicos, iones y otros materiales. Colectivamente, a estos materiales se les conoce como citoplasma, que es el medio en que se llevan a cabo los procesos metabólicos de la célula. Los principales cuerpos celulares suspendidos en el citoplasma son los siguientes:

- **Cuerpo nuclear** que consiste en una sola macromolécula de ADN que controla los procesos metabólicos y la reproducción.
- **Inclusiones** de material alimenticio de reserva, que consisten en grasas, carbohidratos e incluso azufre elemental.
- **Ribosomas**, que son sitios de síntesis de proteínas y que contiene proteínas y ARN.

3.7 La cinética del desarrollo bacteriano

El tamaño de la población de bacterias y algas unicelulares en función del tiempo en un cultivo dado se ilustra en la Figura 3.3, que muestra una ***curva de población*** para un cultivo bacteriano. Este tipo de cultivos se inicia inoculando un medio rico en nutrientes con un pequeño número de células bacterianas. La curva de población consiste de cuatro regiones. La primera se caracteriza por una reproducción bacteriana relativamente lenta y se llama ***fase de retardo o de demora***. La fase de retardo ocurre porque las bacterias deben aclimatarse al nuevo medio y condiciones. Seguidamente a la fase de retardo, viene un periodo de desarrollo bacteriano muy rápido. Ésta es la ***fase exponencial (conocida como logarítmica)***, durante la cual la población se duplica en un intervalo de tiempo regular llamado ***tiempo de generación***. Esta conducta puede describirse por una expresión matemática que es aplicable cuando la velocidad de proliferación es proporcional al número de individuos presentes y no hay factores limitantes como muerte o falta de alimento:

$$\frac{dN}{dt} = kN \tag{3.7.1}$$

Esta ecuación puede integrarse para dar:

$$\ln\frac{N}{N_0} = kt \quad \text{o} \quad N = N_0 e^{kt} \tag{3.7.2}$$

Copyrighted material

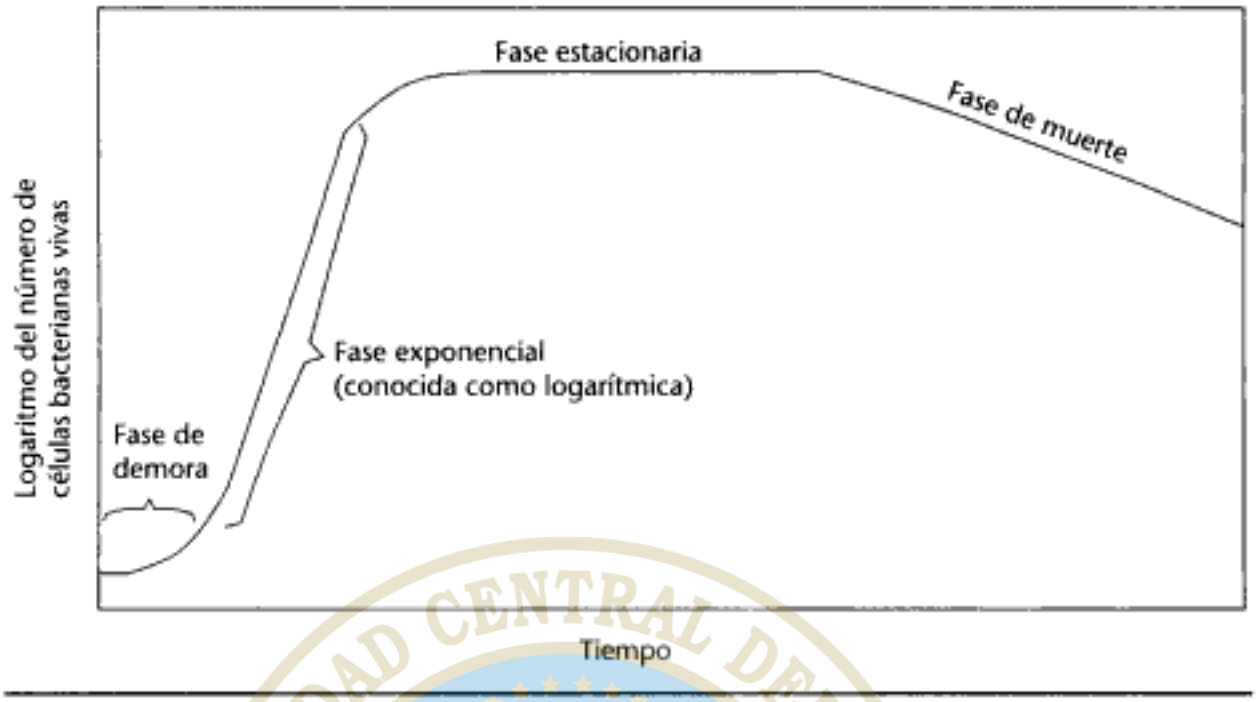


Figura 3.3 Curva de población para un cultivo bacteriano

donde N es la población en el tiempo t y N_0 es la población en el inicio, t = 0. Así, otra manera de describir el crecimiento de la población durante la fase exponencial, es decir que el logaritmo de la población bacteriana aumenta linealmente con el tiempo. El tiempo de generación, o tiempo de duplicación, es (ln 2)/k, análogo a la vida media de la desintegración radiactiva. El rápido desarrollo durante esta fase puede causar transformaciones microbianas muy rápidas de las especies químicas en el agua.

Cuando termina la fase exponencial (logarítmica), empieza la **fase estacionaria**, en la que se encuentra siempre un factor limitante. Los factores típicos que limitan el desarrollo son el agotamiento de un nutriente esencial, como el agotamiento de oxígeno, para el caso de los organismos aerobios o el aumento de materiales tóxicos. Durante la fase estacionaria, el número de células viables permanece casi constante. Después de la fase estacionaria, las bacterias empiezan a morir más rápidamente de lo que ellas se reproducen y la población entra en la **fase de muerte**.

3.8 El metabolismo bacteriano

Las bacterias obtienen la energía y los materiales básicos necesarios para sus procesos metabólicos y reproducción mediante reacciones químicas. La naturaleza proporciona un gran número de tales reacciones y se han desarrollado especies bacterianas que utilizan muchas de éstas. Como consecuencia de su participación en dichas reacciones, las bacterias están involucradas en

Copyrighted material

varios procesos biogeoquímicos, tanto en el agua como en el suelo. Las bacterias son participantes esenciales en muchos ciclos elementales importantes en la naturaleza, como los de nitrógeno, carbono y azufre. Son responsables de la formación de muchos depósitos minerales, incluyendo algunos de hierro y manganeso. En menor escala, algunos de estos depósitos se forman a través de la acción bacteriana en los sistemas acuáticos naturales e incluso en las cañerías usadas para transportar agua.

El **metabolismo bacteriano** dirige los procesos bioquímicos por los que se modifican las especies químicas en las células bacterianas. Es básicamente un medio de obtener energía y material celular de las sustancias nutrientes. La Figura 3.4 resume los rasgos esenciales del metabolismo bacteriano. Las dos divisiones principales de metabolismo bacteriano son el **catabolismo**, metabolismo degradador productor de energía que rompe las macromoléculas hasta sus constituyentes monoméricos pequeños y el **anabolismo**, metabolismo sintético en el que las moléculas pequeñas se congregan en otras grandes. Una distinción clave entre las bacterias tiene que ver con el aceptor terminal de electrones en la cadena de transporte de electrones involucrada en el proceso por el que las bacterias ganan energía oxidando los materiales alimenticios. Si el aceptor terminal de electrones es O_2 molecular, el proceso es una **respiración o proceso óxico (aerobio)**. En ausencia de oxígeno, la presencia de otras especies aceptoras, tales como SO_4^{2-}, NO_3^-, HCO_3^- o hierro(III), da lugar a una **"respiración" anóxica o proceso anaerobio.** Como ejemplos, las bacterias *Desulfovibrio* convierten SO_4^{2-} a H_2S, las *Metanobacterias* reducen HCO_3^- a CH_4 y otras al azar reducen NO_3^- a NO_2^-, N_2O, N_2 o NH_4^+.

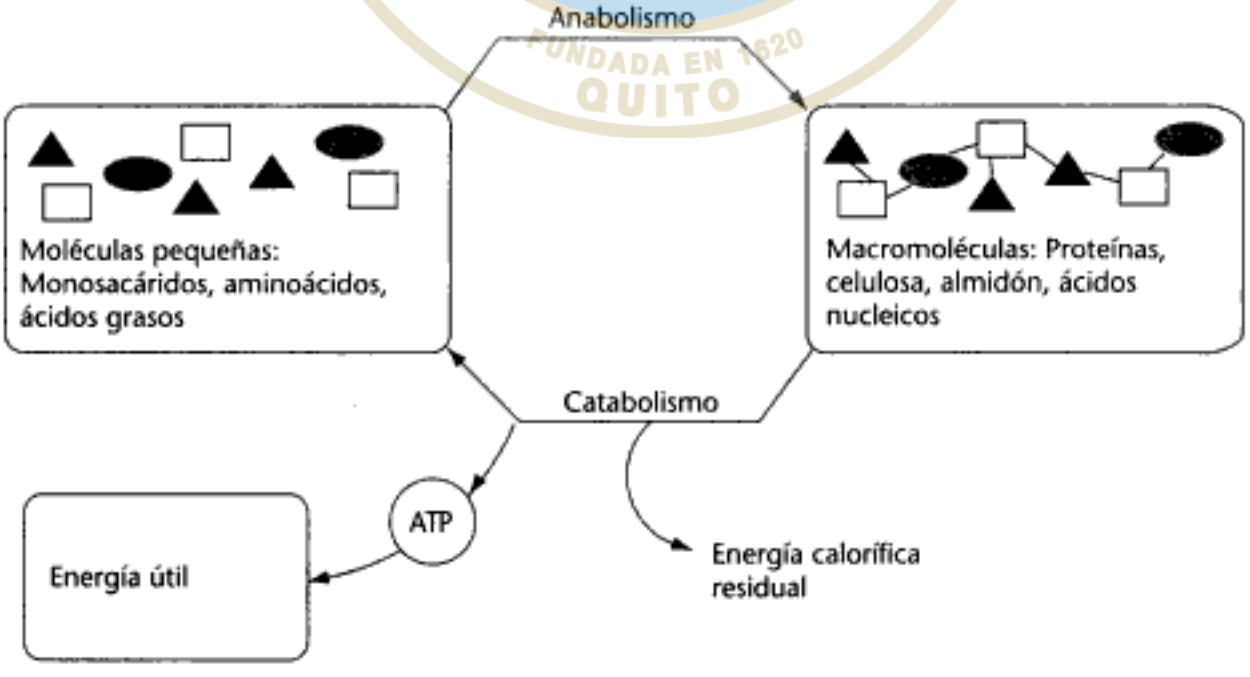


Figura 3.4 Metabolismo bacteriano y producción de energía

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Factores que afectan el metabolismo bacteriano

Las reacciones metabólicas bacterianas son mediadas por enzimas, que son catalizadores bioquímicos endógenos a los organismos vivientes y que se discuten en detalle en el Capítulo 11. Los procesos enzimáticos en las bacterias son esencialmente iguales que en otros organismos. En este punto, sin embargo, es útil repasar varios factores que influyen en la actividad de las enzimas bacterianas y, por consiguiente, en el desarrollo bacteriano.

La Figura 3.5 ilustra el efecto de la ***concentración del sustrato*** en la actividad enzimática, donde un sustrato es una sustancia en la que actúa la enzima. Se sabe que la actividad de la enzima aumenta linealmente hasta un valor que representa la saturación de la actividad enzimática. Más allá de esta concentración, el aumento de los niveles de sustrato no produce ningún incremento de la actividad de la enzima. Este tipo de conducta se refleja en la actividad bacteriana, la cual aumenta con los nutrientes disponibles hasta un valor de saturación. Superpuesto a este gráfico en un sistema bacteriano, está el aumento de la población bacteriana que, en efecto, aumenta la cantidad de enzima disponible.

La Figura 3.6 muestra el efecto de la ***temperatura*** en la actividad enzimática y en el crecimiento y metabolismo bacteriano. En un intervalo relativa-

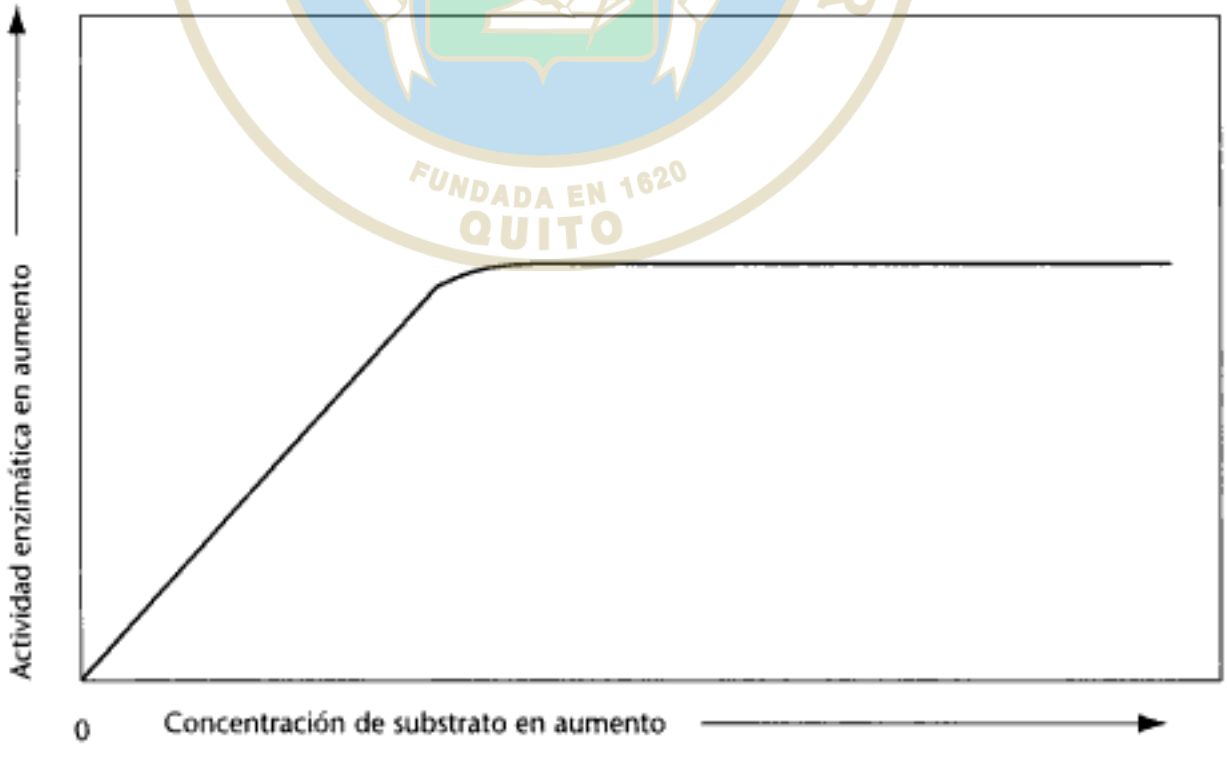


Figura 3.5 Efecto del aumento de la concentración de sustrato en la actividad enzimática. El metabolismo bacteriano resulta paralelo a este gráfico

Copyrighted material

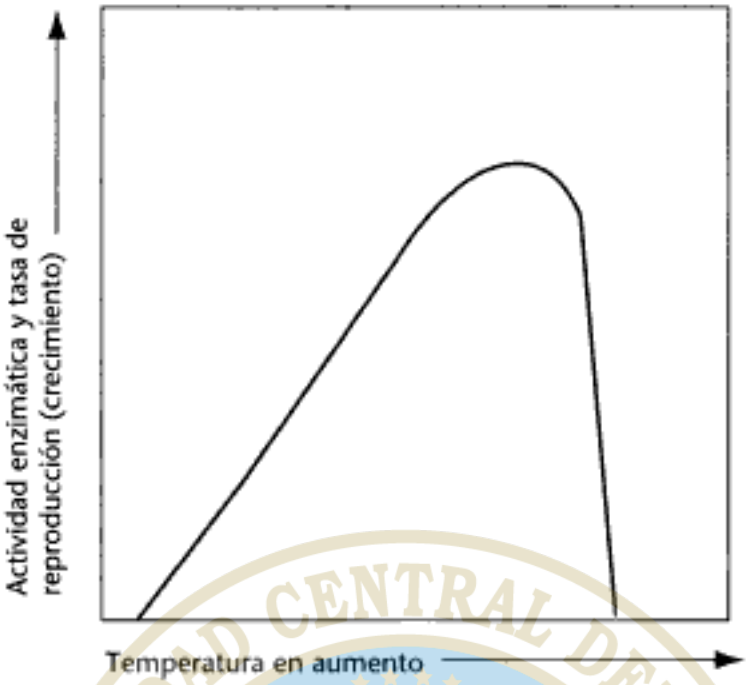


Figura 3.6 Actividad enzimática en función de la temperatura. El gráfico de desarrollo bacteriano vs. la temperatura tiene la misma forma

mente corto de temperatura, el gráfico de la actividad de la enzima en función del recíproco de la temperatura absoluta, 1/T, es lineal (gráfico de Arrhenius). La curva muestra una velocidad máxima de proliferación y/o reacción enzimática con una temperatura óptima que tiende a inclinarse hacia el extremo de más alta temperatura y exhibe una caída abrupta después de ese máximo de temperatura. Esto ocurre porque las enzimas se destruyen, desnaturalizándose a temperaturas no mucho mayores que la óptima. Las diferentes bacterias muestran temperaturas óptimas también diferentes. Las *bacterias psicrofílicas* son bacterias que tienen el óptimo de temperatura alrededor de 20°C. El óptimo de temperatura de las *bacterias mesofílicas* se encuentra entre 20 y 45°C. Las bacterias que tienen el óptimo de temperatura superior a 45°C se llaman *bacterias termofílicas*. El intervalo de temperaturas para el desarrollo óptimo de los diferentes tipos de bacterias es notablemente amplio, con algunas bacterias capaces de proliferar a 0°C, mientras que algunas *bacterias termofílicas* existen en agua hirviendo.

Ha habido mucho interés en la adaptación de bacterias termofílicas y sus enzimas a aplicaciones industriales porque, como se muestra en la Figura 3.6, la actividad enzimática generalmente aumenta con la temperatura. Un ejemplo de semejante aplicación es el uso potencial de una enzima resistente al calor, la catalasa, procedente de una bacteria termofílica aislada de un manantial caliente en el Parque Nacional Yellowstone de los EEUUA, con el objetivo de catalizar la degradación del peróxido de hidrógeno en las aguas

Copyrighted material

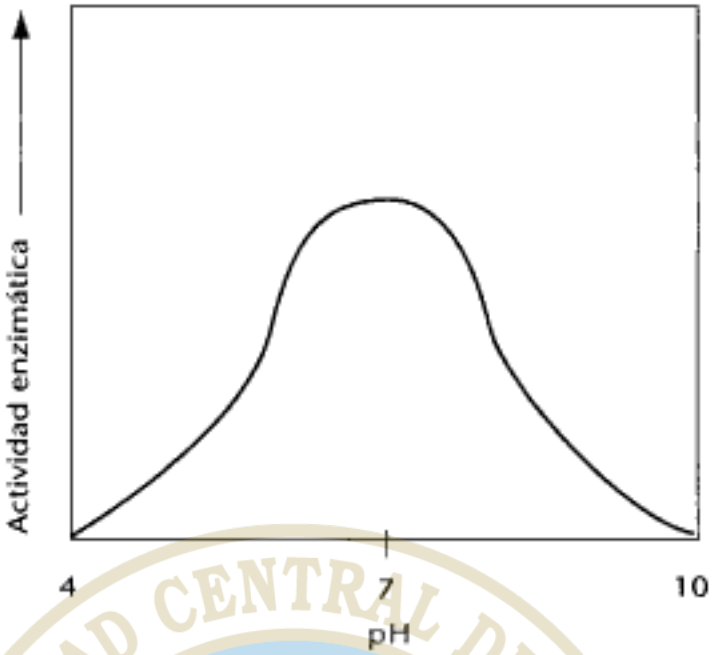


Figura 3.7 Actividad enzimática y desarrollo bacteriano como función del pH

residuales industriales de blanqueo (Borman, 2003). La aplicación de peróxido de hidrógeno como agente blanqueador ha aumentado mucho últimamente porque, en general, se considera generalmente como "producto químico verde", más que el cloro y el hipoclorito, a los que ha ido reemplazando. Es importante degradar el peróxido de hidrógeno sobrante a oxígeno y agua, antes de que las aguas residuales sean descargadas a los siguientes procesos, pero las enzimas catalasas de fuentes convencionales no funcionan bien a las temperaturas elevadas y a los valores típicos de pH de las soluciones blanqueadoras. Sin embargo, la enzima catalasa de las bacterias termofílicas funciona bien a 70°C y valores de pH alrededor de 10.

En la Figura 3.7, se muestra el gráfico de pH frente a la actividad enzimática bacteriana. Aunque el pH óptimo puede variar un poco, las enzimas tienen típicamente un pH óptimo alrededor de la neutralidad, mientras que tienden a desnaturalizarse a pH extremos. Para ciertas bacterias, como las que generan ácido sulfúrico por oxidación de sulfuros o que producen ácidos orgánicos por degradación de la materia orgánica, el pH óptimo puede ser bastante ácido.

Oxidación y reducción microbiana

Los procesos metabólicos por los que las bacterias obtienen su energía involucran reacciones de oxidación-reducción (Tabla 3.1). Gran parte del resto de este capítulo está dedicado a la discusión de importantes reacciones redox mediadas por bacterias.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Tabla 3.1: Principales reacciones de oxidación y reducción mediadas por microorganismos (Stumm y Morgan, 1970)

	Oxidación	**pE^0(*w*)[a]**
1	$^1/_4[CH_2O] + {}^1/_4H_2O \rightleftarrows {}^1/_4CO_2 + H^+(w) + e^-$	−8.20
1a	$^1/_2HCOO^- \rightleftarrows {}^1/_2CO(g) + {}^1/_2H^+(w) + e^-$	−8.73
1b	$^1/_2[CH_2O] + {}^1/_2H_2O \rightleftarrows {}^1/_2HCOO^- + {}^1/_2H^+(w) + e^-$	−7.68
1c	$^1/_2CH_3OH + {}^1/_2[CH_2O] \rightleftarrows H^+(w) + e^-$	−3.01
1d	$^1/_2CH_4(g) + {}^1/_2H_2O \rightleftarrows {}^1/_2CH_3OH + H^+(w) + e^-$	−2.88
2	$^1/_8HS^- + {}^1/_2H_2O \rightleftarrows {}^1/_8SO_4^{2-} + {}^9/_8H^+(w) + e^-$	−3.75
3	$^1/_8NH_4^+ + {}^3/_8H_2O \rightleftarrows {}^1/_8NO_3^- + {}^5/_4H^+(w) + e^-$	+6.16
4[a]	$FeCO_3(s) + 2H_2O \rightleftarrows FeOOH(s) + HCO_3\ (10^{-3}) + 2H^+(w) + e^-$	−1.67
5[a]	$^1/_2MnCO_3(s) + H_2O \rightleftarrows {}^1/_2HCO_3^-(10^{-3}) + 3/2H^+(w) + e^-$	−8.5
	Reducción	
A	$^1/_4O_2(g) + H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_2H_2O$	+13.75
B	$^1/_5NO_3^- + {}^6/_5H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_{10}N_2 + {}^3/_5H_2O$	+12.65
C	$^1/_8NO_3^- + {}^5/_4H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_8NH_4^+ + {}^3/_8H_2O$	+6.15
D	$^1/_2[CH_2O] + H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_2CH_3OH$	−3.01
E	$^1/_8SO_4^{2-} + {}^9/_8H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_8SH^- + {}^1/_2H_2O$	−3.75
F	$^1/_8CO_2(g) + H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_8CH_4(g) + {}^1/_4H_2O$	−4.13
G	$^1/_6N_2 + {}^4/_3H^+(w) + e^- \rightleftarrows {}^1/_3NH_4^+$	−4.68

Secuencia de mediación microbiana

Modelo 1: Exceso de materia orgánica (el agua contiene inicialmente O_2, NO_3^-, SO_4^{2-} y HCO_3^-). Ejemplos: Hipolimnio de un lago eutrofizado, sedimentos, digestor de una planta de tratamiento de aguas residuales

	Combinación	**pE^0(*w*)[a]**	**G^0(*w*), kcal**
Respiración (reacción óxica)	1 + A	21.95	−29.9
Desnitrificación	1 + B	20.85	−28.4
Reducción de nitratos	1 + C	14.36	−19.6
"Fermentación"[c]	1b + D	4.67	−6.4
Reducción de sulfatos	1 + E	4.45	−5.9
Generación de metano	1 + F	4.07	−5.6
Fijación de N	1 + G	3.52	−4.8

Modelo 2: Exceso de O_2 (el agua contiene inicialmente materia orgánica: SH^-, NH_4^+ y, posiblemente, Fe(II) y Mn(II)). Ejemplos: Tratamiento de residuos aerobio u óxico, autopurificación de corrientes, epilimnio de lagos

	Combinación	**pE^0(*w*)[a]**	**G^0(*w*), kcal**
Respiración (reacción óxica)	A + 1	21.95	−29.9
Oxidación de sulfatos	A + 2	17.50	−23.8
Nitrificación	A + 3	7.59	−10.3
Oxidación de hierro[d]	A + 4	15.42	21.0
Oxidación de manganesa(II)[d]	A + 5	5.75	−7.2

[a] Estos valores de pE^0 corresponden a actividades del ión H^+ de 1.00 10^{-7}. $H^+(w)$ designa al agua en la que $[H^+] = 1.00\ \ 10^{-7}$. Los valores de pE^0 de las semi-reacciones 1 a 5 están dados para la reducción aunque la reacción esté escrita como una oxidación

[b] Los valores de pE^0 = logK(*w*) cuando una reacción transfiere un electrón. El término K(*w*) es la constante de equilibrio para la reacción en la que la actividad del ión hidrógeno es 1.00 10^{-7} incorporada a la constante de equilibrio

[c] La "fermentación" se interpreta como una reacción redox orgánica en la que una sustancia orgánica se reduce oxidando a otra sustancia orgánica (por ejemplo, la verdadera fermentación que produce alcohol etílico; los productos son termodinámicamente metaestables con respecto al CO_2 y al CH_4)

[d] Los datos para pE^0(w) o G^0(w) de estas reacciones corresponden a una actividad del ión HCO_3^- de 1,00 10^{-3} más que a la unidad

Copyrighted material

3.9 Las transformaciones microbianas del carbono

El carbono es un elemento esencial para la vida, y constituye un porcentaje alto del peso seco de los microorganismos. Para la mayoría de los microorganismos, una parte importante de los procesos metabólicos netos de producción o consumo de energía involucran cambios en el estado de oxidación del carbono. Estas transformaciones químicas del carbono tienen implicaciones ambientales importantes. Por ejemplo, cuando las algas y otras plantas fijan CO_2 en forma de hidratos de carbono, representados como $\{CH_2O\}$,

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} \{CH_2O\} + O_2(g) \tag{3.9.1}$$

el carbono disminuye su estado de oxidación y la energía solar se almacena como energía química en los compuestos orgánicos. Sin embargo, cuando las algas mueren, la descomposición bacteriana ocurre a través de respiración (reacción óxica) en el proceso bioquímico inverso (representado por la reacción 3.9.1) de fotosíntesis, la energía se libera y el oxígeno se consume.

En presencia de oxígeno, la reacción principal productora de energía de las bacterias es la oxidación de materia orgánica. Dado que generalmente es más significativo comparar las reacciones sobre la base de la reacción de un electrón-mol, la degradación óxica (respiración óxica) de la materia orgánica se escribe convenientemente como:

$$\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}O_2(g) \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + \frac{1}{4}H_2O \tag{3.9.2}$$

para la que el cambio de energía libre es de –29.9 kcal. De este tipo general de reacción extraen las bacterias y otros microorganismos la energía necesaria para llevar a cabo sus procesos metabólicos, para sintetizar nuevo material celular, para la reproducción y para la locomoción.

La descomposición parcial microbiana de la materia orgánica es un paso fundamental en la producción de turba, lignito, carbón, esquisto de petróleo y petróleo. Bajo condiciones reductoras, particularmente debajo del agua, el contenido de oxígeno del material original de la planta (de fórmula empírica aproximada, $\{CH_2O\}$) disminuye, dejando materiales con un contenido de carbono relativamente más alto.

Bacterias formadoras de metano

La producción de metano en sedimentos anóxicos (sin oxígeno), está favorecida por niveles orgánicos altos y bajos niveles de nitrato y sulfato. La producción de metano juega un papel clave en los ciclos del carbono locales y

Copyrighted material

globales, como paso final en la descomposición anóxica de la materia orgánica. Este proceso es la fuente de, aproximadamente, el 80% del metano que entra en la atmósfera.

El carbono del metano producido microbianamente puede venir de la reducción del CO_2 o de la biodegradación de materia orgánica, particularmente del acetato. La producción anóxica de metano se explica de la siguiente manera simplificada: cuando el dióxido de carbono actúa como un receptor de electrones en ausencia de oxígeno, se produce el gas metano:

$$\frac{1}{8}CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{4}H_2O \qquad (3.9.3)$$

Esta reacción es mediada por bacterias formadoras de metano; al mismo tiempo, la materia orgánica se degrada microbianamente, de acuerdo con la semi-reacción para un electrón mol de $\{CH_2O\}$ siguiente:

$$\frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow \frac{1}{4}CO_2 + H^+ + e^- \qquad (3.9.4)$$

Sumando las semi-reacciones 3.9.2 y 3.9.3, se obtiene la reacción global para la degradación anóxica de la materia orgánica por bacterias formadoras de metano, la que implica un cambio de energía libre de –5.55 kcal por electrón mol:

$$\frac{1}{4}\{CH_2O\} \rightarrow \frac{1}{8}CH_4 + \frac{1}{8}CO_2 \qquad (3.9.5)$$

Esta reacción, en realidad una serie de procesos complicados, es una ***reacción de biodegradación***, definida como un proceso redox en el que tanto el agente oxidante como el agente reductor son sustancias orgánicas. Puede verse que sólo se obtiene, a lo sumo, un quinto, aproximadamente, de la energía libre de formación del metano por electrón-mol, así como también de la reacción que implica la oxidación completa de la materia orgánica por electrón-mol (reacción 3.9.1).

Hay cuatro categorías principales de bacterias productoras de metano. Estas bacterias, muy diferenciadas por su morfología, son *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* y *Methanosarcina*. Las bacterias formadoras de metano son *obligatoriamente anóxicas*; es decir, no toleran la presencia de oxígeno molecular. La necesidad de evitar cualquier exposición al oxígeno hace que el cultivo de estas bacterias en el laboratorio sea muy difícil.

La formación de metano es un proceso valioso, responsable de la degradación de grandes cantidades de desechos orgánicos, tanto en los procesos biológicos de tratamiento de residuos (ver el Capítulo 5), como en la naturaleza. La producción de metano se usa en las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales para la degradación exhaustiva del excedente de microorganismos obtenidos de la transformación de los contaminantes, conocido

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

como lodo del proceso. En las regiones del fondo de los reservorios o cuerpos de agua naturales, las bacterias formadoras de metano degradan la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Esto elimina materia orgánica que de otro modo requeriría oxígeno para su biodegradación. Si esta materia orgánica se transportara al agua óxica, que contiene O_2 disuelto, ejercería una demanda bioquímica de oxígeno (DBO). La producción de metano es un medio muy eficiente para la eliminación de DBO. La reacción

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (3.9.6)$$

muestra que 1 mol de metano requiere 2 moles de oxígeno para su oxidación a CO_2. Por consiguiente, la producción de 1 mol de CH_4 que se desprende del agua es equivalente a la eliminación de 2 moles de demanda de oxígeno. Por consiguiente, la eliminación de 16 gramos (1mol) de metano es equivalente a la adición de 64 gramos (2 moles) de oxígeno disponible al agua.

En casos favorables, el combustible metano puede producirse, de forma rentable, como recurso renovable a partir de la digestión o degradación anóxica de desechos orgánicos. Algunas instalaciones usan los desechos de la producción de ganado. El metano se genera rutinariamente por la acción de bacterias anóxicas y se usa como combustible para el calor y los motores en las plantas de tratamiento de aguas residuales (ver el Capítulo 5). El metano producido en los vertederos municipales, está siendo aprovechado por algunos municipios empleando tuberías instaladas con este propósito (Hernández-Cano, 2004); sin embargo, cuando no se tienen estas provisiones, el metano que llega a infiltrarse por las grietas, puede alcanzar los sótanos de edificios construidos alrededor de los vertederos y causar explosiones serias e incendios.

Utilización bacteriana de hidrocarburos

El metano se oxida bajo condiciones óxicas por varios géneros de bacterias. Uno de éstos, *Methanomonas*, es un grupo de organismos altamente especializados que no pueden usar otro material que no sea metano como fuente de energía. El metanol, formaldehído y el ácido fórmico son intermediarios en la oxidación microbiana del metano a dióxido de carbono. Como se discute en la Sección 3.10, varios tipos de bacterias pueden degradar hidrocarburos de cadenas más largas y usarlos como fuentes de energía y carbono.

Utilización microbiana del monóxido de carbono

El monóxido de carbono se elimina de la atmósfera por contacto con el suelo. Dado que ni el suelo esterilizado ni las plantas verdes desarrolladas bajo condiciones estériles muestran ninguna capacidad de eliminar el

Copyrighted material

monóxido de carbono del aire, esta habilidad tiene que deberse a los microorganismos en el suelo. Los hongos capaces de metabolizar CO incluyen algunas cepas comunes de los omnipresentes *Penicillium* y *Aspergillus*. También es posible que algunas bacterias estén involucradas en la eliminación de CO. Mientras que algunos microorganismos realizan el metabolismo ("metabolizan", por analogía con el verbo catalizar, "metabolizar") del CO, otros organismos acuáticos y terrestres lo producen.

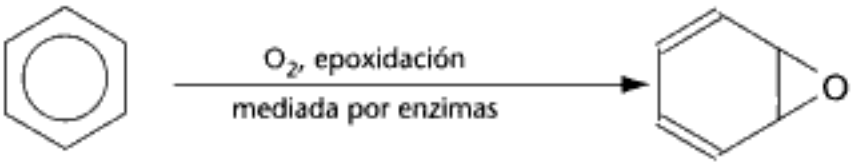
3.10 La biodegradación de la materia orgánica

La biodegradación de la materia orgánica en la hidrosfera y la geosfera (el suelo) es un proceso ambiental crucial. Algunos contaminantes orgánicos son biocidas; por ejemplo, los fungicidas eficaces deben ser de acción antimicrobiana. Por consiguiente, además de matar hongos dañinos, los fungicidas dañan frecuentemente los beneficiosos hongos saprofíticos (hongos que descomponen la materia orgánica muerta) y las bacterias. Los herbicidas, que se diseñan para controlar las plantas y los insecticidas, que se usan para controlar los insectos, generalmente no tienen efecto perjudicial sobre los microorganismos.

La biodegradación de la materia orgánica por microorganismos ocurre mediante varias etapas de reacciones catalizadas microbianamente. Estas reacciones se discutirán individualmente, ilustrándose con ejemplos.

Oxidación

La ***oxidación*** ocurre por la acción de enzimas oxigenasas (ver el Capítulo 11 para una discusión de términos bioquímicos). La conversión catalizada microbianamente de aldrín a dieldrín es un ejemplo de formación de epóxido, que es un paso fundamental en muchos mecanismos de oxidación. La ***epoxidación*** consiste en la adición de un átomo de oxígeno entre dos átomos de C en un sistema insaturado como el que se muestra a continuación:

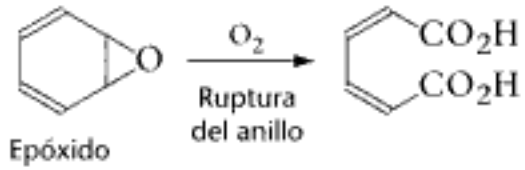


(3.10.1)

La epoxidación es una estrategia particularmente importante de ataque metabólico sobre anillos aromáticos que abundan en muchos compuestos xenobióticos. La epoxidación de un anillo aromático puede estar seguida de

Copyrighted material

la **ruptura del anillo**, un paso importante en la biodegradación de compuestos aromáticos



(3.10.2)

Oxidación microbiana de hidrocarburos

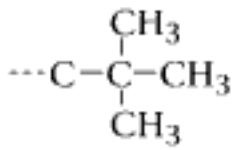
La degradación de hidrocarburos por oxidación microbiana es un proceso ambiental importante porque es la forma primaria por la que se eliminan los desechos del petróleo del agua y del suelo. Las bacterias capaces de degradar hidrocarburos incluyen *Micrococcus, Pseudomonas, Mycobacterium* y *Nocardia*.

El paso inicial más común en la oxidación microbiana de alcanos involucra la conversión de un grupo terminal $-CH_3$ a un grupo $-CO_2H$. Después de la formación de un ácido carboxílico del alcano, la oxidación posterior ocurre normalmente por β-oxidación:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H + 3O_2 \rightarrow CH_3CH_2CO_2H + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (3.10.3)$$

En la β-oxidación está involucrado un complicado ciclo de varias etapas. El residuo al final de cada ciclo es un ácido orgánico con dos átomos menos de carbono que su precursor al inicio del ciclo.

Los hidrocarburos varían significativamente en su biodegradabilidad y los microorganismos muestran una fuerte preferencia por los hidrocarburos de cadena lineal. Una razón importante para esta preferencia es que la ramificación inhibe la β-oxidación en el sitio donde se ramifica la cadena. La presencia de un carbono cuaternario (abajo) inhibe particularmente la degradación del alcano.



La biodegradación del petróleo es esencial para la eliminación de los vertidos provocados accidentalmente o durante su cadena de aprovechamiento (del orden de un millón de toneladas métricas por año). Este petróleo es degradado por bacterias marinas y hongos filamentosos. En algunos casos, la velocidad o rapidez de degradación está limitada por el nitrato y el fosfato

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

disponibles y se ha observado que la degradación microbiana de hidrocarburos de los vertidos de petróleo se refuerza proporcionando nutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio (Xu y Obbard, 2003). La forma física del petróleo crudo determina en mucho su degradabilidad. La degradación en el agua ocurre en la interfase agua-petróleo. Por consiguiente, las capas espesas de petróleo crudo evitan el contacto con las enzimas bacterianas y el O_2.

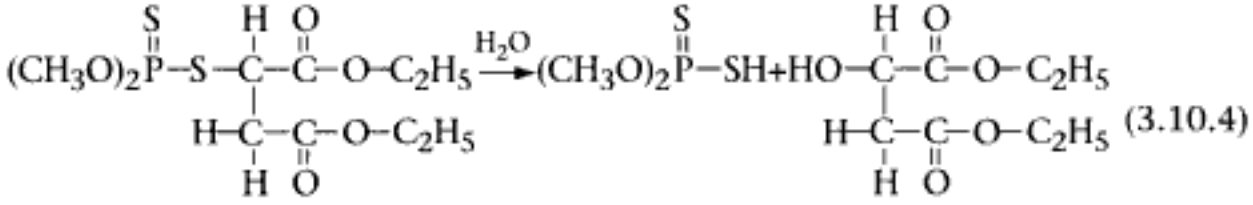
La **hidroxilación** acompaña a menudo a la oxidación microbiana y consiste en el enlace de grupos -OH a cadenas o anillos de hidrocarburos. En la biodegradación de compuestos extraños, a la hidroxilación le sigue a menudo una epoxidación como la mostrada por la siguiente reacción de reordenamiento del epóxido del benceno:



La hidroxilación puede consistir en la adición de más de un grupo hidróxido. Un ejemplo de epoxidación e hidroxilación es la producción metabólica del compuesto carcinogénico 7,8-diol-9,10-epóxido de benzo(a)pireno discutido en el Capítulo 11.

Otros procesos bioquímicos en la biodegradación de compuestos orgánicos

La **hidrólisis**, que involucra la adición de H_2O a una molécula acompañada de su ruptura en dos productos, es un paso importante en la degradación microbiana de muchos compuestos contaminantes, especialmente ésteres de plaguicidas, amidas y ésteres organofosforados. Los tipos de enzimas que provocan hidrólisis son las **enzimas hidrolasas**; las que posibilitan la hidrólisis de ésteres se llaman **esterasas**, mientras que las que hidrolizan las amidas son las **amidasas**. Por lo menos una especie de *Pseudomonas* hidroliza al malatión en una reacción de hidrólisis típica por las que se degradan los plaguicidas de este tipo:



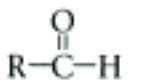
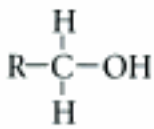
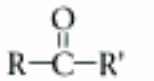
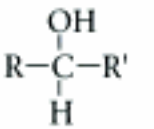
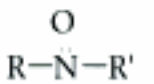
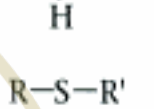
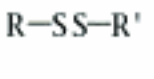
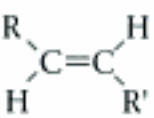
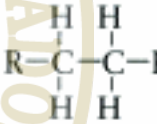
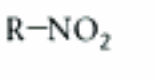
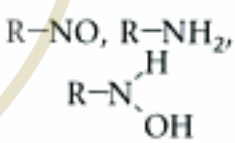
(3.10.4)

Malatión

Copyrighted material

Las **reducciones** se llevan a cabo por medio de **enzimas reductasas**; por ejemplo, la enzima nitrorreductasa cataliza la reducción del grupo nitro. La Tabla 3.2 recoge las clases principales de grupos funcionales reducidos por microorganismos.

Tabla 3.2: Grupos funcionales que sufren reducción microbiana

Reactivo	Proceso	Producto
	Aldehídorreducción	
	Cetorreducción	
	Sulfóxido-reducción	
	Disulfuro-reducción	
	Alquenorreducción	
	Reducción de grupos nitro	

Las reacciones de **deshalogenación** de compuestos organohalogenados involucran el reemplazo mediante bacterias de un átomo de halógeno enlazado covalentemente (F, Cl, Br, I) con -OH. Estas reacciones se discuten con más detalle en la Sección 3.13.

Muchos compuestos orgánicos significativos ambientalmente contienen grupos alquilos, como el grupo metilo ($-CH_3$), enlazados a átomos de O, N y S. Un paso importante en el metabolismo microbiano de muchos de estos compuestos es el de **desalquilación**, que es el reemplazo de grupos alquílicos por H como se muestra en la Figura 3.8. Los ejemplos de estos tipos de reacciones incluyen la O-desalquilación de insecticidas de metoxicloro, N-desalquilación del insecticida carbarilo y S-desalquilación del sulfuro de dimetilo. Los grupos alquílicos eliminados por la desalquilación están usualmente enlazados a átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno; aquellos enlazados al carbono, normalmente, no se eliminan directamente por procesos microbianos.

Copyrighted material

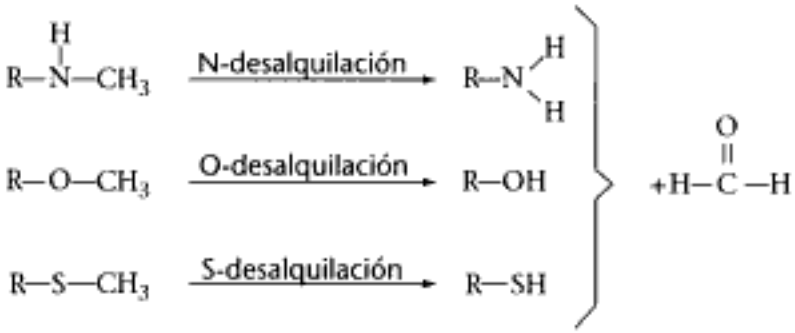


Figura 3.8 Reacciones metabólicas de desalquilación para la eliminación de CH_3 de los átomos de N, O y S en los compuestos orgánicos

3.11 Las transformaciones microbianas del nitrógeno

Algunas de las reacciones químicas más importantes mediadas por microorganismos en ambientes acuáticos y edáficos, son aquellas que involucran a los compuestos de nitrógeno. Ellas se resumen en el **ciclo del nitrógeno** mostrado en la Figura 3.9. Este ciclo describe los procesos dinámicos a través de los que se intercambia el nitrógeno entre la atmósfera, la materia orgá-

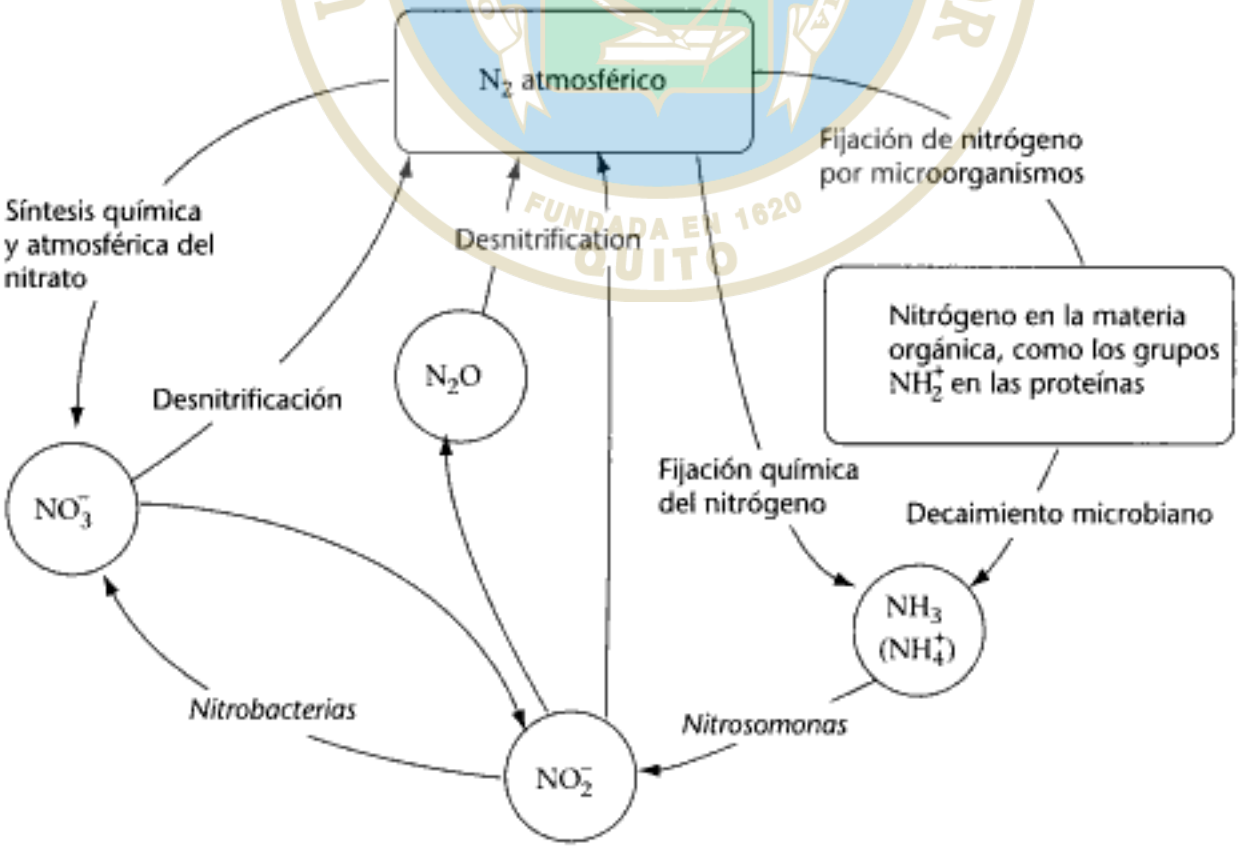


Figura 3.9 Ciclo del nitrógeno

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

nica y los compuestos inorgánicos. Este es uno de los procesos dinámicos vitales de la naturaleza.

Entre las transformaciones bioquímicas en el ciclo del nitrógeno están la fijación, donde el nitrógeno molecular se fija como nitrógeno orgánico; la nitrificación, que es el proceso de oxidación del amoníaco a nitrato; la reducción del nitrato, proceso por el que se reduce el nitrógeno del ión nitrato para formar compuestos que tienen nitrógeno en un estado de oxidación menor y la desnitrificación, correspondiente a la reducción de nitrato y nitrito a N_2, resultando en una entrada neta de nitrógeno gaseoso a la atmósfera. Cada uno de estos importantes procesos químicos será discutido separadamente.

Fijación de nitrógeno

El proceso global microbiano de **fijación del nitrógeno**, que corresponde a la transformación del enlace del nitrógeno atmosférico a una forma químicamente combinada

$$3\{CH_2O\} + 2N_2 + 3H_2O + 4H^+ \rightarrow 3CO_2 + 4NH_4^+ \qquad (3.11.1)$$

es realmente un proceso complicado que es objeto de una amplia investigación (Kuykendall et al., 2000). La fijación biológica de nitrógeno es un proceso bioquímico importante en el medio ambiente y es esencial para el crecimiento de las plantas en ausencia de fertilizantes sintéticos.

Sólo algunas especies de microorganismos acuáticos tienen la capacidad de fijar el nitrógeno atmosférico. Entre las bacterias acuáticas que tienen esta capacidad están las bacterias fotosintéticas, *Azotobacter*, varias especies de *Clostridium* y las cianobacterias. En la mayoría de los sistemas de agua dulce, sin embargo, la fracción de nitrógeno fijada por los organismos en el agua, respecto de la originada por la degradación de materia orgánica, de la escorrentía de fertilizantes y otras fuentes externas, es bastante baja.

La forma mejor conocida y más importante de bacteria fijadora de nitrógeno es la *Rhizobium*, que disfruta de una relación simbiótica (mutuamente ventajosa) con plantas leguminosas como el trébol o la alfalfa. Las bacterias *Rhizobium* se encuentran en los nódulos de las raíces, estructuras especiales unidas a las raíces de las legumbres (ver la Figura 7.5). El desarrollo de los nódulos es el resultado de la "irritación" por las bacterias de los vellos de la raíz de las plantas de las legumbres en vías de desarrollo. Los nódulos están conectados directamente al sistema vascular (circulatorio) de la planta, permitiendo a las bacterias obtener la energía producida fotosintéticamente directamente de la planta. Así, la planta proporciona la energía necesaria para romper los fuertes enlaces triples de la molécula de nitrógeno, convirtiendo el nitrógeno a una forma reducida que es asimilada directamente por la planta. Cuando las legumbres mueren y se deterioran, el ión NH_4^+ se libera

Copyrighted material

y los microorganismos lo convierten a ión nitrato que es asimilable por otras plantas. Algunos de los iones amonio y nitrato liberados pueden llegar a sistemas acuáticos naturales.

Algunas angiospermas que no son leguminosas fijan el nitrógeno a través de la acción de la bacteria *Actinomycetes* contenida en los nódulos de la raíz. Los arbustos y árboles de la categoría de los fijadores de nitrógeno son abundantes en los campos, bosques y pantanos a lo largo del mundo. Su proporción de fijación de nitrógeno es comparable a la de las legumbres.

Las bacterias libres asociadas con algunos pastos son estimuladas por éstos para fijar el nitrógeno. Una de estas bacterias es la *Spirillum lipoferum*. En los ambientes tropicales, la cantidad de nitrógeno reducido fijado por estas bacterias puede alcanzar del orden de 100 kg por hectárea y año.

Debido al coste, como se llama en España y costo como se dice en Hispanoamérica, de la energía requerida para fijar el nitrógeno sintéticamente, se hacen esfuerzos para aumentar la eficacia de los medios naturales de fijación de este elemento. Una variante es usar las metodologías de ADN recombinante para tratar de transferir la capacidad de fijación de nitrógeno de las bacterias directamente a las células de las plantas. Aunque es una posibilidad fascinante, este traslado no se ha logrado todavía de forma práctica. La otra variante usa cultivos de plantas más convencionales y técnicas biológicas en el intento por aumentar el rango y la efectividad de la relación simbiótica que existe entre algunas plantas y las bacterias fijadoras de nitrógeno.

Un tema de preocupación es que los esfuerzos exitosos para aumentar la fijación de nitrógeno pueden perturbar el equilibrio global del mismo. En total, la fijación global anual de nitrógeno es ahora superior en más del 50% que el nivel preindustrial de 150 millones de toneladas métricas estimado para 1850. Esta preocupación sobre la acumulación potencial del exceso de nitrógeno se debe a la contaminación acuática por nitratos y la producción microbiana de N_2O gaseoso. Algunos científicos que estudian la atmósfera temen que el exceso de N_2O gaseoso pueda estar involucrado en la disminución de la capa atmosférica protectora de ozono (ver los Capítulos 8, 9 y 10).

Nitrificación

La **nitrificación**, conversión de N(-3) a N(+5), es un proceso muy común y sumamente importante en el agua y en el suelo. El nitrógeno acuático en equilibrio termodinámico con el aire se encuentra en estado de oxidación +5 como NO_3^-, mientras que en la mayoría de los compuestos biológicos, el nitrógeno está presente como N(-3), tal como $-NH_2$ en los aminoácidos. La constante de equilibrio de la reacción global de nitrificación, escrita para un electrón-mol

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{8}NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{8}NO_3^- + \frac{1}{4}H^+ + \frac{1}{8}H_2O \qquad (3.11.2)$$

Copyrighted material

es $10^{7.59}$, lo cual muestra que la reacción está muy favorecida desde el punto de vista termodinámico.

La nitrificación es especialmente importante en la naturaleza porque el nitrógeno que se absorbe por las plantas está principalmente en forma de nitratos. Cuando se aplican fertilizantes en forma de sales de amonio o amoníaco anhidro, la transformación microbiana a nitrato permite la máxima asimilación del nitrógeno por las plantas.

La conversión por nitrificación del nitrógeno amoniacal a ión nitrato tiene lugar cuando existe una extensa aireación, como en el proceso de tratamiento de aguas residuales usando sistemas de biomasa perfectamente mezclada, como el de lodos activados (ver el Capítulo 5). Como la biomasa residual se separa del agua tratada en el sedimentador, las bacterias en el lodo llevan a cabo la desnitrificación usando este nitrato como fuente de oxígeno (reacción 3.11.8), produciendo N_2. Las burbujas de nitrógeno gaseoso hacen que el lodo se eleve, de manera que éste no se asienta adecuadamente (fenómeno conocido como "lodos hinchados"). Esto puede causar problemas en la calidad del agua tratada al arrastrar el lodo con el efluente.

En la naturaleza, la nitrificación se cataliza por dos grupos de bacterias, *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*. Las bacterias *Nitrosomonas* provocan la transición del amoníaco a nitrito

$$NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow H^+ + NO_2^- + H_2O \qquad (3.11.3)$$

Mientras que la oxidación de nitrito a nitrato es mediada por *Nitrobacter*:

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_3^- \qquad (3.11.4)$$

Estos dos tipos altamente especializados de bacterias son *aerobios obligados*, o sea, que sólo funcionan en presencia de O_2 molecular. Estas bacterias también son *quimiolitotróficas*, lo que significa que pueden utilizar los compuestos inorgánicos oxidables como donantes de electrones en reacciones de oxidación, liberando la energía necesaria para los procesos metabólicos.

Para la conversión óxica de un electrón-mol de nitrógeno amoniacal a ión nitrito a pH 7.00

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{6}NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{6}NO_2^- + \frac{1}{3}H^+ + \frac{1}{6}H_2O \qquad (3.11.5)$$

la variación de energía libre es de –10.8 kcal. La variación de energía libre para la oxidación óxica de un electrón-mol de ión nitrito a ión nitrato

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}NO_2^- \rightarrow \frac{1}{2}NO_3^- \qquad (3.11.6)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

es –9.0 kcal. Ambos pasos del proceso de nitrificación involucran un rendimiento apreciable de energía libre.

Reducción del nitrato

Como término general, la **reducción del nitrato** se refiere a los procesos microbianos por los que el nitrógeno en los compuestos químicos se reduce a estados de oxidación más bajos. En ausencia de oxígeno libre, el nitrato puede ser usado por algunas bacterias como receptor de electrones alternativo. La reducción más completa posible de nitrógeno a ión nitrato involucra la aceptación de 8 electrones por átomo de nitrógeno, con la consecuente conversión de nitrato a amoníaco (del estado de oxidación +5 a –3). El nitrógeno es un componente esencial de las proteínas y cualquier organismo que utilice el nitrógeno del nitrato para la síntesis de proteínas debe primero reducir el nitrógeno al estado de oxidación –3 (forma amoniacal). Sin embargo, la incorporación de nitrógeno en las proteínas generalmente es un uso relativamente menor del nitrato que participa en reacciones mediadas microbianamente y es más propiamente llamado asimilación de nitrato.

El ión nitrato funcionando como un receptor de electrones usualmente produce NO_2^-:

$$\frac{1}{2}NO_3^- + \frac{1}{4}\{CH_2O\} \rightarrow \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{4}H_2O + \frac{1}{4}CO_2 \qquad (3.11.7)$$

La producción de energía libre por electrón-mol es aproximadamente sólo de 2/3 partes de la producida cuando el oxidante es oxígeno; sin embargo, el ión nitrato es un buen receptor de electrones en ausencia de O_2. Uno de los factores que limitan el uso del ión nitrato en esta función es su concentración que es, generalmente, baja en la mayoría de las aguas. Además, el nitrito, NO_2^-, es relativamente tóxico y tiende a inhibir el crecimiento de muchas bacterias después de alcanzar una cierta concentración. El nitrato de sodio se ha usado como tratamiento de "primeros auxilios" en lagunas de tratamiento de aguas residuales que se han vuelto oxígeno-deficientes. Proporciona una fuente de oxígeno de emergencia para restablecer el crecimiento bacteriano normal.

El ión nitrato puede ser un agente oxidante eficaz para varias especies presentes en el agua, las cuales se oxidan por la acción de microorganismos. Por consiguiente, a veces se agregan sales de nitrato como fuente alternativa de oxígeno en el tratamiento biológico de aguas residuales oxidables bioquímicamente.

Copyrighted material

Desnitrificación

Un caso especial importante de reducción del nitrato es la **desnitrificación** en la que el producto de nitrógeno reducido es un gas que contiene nitrógeno, normalmente N_2. A pH 7.00, el cambio de energía libre por electrón-mol de la siguiente reacción

$$\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{5}H^+ \rightarrow \frac{1}{10}N_2 + \frac{1}{4}CO_2 + \frac{7}{20}H_2O \qquad (3.11.8)$$

es –2.84 kcal. La producción de energía libre por mol de nitrato reducido a N_2 (5 electrón-mol) es más baja que para la reducción de la misma cantidad de nitrato a nitrito. Aún más importante es, sin embargo, que la reducción de un ión nitrato a N_2 gaseoso consume 5 electrones, comparado con sólo 2 electrones para la reducción de NO_3^- a NO_2^-.

La desnitrificación es un proceso importante en la naturaleza. Es el mecanismo por el cual el nitrógeno fijado se devuelve a la atmósfera. La desnitrificación también se usa en el tratamiento avanzado del agua para la eliminación del nitrógeno nutriente (ver el Capítulo 5). Dado que el nitrógeno gaseoso es una sustancia volátil no tóxica, que no inhibe la reproducción microbiana y dado que el ión nitrato es un aceptor de electrones muy eficaz, la desnitrificación permite un desarrollo adecuado de las bacterias bajo condiciones anóxicas.

La liberación de nitrógeno a la atmósfera, también puede ocurrir a través de la formación de N_2O y NO por la acción bacteriana sobre nitrato y nitrito catalizada por la acción de varios tipos de bacterias. La producción de N_2O relativa a N_2 se refuerza durante la desnitrificación en suelos por el aumento de las concentraciones de NO_3^-, NO_2^- y O_2.

3.12 Las transformaciones microbianas del fósforo y el azufre

Compuestos de fósforo

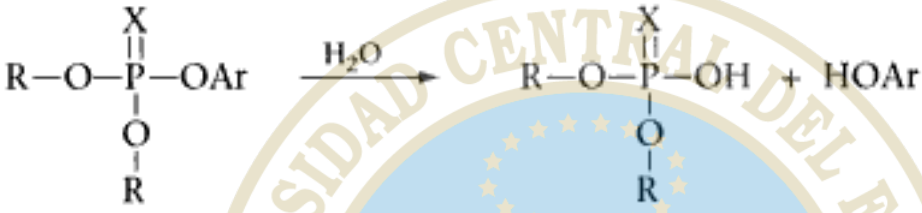
La biodegradación de los compuestos de fósforo es importante en el medio ambiente por dos razones. La primera de éstas es que proporciona una fuente de ortofosfato nutriente para las algas (los aniones $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}) a partir de la hidrólisis de los polifosfatos (fosfatos poliméricos que contienen más de 1 átomo de P por anión). En segundo lugar, la biodegradación desactiva los compuestos tóxicos de fósforo orgánico, como los insecticidas organofosforados.

Los compuestos organofosforados de mayor preocupación ambiental normalmente son los ***fosforotionatos*** que contienen azufre y los ésteres

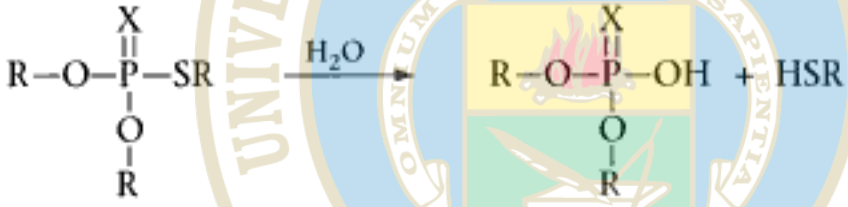
Copyrighted material

insecticidas de **fosforoditioatos**. Estos últimos se discuten en más detalle en el Capítulo 4, Sección 4.11 y en la Figura 4.8 se muestran las fórmulas estructurales de varios ejemplos representativos. La biodegradación de estos compuestos es un proceso químico ambiental importante. Afortunadamente, a diferencia de los insecticidas organohalogenados, que han sido desplazados hasta que se generalice el uso de compuestos menos tóxicos, los organofosforados sufren rápidamente biodegradación y no se bioacumulan.

La hidrólisis es un paso importante en la biodegradación del fosforotionato, fosforoditioato e insecticidas de ésteres de fosfato, que conduce a la desintoxicación y pérdida de la actividad del insecticida. La hidrólisis de estos insecticidas se muestra por las siguientes reacciones generales, donde R es un grupo alquílico, Ar es un grupo sustituyente aromático y X es S u O:



(3.12.1)



(3.12.2)

Compuestos del azufre

Los compuestos del azufre son muy comunes en el agua. El ión sulfato, SO_4^{2-}, se encuentra a concentraciones variables prácticamente en todas las aguas naturales. Los compuestos orgánicos de azufre, tanto aquéllos de origen natural como los de especies contaminantes, son muy comunes en los sistemas acuáticos naturales y la degradación de estos compuestos es un proceso microbiano importante. A veces, los productos de degradación, como el H_2S, compuesto tóxico y maloliente, causan problemas serios en la calidad del agua.

El azufre en el material vivo está principalmente presente en su estado más reducido, por ejemplo, como el grupo bisulfuro o hidrogenosulfuro, -SH. Cuando las bacterias descomponen los compuestos de azufre orgánico, el primer producto de azufre generalmente es la forma reducida, H_2S. Algunas bacterias producen y almacenan el azufre elemental de los compuestos de azufre. En presencia de oxígeno, algunas bacterias convierten las formas reducidas de azufre a la forma oxidada del ión SO_4^{2-}.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Oxidación del H_2S y reducción del sulfato por las bacterias

Aunque a menudo los compuestos orgánicos de azufre son la fuente de H_2S en el agua, no se requieren como fuente de azufre para la formación de H_2S. Las bacterias *Desulfovibrio* pueden reducir el ión sulfato a H_2S, utilizando el anión sulfato como aceptor de electrones en la oxidación de la materia orgánica. La reacción global para la oxidación mediada microbianamente de la biomasa con el sulfato es

$$SO_4^{2-} + 2\{CH_2O\} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (3.12.3)$$

y requiere otras bacterias además de *Desulfovibrio* para oxidar la materia orgánica completamente a CO_2. Debido a la alta concentración de ión sulfato en el agua de mar, la formación mediante bacterias de H_2S causa problemas de contaminación en algunas áreas costeras y es una fuente importante de azufre atmosférico. En aguas donde ocurre la formación de sulfuro, el sedimento es a menudo de color negro, debido a la formación de FeS.

La reducción bacteriana del azufre en los depósitos de sulfato de calcio produce azufre elemental, que permanece esparcido en los poros de la calcita y que es el producto de la siguiente reacción:

$$2CaSO_4 + 3\{CH_2O\} \xrightarrow{\text{bacterias}} 2CaCO_3 + 2S + CO_2 + 3H_2O \qquad (3.12.4)$$

No obstante, nunca se encuentra la cantidad estequiométrica de azufre libre en estos depósitos, debido a la formación de H_2S volátil que escapa.

Algunas bacterias como las bacterias púrpuras y verdes del azufre pueden oxidar el átomo de azufre en el sulfuro de hidrógeno a estados de oxidación más altos. Las bacterias óxicas incoloras del azufre pueden usar el oxígeno molecular para oxidar el H_2S

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O \qquad (3.12.5)$$

el azufre elemental

$$2S + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 4H^+ + 2SO_4^{2-} \qquad (3.12.6)$$

o el ión tiosulfato:

$$S_2O_3^{2-} + H_2O + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + 2SO_4^{2-} \qquad (3.12.7)$$

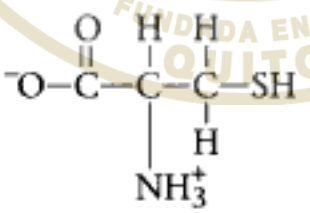
La oxidación de azufre en un estado de oxidación más bajo a ión sulfato produce ácido sulfúrico, un ácido fuerte. Una de las bacterias incoloras de azufre, la *Thiobacillus thiooxidans* tolera soluciones ácidas de concentración 1 normal, que es una notable tolerancia ácida. Cuando se agrega azufre ele-

Copyrighted material

mental a los suelos excesivamente alcalinos, la acidez aumenta debido a una reacción mediada por microorganismos (3.12.6) que produce ácido sulfúrico. El azufre elemental puede, de esta manera, depositarse en forma de gránulos en las células de las bacterias púrpuras e incoloras del azufre. Estos procesos son fuentes importantes de depósitos de azufre elemental.

Degradación mediada por los microorganismos de los compuestos orgánicos de azufre

El azufre está presente en muchos tipos de compuestos biológicos. Como consecuencia, los compuestos de azufre orgánico, de origen natural y contaminantes, son muy comunes en el agua. La degradación de estos compuestos es un proceso microbiano importante que tiene un fuerte efecto en la calidad del agua. Entre los grupos funcionales comunes que contienen azufre y se encuentran en los compuestos orgánicos acuáticos están el hidrogenosulfuro (-SH), disulfuro (-SS-), sulfuro (-S-), sulfóxido $(-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-)$, ácido sulfónico ($-SO_2OH$), tiocetona $(-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-)$ y tiazol (un grupo heterocíclico que contiene azufre). Las proteínas contienen algunos aminoácidos con grupos funcionales de azufre —cisteína, cistina y metionina— cuya degradación es importante en las aguas naturales. Los aminoácidos se degradan rápidamente por bacterias y los hongos.



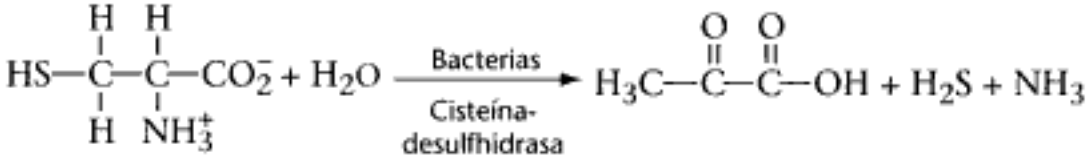
Cisteína

La biodegradación de los aminoácidos que contienen azufre puede producir compuestos orgánicos volátiles de azufre, como el metanotiol, CH_3SH y el dimetil disulfuro, CH_3-S-S-CH_3. Estos compuestos tienen olores fuertes y desagradables. Su formación, conjuntamente con el H_2S, explica en gran parte, el olor asociado con la biodegradación de los compuestos orgánicos que contienen azufre.

El sulfuro de hidrógeno se forma de una gran variedad de compuestos orgánicos a través de la acción de diferentes tipos de microorganismos. Una reacción de ruptura típica del azufre que produce H_2S, es la conversión de

Copyrighted material

cisteína a ácido pirúvico a través de la acción de la enzima cisteína-desulfhidrasa en las bacterias:



(3.12.8)

Debido a las numerosas formas en las que puede existir el azufre orgánico, su biodegradación se asocia a una variedad de productos y caminos de reacción bioquímicos.

3.13 Las transformaciones microbianas de los halógenos y los compuestos organohalogenados

Las reacciones de **deshalogenación** que involucran el reemplazo de un átomo de halógeno, por ejemplo



(3.13.1)

representan el camino principal de la biodegradación de hidrocarburos organohalogenados. En algunos casos, estos compuestos sirven como únicas fuentes de carbono y energía, así como pueden ser el único aceptor de electrones para las bacterias anóxicas. Los microorganismos no necesitan utilizar un compuesto organohalogenado en particular como única fuente de carbono para provocar su degradación. Esto se debe al fenómeno de **cometabolismo** que es el resultado de la falta de especificidad en los procesos de degradación microbianos. Así, puede ocurrir la degradación bacteriana de pequeñas cantidades de un compuesto organohalogenado, mientras el microorganismo involucrado está metabolizando cantidades mucho más grandes de otra sustancia.

Algunas bacterias anóxicas pueden desclorar reductivamente a compuestos clorados alifáticos y aromáticos usando compuestos altamente clorados como aceptores de electrones. Este proceso se ilustra por la reacción

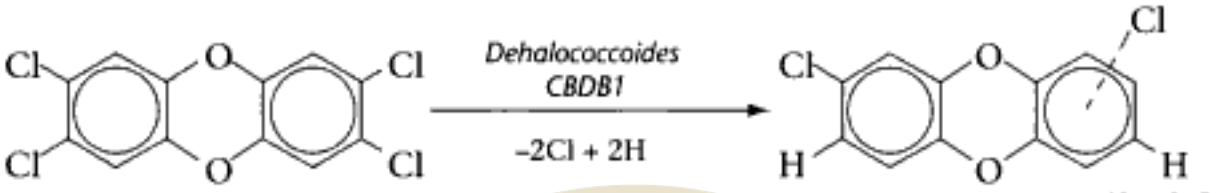
$$\{CH_2O\} + H_2O + 2\text{Cl-R} \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2Cl^- + 2\text{H-R} \qquad (3.13.2)$$

donde Cl-R representa un sitio de sustitución de cloro en una molécula clorada de hidrocarburo y H-R representa un sitio de sustitución de hidrógeno.

Copyrighted material

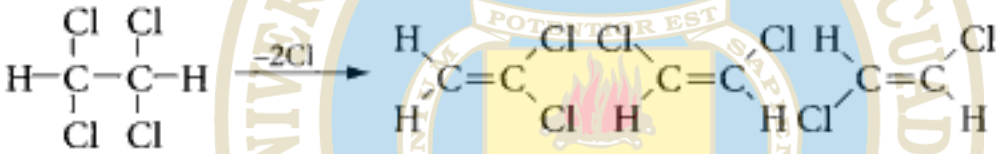
www.elsolucionario.org

El resultado neto de este proceso se llama deshalorespiración y es el reemplazo de Cl por H en los hidrocarburos clorados. En la prueba fundamental de la capacidad de las bacterias para degradar especies organocloradas refractarias, un cultivo puro de una cepa de la especie bacteriana *Dehalococcoides* (designada por CBDB1) se encontró que eliminaba todos los átomos de cloro menos uno en cada anillo policlorado de dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (Bunge et al., 2003):



(3.13.3)

La eliminación de dos átomos de cloro del 1,1,2,2-tetracloroetano por medio de la biodegradación anóxica de este compuesto puede producir uno de los tres isómeros posibles del dicloroetileno.



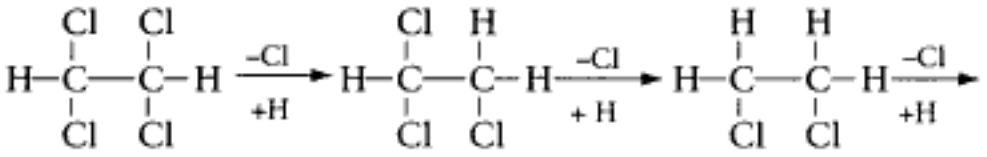
(3.13.4)

Las reacciones sucesivas de hidrogenólisis pueden producir cloruro de vinilo y eteno (etileno).

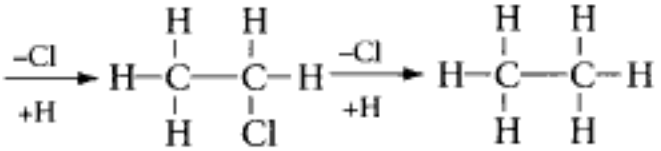


Cloruro de vinilo Eteno

Las reacciones sucesivas de hidrogenólisis del 1,1,2,2-tetracloroetano pueden producir derivados del etano con 3, 2, 1 y 0 átomos de cloro.

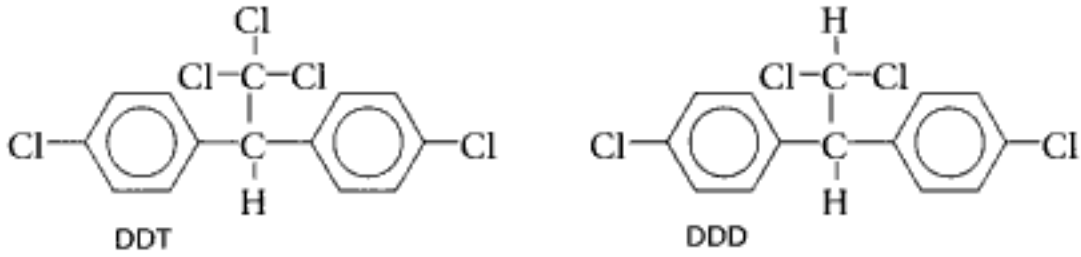


(3.13.5)

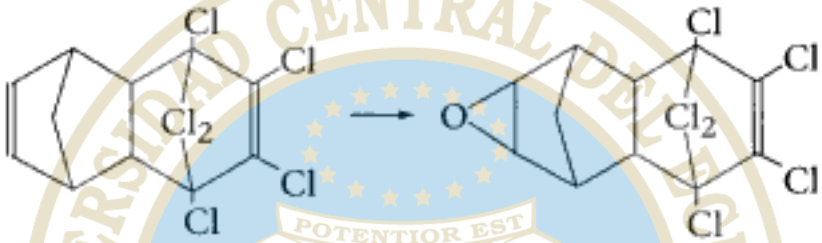


Copyrighted material

La bioconversión del DDT para reemplazar Cl con H produce el DDD:



Este último compuesto es más tóxico para algunos insectos que el DDT e incluso se ha fabricado como plaguicida o pesticida. La misma situación se aplica a la conversión microbiana de aldrín a dieldrín:



(3.13.6)

3.14 Las transformaciones microbianas de los metales y metaloides

Algunas bacterias, como *Ferrobacillus*, *Gallionella* y algunas formas de *Sphaerotilus*, utilizan compuestos de hierro para obtener energía para sus necesidades metabólicas. Estas bacterias catalizan la oxidación del hierro(II) a hierro(III) por oxígeno molecular:

$$4Fe(II) + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Fe(III) + 2H_2O \qquad (3.14.1)$$

Dado que la fuente de carbono para algunas de estas bacterias es el CO_2 y que obtienen su energía de la oxidación de la materia inorgánica, estas bacterias pueden desarrollarse en ambientes donde esté ausente la materia orgánica.

La oxidación de hierro(II) catalizada por microorganismos no es un medio particularmente eficaz de obtener energía para los procesos metabólicos. Para la reacción

$$FeCO_3(s) + \frac{1}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + CO_2 \qquad (3.14.2)$$

Copyrighted material

la variación de energía libre es aproximadamente 10 kcal/electrón-mol. Aproximadamente 220 g de hierro(II) deben oxidarse para producir 1.0 g de carbono celular. En este cálculo se supone que el CO_2 es una fuente de carbono y se ha tenido en cuenta una eficacia biológica del 5%. La producción de sólo 1.0 g de carbono celular produciría aproximadamente 430 g de $Fe(OH)_3$ sólido. De aquí que se forman grandes depósitos de óxido hidratado de hierro(III) en áreas donde proliferan bacterias que oxidan al hierro.

Algunas de las bacterias del hierro, principalmente *Gallionella*, secretan grandes cantidades de óxido de hierro(III) hidratado en estructuras ramificadas muy intrincadas. La célula bacteriana crece al final de un "tallo" torcido de óxido férrico. Las células individuales de *Gallionella*, fotografiadas a través de un microscopio electrónico, han mostrado que esos "tallos" consisten en varias hebras de óxido de hierro secretadas de un lado de la célula (Figura 3.10).

A valores de pH casi neutro, las bacterias que obtienen energía mediante la oxidación del hierro(II) expuesto al aire, deben competir con la oxidación química directa del hierro(II) por el O_2. Este último proceso es relativamente rápido a pH 7. Como consecuencia, estas bacterias tienden a formar una capa estrecha en la región entre la fuente del oxígeno y la fuente de hierro(II). Por consiguiente, a veces, a las bacterias férricas se les llama *organismos gradientes* y proliferan a valores intermedios de pE.

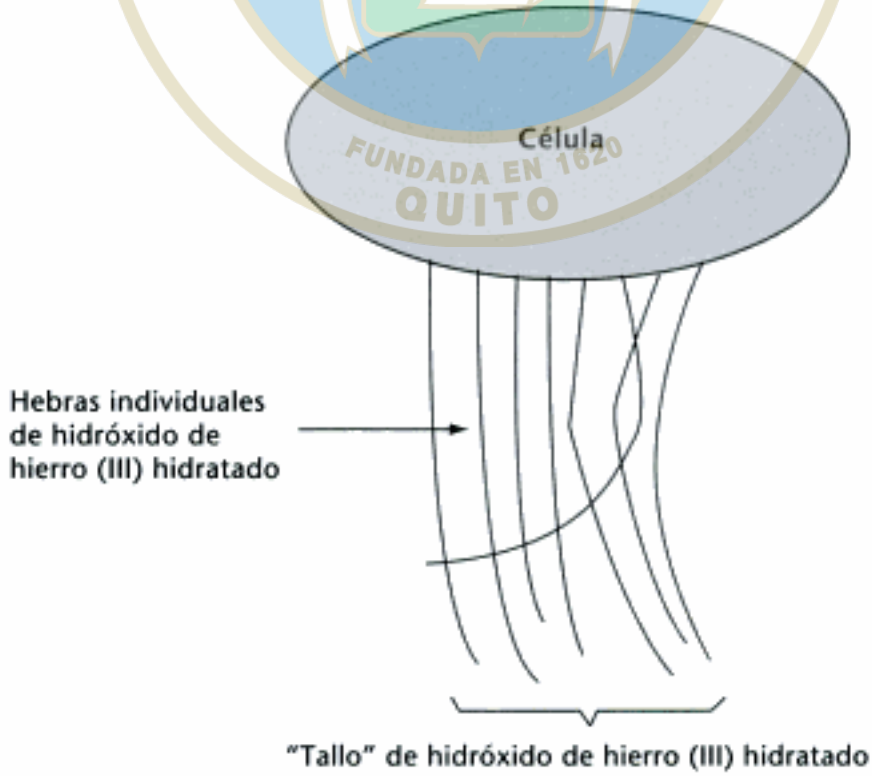


Figura 3.10 Boceto de una célula de *Gallionella* que muestra la secreción del óxido de hierro(III)

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Las bacterias están fuertemente involucradas en el ciclo oceánico del manganeso. Los nódulos de manganeso, una fuente potencialmente importante de este metal, cobre, níquel y cobalto que existe en los sedimentos del océano, son producidos por diferentes especies de bacterias que intervienen enzimáticamente en la oxidación y la reducción de manganeso.

Agua ácida o drenaje ácido de las minas

Una consecuencia de la acción bacteriana en los compuestos metálicos es el drenaje ácido de las minas, uno de los problemas más comunes y perjudiciales para el ambiente acuático. Muchas aguas que fluyen de las minas de carbón y otras menas y de las acumulaciones de desechos producidos en el procesado o procesamiento y lavado del carbón o de los procesos de flotación, que en México se conocen como "jales" (del náhuatl *xalli*, arena fina) y en otros países como "colas", son prácticamente estériles debido a su alta acidez.

El agua ácida de las minas resulta de la presencia de ácido sulfúrico producido por la oxidación de la pirita, FeS_2. Los microorganismos están estrechamente relacionados en el proceso global que consiste en varias reacciones e involucra varias especies microbianas que pueden existir bajo condiciones ácidas (Johnson, 2003). La primera de estas reacciones es la oxidación de la pirita:

$$2FeS_2(s) + 2H_2O + 7O_2 \rightarrow 4H^+ + 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} \qquad (3.14.3)$$

El siguiente paso es la oxidación del ión hierro(II) al ión hierro(III),

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (3.14.4)$$

que es un proceso muy lento a valores bajos de pH como los encontrados en las aguas ácidas de las minas. Por debajo de pH 3.5, la oxidación del hierro es catalizada por la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*, mientras que en el rango de pH de 3.5-4.5 puede ser catalizada por una variedad de *Metallogenium*, una bacteria filamentosa del hierro. Otras bacterias que pueden estar involucradas en la formación del agua ácida de las minas son las *Thiobacillus thiooxidans* y las *Ferrobacillus ferrooxidans*. El ión Fe^{3+} disuelve posteriormente la pirita

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2+} + 16H^+ \qquad (3.14.5)$$

que conjuntamente con la Reacción 3.14.4 constituye el ciclo de la disolución de la pirita. El ión $Fe(H_2O)_6^{3+}$ es un ión ácido y a valores de pH superiores a 3, precipita como óxido hidratado de hierro(III):

$$Fe^{3+} + 3H_2O \text{ T } Fe(OH)_3(s) \rightarrow 3H^+ \qquad (3.14.6)$$

Copyrighted material

Los lechos de arroyos afectados por el desagüe ácido de las minas a menudo se cubren con un desagradable depósito amarillo, amorfo, semigelatinoso de $Fe(OH)_3$. El componente más perjudicial del agua ácida de las minas es, sin embargo, el ácido sulfúrico, que es directamente tóxico, además de tener otros efectos indeseables.

La calcita, $CaCO_3$, se usa normalmente para tratar el agua ácida de las minas, gracias a la siguiente reacción:

$$CaCO_3(s) + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O + CO_2(g) \qquad (3.14.7)$$

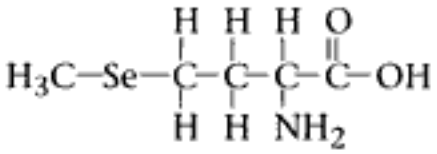
Desafortunadamente, dado que está presente el hierro (III), precipita $Fe(OH)_3$ a medida que aumenta el pH. El óxido hidratado de hierro (III) producido, cubre las partículas de la roca de carbonato con una capa relativamente impermeable. Este efecto de coraza impide la neutralización subsiguiente del ácido.

Transiciones microbianas del selenio

Situado directamente debajo del azufre en la tabla periódica, también el selenio está sujeto a la oxidación y reducción bacteriana. Estas transiciones son importantes porque el selenio es un elemento crucial en la nutrición, particularmente del ganado. Se conocen enfermedades relacionadas con exceso o deficiencia de selenio en, por lo menos, la mitad de los Estados Unidos de América y en otros 20 países, incluso en los principales países productores de ganado. El ganado en Nueva Zelanda, en particular, padece deficiencia de selenio.

Los microorganismos están estrechamente relacionados con el ciclo del selenio y la reducción microbiana de formas oxidadas de selenio se conoce desde hace algún tiempo. Los procesos reductores bajo condiciones anóxicas pueden reducir los iones SeO_3^{2-} y SeO_4^{2-} a selenio elemental que puede acumularse como un sumidero de selenio en sedimentos anóxicos. Algunas bacterias como las cepas seleccionadas de *Thiobacillus* y *Leptothrix* pueden oxidar el selenio elemental a selenito, SeO_3^{2-}, removilizando así este elemento de los depósitos de Se(0) (Dowdle y Oremland, 1998).

La principal especie volátil de selenio emitida a la atmósfera por procesos microbianos en el agua y el suelo es el dimetil selenuro, $(CH_3)_2Se$. La fuente simple mayor de azufre natural descargado a la atmósfera es el compuesto análogo dimetil sulfuro biogénico, $(CH_3)_2S$, de fuentes marinas (ver la Sección 11.4). El principal compuesto de selenio biológico, que es el precursor de la formación del dimetil selenuro es la selenometionina:



Selenometionina

Copyrighted material

Corrosión microbiana

La corrosión que involucra el deterioro del hierro, así como también de otros metales es un fenómeno de oxidación/reducción, que ha sido discutido en la Sección 4.12. Gran parte de la corrosión es de naturaleza bacteriana (Licina, 1996; Little et al, 1998). Las bacterias involucradas con la corrosión ajustan sus propias celdas electroquímicas en las que una porción de la superficie del metal que se corroe forma el ánodo de la celda y se oxida. Las estructuras llamadas **tubérculos** son formas en que las bacterias "pican" y corroen metales, como se muestra en la Figura 3.11.

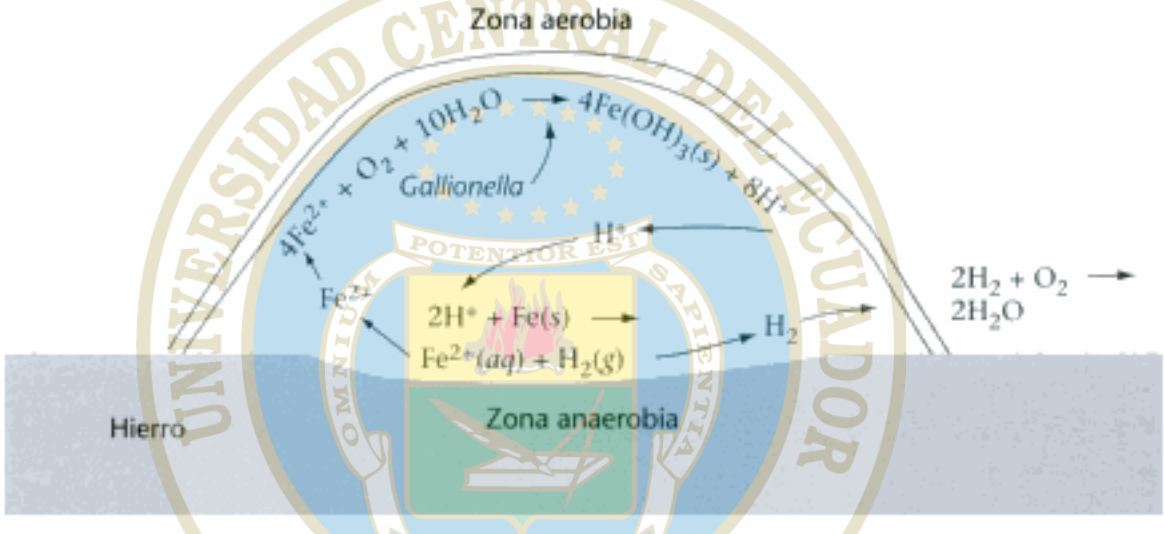


Figura 3.11 Tubérculo en el que ocurre la corrosión bacteriana del hierro a través de la acción de *Gallionella*

Literatura citada

Alexopoulos, C. J., Mims, C. W., Blackwell, Meredith. 1995. *Introductory Mycology.* 4a ed., John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Borman, Stu. 2003. "Enzyme Zaps Peroxide". *Chemical and Engineering News* (May 26), 8.

Bunge, Michael, Adrian, Lorenz, Kraus, Angelika, Opel, Matthias, Lorenz, Wilhelm G., Andreesen, Jan R., Görisch, Helmut, Lechner, Ute. 2003. "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Dioxins by an Anaerobic Bacterium. *Nature*, **421**, 357-360.

Dowdle, Phillip R., Oremland, Ronald S. 1998. "Microbial Oxidation of Elemental Selenium in Soil Cultures and Bacterial Cultures". *Environmental Science and Technology*, **32**, 3749-3755.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Gerardi, Michael H. 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley, Nueva York, EEUUA.

Hernández-Cano, Graciela. 2004. Seguimiento de la producción de biogás en un relleno sanitario clausurado. Tesis profesional. UNAM, Facultad de Química, México D.F., México.

Johnson, D. Barrie. 2003. "Chemical and Microbiological Characteristics of Mineral Spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines". *Water, Air, and Soil Pollution*, **3**, 47-66.

Kaiser, Jocelyn. 2002. "Microbiology: the Science of *Pfiesteria*: Elusive, Subtle, and Toxic". *Science*, **298**, 346-349.

Kuykendall, L. David, Hashem, Fawzy, Dadson, Robert B., Elkan, Gerald H. 2000. "Nitrogen Fixation". En *Encyclopedia of Microbiology*. Lederberg, Joshua, Ed., Academic Press, pp. 392-406, San Diego, CA, EEUUA.

Lee, Robert Edward. 1999. *Phycology*. 3a ed. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.

Licina, G. J. 1996. "Detection and Control of Microbiologically Influenced Corrosion". *Official Proceedings of the 57th International Water Conference*, pp. 632-641.

Little, Brenda J., Ray, Richard I., Wagner, Patricia A. 1998. "Tame Microbiologically Influenced Corrosion". *Chem. Eng. Prog.*, **94**(9), 51-60.

Morel, F. M. M., Price, N. M. 2003. "The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans". *Science*, **300**, 944-947.

Rashash, Diana M. C., Hoehn, Robert C., Dietrich, Andrea M., Grizzard, Thomas J. 1997. *Identification and Control of Odorous Algal Metabolites*. American Water Works Association, Denver, CO, EEUUA.

Schäfer, Anke, Harms, Hauke, Zehnder, Alexander J. B. 1998. "Bacterial Accumulation at the Air-Water Interface". *Environmental Science and Technology*, **32**, 3704-3712.

Van den Hoek, C., Mann, D. G., Jahns, Hans Martin. 1995. *Algae: An Introduction to Phycology*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.

Wilson, Elizabeth K. 2003. "Plumbing The Ocean Depths For Drugs". *Chemical and Engineering News* (January 20), 37-38.

Xu, Ran, Obbard, Jeffrey P. 2003. "Effect of Nutrient Amendments on Indigenous Hydrocarbon Biodegradation in Oil-Contaminated Beach Sediments". *Journal of Environmental Quality*, **32**, 1234-1243.

Referencias complementarias

Bitton, Gabriel. 1999. *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss, Nueva York, EEUUA.

Bitton, Gabriel. 2002. *Encyclopedia of Environmental Microbiology*. Wiley, Nueva York, EEUUA.

Chapelle, Francis H. 2001. Ground-Water Microbiology and Geochemistry. 2a ed., Wiley, Nueva York, EEUUA.

Crawford, Ronald L, Hurst, Christon J. Eds. 2002. *Manual of Environmental Microbiology*. ASM Press, Washington, D.C., EEUUA.

Copyrighted material

Csuros, Maria, Csuros, Csaba. 1999. *Microbiological Examination of Water and Wastewater*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Cullimore, D. Roy. 1991. *Practical Manual for Groundwater Microbiology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Deacon, J. W. 1997. *Introduction to Modern Mycology*. Blackwell Science Inc., Cambridge, MA, EEUUA.

Fenchel, Tom, King, Gary, Blackburn, T. H. 1998. *Bacterial Biogeochemistry*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Geldreich, Edwin E. 1996. *Microbial Quality of Water Supply in Distribution*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Graham, Linda E. 2000. *Algae*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Howard, Alan D., Ed. 1999. *Algal Modelling: Processes and Management*. Kluwer Academic Publishing, Hingham, MA, EEUUA.

Lee, Robert Edward. 1999. *Phycology*. 3a ed., Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Madigan, Michael T., Martinko, John M., Parker, Jack. 1999. *Brock Biology of Microorganisms*. 9a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Maier, Raina M., Pepper, Ian L., Gerba, Charles P. 2000. *Environmental Microbiology*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Mara, Duncan, Ed. 2003. *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

McKinney, R. E. 1962. *Microbiology for Sanitary Engineers*. McGraw-Hill Book Company, Nueva York, EEUUA.

Mitchell, R. 1970. *Water Pollution Microbiology*. Vol. 1, Wiley-Interscience, Nueva York, EEUUA.

Mitchell, R. 1978. *Water Pollution Microbiology*. Vol. 2, Wiley-Interscience, Nueva York, EEUUA.

Mohandas, A., Bright Singh, I.S. Eds. 2002. *Frontiers in Applied Environmental Microbiology*. A.P.H. Publishing Corporation, New Delhi, India.

Nester, Eugene W. 2004. *Microbiology: A Human Perspective*. 4a ed., McGraw-Hill, Boston, MA, EEUUA.

Postgate, John. 1999. *Microbes and Man*. 4a ed., Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Spellman, Frank R. 1997. *Microbiology for Water/Wastewater Operators*. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, EEUUA.

Stevenson, R. Jan, Bothwell, Max L., Lowe, Rex L. 1996. *Algal Ecology: Freshwater Benthic Ecosystems*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Sutton, Brian, Ed. 1996. *A Century of Mycology*. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Sze, Philip. 1998. *A Biology of the Algae*. 3a ed., McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

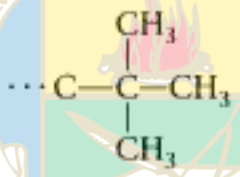
Talaro, Kathleen Park, Talaro, Arthur. 1999. *Foundations in Microbiology: Basic Principles*. 3a ed., WCB/McGraw-Hill, Boston, EEUUA.

Varnam, A. H., Evans, Malcolm G. 2000. *Environmental Microbiology*. Manson, Londres, Reino Unido.

Copyrighted material

Preguntas y problemas

1. A medida que el $CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$ se biodegrada en varias etapas a dióxido de carbono y agua, se observan varias especies químicas ¿Qué especie química estable se forma como producto de la primera etapa de este proceso de degradación?
2. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera con respecto a la producción de metano en el agua?: (a) Ocurre en presencia de oxígeno, (b) Consume oxígeno, (c) Elimina la demanda bioquímica de oxígeno del agua, (d) Se realiza por bacterias óxicas, (e) Produce más energía por electrón-mol que la respiración óxica.
3. A tiempo cero, el conteo celular de una especie bacteriana que media la respiración óxica de aguas residuales fue 1×10^6 células por litro. A los 30 minutos, 2×10^6; a los 60 minutos, 4 x 10^6; a los 90 minutos, 7×10^6, a 120 minutos, 10×10^6; y a 150 minutos, 13×10^6. A partir de estos datos ¿Cuál de las siguientes conclusiones lógicas extraería? (a) El cultivo estaba entrando en la fase logarítmica al final del periodo de 150 minutos, (b) El cultivo estuvo en la fase exponencial (logarítmica) a lo largo del periodo de 150 minutos, (c) El cultivo estaba dejando la fase exponencial (logarítmica) al final del periodo de 150 minutos, (d) El cultivo estaba en la fase de retardo a lo largo del periodo de 150 minutos, (e) El cultivo estaba en la fase de muerte a lo largo del periodo de 150 minutos.
4. ¿Qué puede decirse sobre la biodegradabilidad de un hidrocarburo que contiene la estructura siguiente?



5. Suponga que la biodegradación anóxica de materia orgánica, $\{CH_2O\}$ en el agua produce 15.0 L de CH_4 (a temperatura y presión normales) ¿Cuántos gramos de oxígeno se consumirían por la respiración óxica de la misma cantidad de $\{CH_2O\}$? (Tener en cuenta la importancia de 22.4 L en las reacciones químicas de los gases).
6. ¿Qué peso de $FeCO_3(s)$, usando la reacción (A) + (4) en la Tabla 3.1, produce el mismo rendimiento de energía libre que 1.00 g de materia orgánica, usando la reacción (A) + (1), cuando se oxida por oxígeno a pH 7.00?
7. ¿Cuántas bacterias se producirán después de 10 horas por una célula bacteriana, suponiendo desarrollo o "crecimiento" exponencial con un tiempo de generación de 20 minutos?
8. La reacción, $4FeS(s) + 9O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 4SO_4^{2-} + 8H^+$ (A) Ilustra la reducción del sulfato, (B) Es un medio para la obtención de energía de las bacterias autotróficas *Gallionella*, (C) Ilustra la acción de las bacterias heterotróficas, (D) No es mediada por bacterias, (E) Está escrita para 1 electrón-mol.
9. Cuando un medio nutriente bacteriano se inocula con bacterias que se han desarrollado en un medio notablemente diferente, la fase de retardo (Fig. 3.3) a menudo es bastante larga, aún cuando las bacterias se reproduzcan bien en el nuevo medio. ¿Puede explicar esta conducta?
10. La mayoría de las plantas asimila el nitrógeno como ión nitrato. Sin embargo, el amoníaco (NH_3) es un fertilizante popular y económico ¿Qué papel esencial juegan las bacterias cuando el amoníaco se usa como fertilizante? ¿Piensa que podría

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

ocurrir algún problema cuando se usa el amoníaco en un suelo anegado carente de oxígeno?

11. ¿Por qué la velocidad de desarrollo o "crecimiento" de las bacterias en función de la temperatura (Fig. 3.6) no es una curva simétrica?
12. Discuta las analogías entre las bacterias y un catalizador químico finamente dividido.
13. ¿Esperaría usted que las bacterias autotróficas sean fisiológica y bioquímicamente más complejas que las bacterias heterotróficas? ¿Por qué?
14. Un agua residual que contiene 8 mg/L de O_2 (peso atómico O = 16), 1.00×10^{-3}(M de NO_3^-), y 1.00×10^{-2} M de materia orgánica soluble, $\{CH_2O\}$, se guarda aislada de la atmósfera en un recipiente sembrado abundantemente con una variedad de bacterias. Suponga que la desnitrificación es uno de los procesos que ocurrirán durante el almacenamiento. Después de que las bacterias hayan realizado su trabajo ¿Cuál de las afirmaciones siguientes será verdadera? (a) No permanecerá nada de {CH2O}, (b) Permanecerá algo de O_2, (c) Permanecerá algo de NO_3^-, (d) La desnitrificación habrá consumido más materia orgánica que la respiración óxica, (e) la composición del agua permanecerá inalterada.
15. De las cuatro clases de microorganismos —las algas, los hongos, las bacterias, y los virus— ¿Cuál tiene la menor influencia en la química del agua?
16. La Figura 3.2 muestra los rasgos estructurales principales de una célula bacteriana. Si se consideran los procesos de tratamiento de agua de filtración e intercambio iónico ¿Cuál de estos rasgos piensa que podría causar más problemas a estos dos procesos, para los cuales es crítico mantener una superficie limpia y sin incrustaciones?
17. Se encontró que una bacteria capaz de degradar al herbicida 2,4-D tiene su velocidad o rapidez de desarrollo o "crecimiento" máximo a 32°C. Su velocidad a 12°C fue sólo el 10% del valor máximo ¿Piensa usted que hay otra temperatura a la que esa velocidad también sea el 10% del valor máximo? Si usted cree que ése es el caso de las temperaturas siguientes, escoja aquella a la cual es más plausible que las bacterias tengan también una velocidad de 10% del valor máximo: 52°C, 37°C, 8°C, 20°C.
18. El día después de que una fuerte lluvia lavó gran parte de los residuos de un establo con ganado en el estanque de una granja, se obtuvieron las siguientes cuentas de bacterias:

Tiempo	Miles de células viables por mL
6:00 a.m.	0.10
7:00 a.m.	0.11
8:00 a.m.	0.13
9:00 a.m.	0.16
10:00 a.m.	0.20
11:00 a.m.	0.40
12:00 m.	0.80
1:00 p.m.	1.60
2:00 p.m.	3.20

¿A qué porción de la curva de crecimiento bacteriana, Figura 3.3, corresponde este intervalo de tiempo?

Copyrighted material

19. Cite las reacciones microbianas que son responsables de: (a) La eliminación de un nutriente de algas en el efluente secundario de aguas residuales usando metanol como fuente de carbono, (b) Un proceso responsable de la generación de un contaminante maloliente cuando las bacterias se desarrollan en ausencia de oxígeno, (c) Un proceso que convierte una forma común de fertilizante comercial a una forma que la mayor parte de las plantas de cosecha pueden absorber, (d) Un proceso responsable de la eliminación de materia orgánica de las aguas residuales en el tanque de aeración de una planta de tratamiento de aguas residuales por el proceso de lodos activados, (e) Un proceso característico que ocurre en el digestor o reactor anóxico de una planta de tratamiento de aguas residuales.
20. ¿Cuál es el área superficial, en metros cuadrados, de 1.00 gramo de células bacterianas esféricas, de 1.00 μm de diámetro, que tienen una densidad de 1.00 g/cm^3?
21. ¿Cuál es el objeto de las exoenzimas en las bacterias?
22. Haga corresponder cada especie de bacterias listadas en la columna izquierda con su función en la columna derecha.

(A) *Spirillum lipoferum*	(1) Reduce el sulfato a H_2S
(B) Rhizobium	(2) Cataliza la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}
(C) *Thiobacillus ferrooxidans*	(3) Fija el nitrógeno en los pastos
(D) Desulfovibrio	(4) En las raíces de las legumbres (leguminosas)

23. ¿Qué factores favorecen la producción de metano en ambientes anóxicos?
24. Debajo se relacionan tres tipos de microorganismos y más abajo se relacionan con números varias especies químicas o fuentes de energía. En los paréntesis a la izquierda de cada tipo de microorganismo, escriba los números que corresponden a, por lo menos, dos compuestos que los microorganismos podrían necesitar o usar. En los paréntesis a la derecha de cada tipo de microorganismo, escriba los números que corresponden a, por lo menos, dos cosas que los microorganismos podrían producir.

(...) Algas (...)
(...) Bacterias *Gallionella* aerobias, no fotosintéticas, autotróficas (...)
(...) Bacterias anaerobias, heterotróficas (...)
1. CO_2, 2. *hv*, 3. O_2, 4. $[CH_2O]$, 5. CH_4, 6. $Fe(OH)_3$, 7. Aceptor de electrones distinto que el O_2.

25. En un agua residual se ensayaron bacterias en su etapa exponencial (logarítmica), en un tiempo en particular, t_0, y se encontró que su número era 3.01×10^5 células/mL. 90 minutos después de t_0, la cuenta fue 2.41×10^6 células/mL. La mejor estimación de la población bacteriana a 60 minutos después de t_0 de las siguientes es: (A) 4.20×10^5, (B) 8×10^5, (C) 6.48×10^5, (D) 1.20×10^6, (E) 3.21×10^6.
26. Considere un tipo de bacterias que obtienen energía mediando la oxidación de sulfuros, como H_2S, FeS, o FeS_2, con oxígeno molecular, O_2. Dichas bacterias (A)

Copyrighted material

Son más probablemente heterotróficas, (B) No pueden ser autotróficas, (C) Deben ser termofílicas, (D) Deben tolerar ácidos, (E) No pueden existir.

27. Se representó la velocidad de desarrollo o reproducción de bacterias, "G," frente a un parámetro no identificado, "X," dando los valores siguientes, donde G y X están en unidades arbitrarias:

X	G	X	G
5	100	30	600
10	200	35	700
15	300	40	700
20	400	45	350
25	500	50	25

Sobre la base de los datos anteriores, X es más probablemente (A) tiempo, en el que se muestra las bacterias con un tiempo de generación de 5 unidades de X, (B) concentración del nutriente, (C) producto residual, (D) pH, (E) temperatura.

28. De las siguientes, la afirmación **falsa** perteneciente a la biodegradación de materia orgánica es: (A) La epoxidación consiste en la adición de un átomo de oxígeno entre dos átomos de C, (B) la oxidación de cadenas de hidrocarburos tiende a ocurrir en 2 átomos de carbono al mismo tiempo, (C) las esterasas son una categoría específica de iones hidrolasa, (D) los átomos de carbono enlazados a otros 3 o 4 átomos, también de carbono son especialmente susceptibles a la epoxidación microbiana, (E) las exoenzimas están involucradas en la biodegradación de la celulosa.
29. De las siguientes, la afirmación **falsa** es: (A) todos los hongos y protozoos son quimioheterótrofos, (B) Fotoheterótrofos que usan la fotoenergía, pero son dependientes de la materia orgánica, ya que las fuentes de carbono son especialmente abundantes y extendidas, (C) Los quimioautótrofos usan el CO_2 para la biomasa y oxidan sustancias como el NH_4^+ para la energía, (D) las algas son fotoautrótofas, (E) algunas bacterias, como las cianobacterias, realizan la fotosíntesis.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

CAPÍTULO 4

Contaminación del agua

4.1 Naturaleza y tipos de contaminantes del agua

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua "potable" contaminada con materia fecal diezmaron a la población de ciudades enteras. Incluso actualmente, el agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas.

Aunque hay todavía epidemias ocasionales de enfermedades bacterianas y virales causadas por agentes infecciosos transportados en el agua potable, como el cólera, la poliomielitis y otras, las enfermedades propagadas por ella están, en general, bien controladas y el agua potable en los países tecnológicamente desarrollados está ahora notablemente libre de los agentes causantes de enfermedades que eran contaminantes muy comunes del agua hace sólo unas décadas.

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana. Los contaminantes del agua pueden agruparse en algunas categorías generales, tal como se resume en la Tabla 4.1. En este capítulo se discute la mayoría de estas categorías de contaminantes, así como varias subcategorías.

Dado que los contaminantes del agua pueden provenir de una variedad de fuentes, es importante tener **marcadores de contaminación del agua** que sean indicativos de las fuentes. Algunos herbicidas pueden servir como marcadores de la escorrentía agrícola. Tradicionalmente se usan las bacterias fecales coliformes provenientes de fuentes domésticas, como marcadores de contaminación microbiana o viral. Potencialmente, los metabolitos humanos endógenos así como los constituyentes de los alimentos, los productos farmacéuticos y los productos de cuidado personal pueden indicar la entrada

Copyrighted material

Tabla 4.1: Tipos generales de contaminantes del agua

Tipo de contaminante	Impacto
Elementos traza	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionúclidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancias que dan acidez, alcalinidad, salinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática
Contaminantes orgánicos traza	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Materia orgánica medida como demanda bioquímica de oxígeno	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Patógenos	Efectos en la salud
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual

de contaminación desde fuentes del alcantarillado. La cafeína procedente del consumo de café, té y bebidas de cola puede ser un marcador muy útil de fuentes domésticas de contaminación del agua.

4.2 Contaminantes elementales

Elemento traza o vestigial es un término que se refiere a aquellos elementos que existen a niveles muy bajos, de unas partes por millón o menos, en un sistema dado. El término **sustancia traza** es más general y se aplica tanto a elementos como a compuestos químicos.

Copyrighted material

La Tabla 4.2 resume los elementos traza más importantes que se han encontrado en las aguas naturales. Algunos de éstos están reconocidos como nutrientes requeridos para la vida de plantas y animales, incluyendo algunos

Tabla 4.2: Elementos traza importantes en las aguas naturales

Elemento	Fuentes	Efectos e importancia
Arsénico	Subproductos mineros, residuales químicos	Tóxico[a], posiblemente carcinogénico
Berilio	Carbón, residuos industriales	Tóxico
Boro	Carbón, detergentes, residuos líquidos	Tóxico
Cobre	Recubrimientos metálicos, minería, residuos industriales	Elemento traza esencial, tóxico para las plantas y algas a niveles altos
Cromo	Recubrimientos metálicos	Esencial como Cr(III), tóxico como Cr(VI)
Flúor (F^-)	Fuentes geológicas naturales	Previene la caída de los dientes a aproximadamente alrededor de 1 mg/L. Tóxico a niveles superiores.
Hierro	Residuos industriales, corrosión, agua ácida de minas, acción microbiana	Nutriente esencial, daña las piezas sanitarias formando manchas
Manganeso	Residuos industriales, drenajes o aguas ácidas de las minas, acción microbiana	Tóxico a las plantas, daña las piezas sanitarias formando manchas
Mercurio	Residuos industriales, minería y carbón	Tóxico, se moviliza como compuestos metilados de mercurio por bacterias anaerobias
Molibdeno	Residuos industriales, fuentes naturales	Esencial para las plantas, tóxico para los animales
Plomo	Residuos industriales, minería, combustibles	Tóxico, dañino a la fauna
Yodo (I^-)	Residuos industriales, salmueras naturales, intrusiones salinas	Previene el bocio
Selenio	Fuentes naturales, carbón	Esencial a bajos niveles, tóxico a niveles superiores
Zinc	Residuos industriales, recubrimientos de metales	Elemento esencial, tóxico para las plantas a altos niveles

[a] Las toxicidades de estos elementos se discuten en el Capítulo 11

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

que son esenciales a niveles bajos pero tóxicos a niveles más altos. Éste es el comportamiento típico para muchas sustancias en el ambiente acuático, que es un punto que debe tenerse presente al juzgar si un elemento particular es beneficioso o perjudicial. Algunos de estos elementos, como el plomo o el mercurio, tienen tal importancia toxicológica y ambiental que se discuten en detalle en secciones separadas.

Algunos de los **metales pesados** están entre los más dañinos de los contaminantes elementales y son de particular interés debido a su toxicidad para los humanos. Estos elementos son, en general, los metales de transición, así como algunos elementos representativos, como el plomo y el estaño, que están situados en la esquina inferior derecha de la tabla periódica. Los metales pesados incluyen a elementos esenciales como el hierro y también a metales tóxicos como el cadmio y el mercurio. La mayoría de ellos tiene una marcada afinidad por el azufre evitando la función de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. El ácido carboxílico de las proteínas ($-CO_2H$) y los grupos amino ($-NH_2$) también se enlazan químicamente con los metales pesados. Los iones de cadmio, cobre, plomo y mercurio se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular. Los metales pesados también pueden precipitar biocompuestos de fosfato o catalizar su descomposición. Los efectos bioquímicos de los metales se discuten en el Capítulo 11.

Algunos de los **metaloides**, elementos en la frontera entre metales y no metales, son contaminantes importantes del agua. El arsénico, el selenio y el antimonio son de interés particular.

La fabricación de **productos químicos inorgánicos** es una fuente potencial de contaminación del agua con elementos traza. Entre las industrias reguladas por su potencial para contaminar el agua con elementos traza, están la industria cloro-álcali y las que producen ácido fluorhídrico, dicromato de sodio (procesos a base de sulfato y cloruro de ilmenita), fluoruro de aluminio, pigmentos de cromo, sulfato de cobre, sulfato de níquel, bisulfato y bisulfito de sodio, dióxido de titanio y cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico.

4.3 Metales pesados

Cadmio

El contaminante cadmio en el agua puede provenir de descargas industriales y de desechos mineros. El cadmio se usa ampliamente en el recubrimiento de metales. Químicamente, el cadmio es muy similar al zinc y estos dos metales experimentan frecuentemente procesos geoquímicos juntos. Ambos metales se encuentran en el agua en el estado de oxidación +2.

Copyrighted material

Los efectos del envenenamiento agudo con cadmio en humanos son muy severos. Entre ellos están la tensión arterial alta, daños en el riñón, destrucción de tejido testicular y destrucción de glóbulos rojos. Se cree que gran parte de la acción fisiológica del cadmio proviene de su similitud química con el zinc. Específicamente, el cadmio puede reemplazar al zinc en algunas enzimas, alterando la estereoestructura de la enzima y dañando su actividad catalizadora. Todo ello da como resultado el desarrollo de diversas enfermedades.

El cadmio y el zinc son contaminantes comunes del agua y de los sedimentos en los puertos cercanos a instalaciones industriales. Se han encontrado concentraciones de estos metales de más de 100 ppm en peso seco en los sedimentos de puertos. Típicamente, durante los períodos de calma en el verano, cuando el agua se estanca, la capa anaerobia del fondo del agua en el puerto tiene una concentración baja de Cd soluble porque la reducción microbiana del sulfato produce sulfuros

$$2\{CH_2O\} + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow 2CO_2 + HS^- + 2H_2O \qquad (4.3.1)$$

que precipitan el cadmio como sulfuro de cadmio insoluble:

$$CdCl^+(\textit{cloro-complejos en agua de mar}) + HS^- \rightarrow CdS(s) + H^+ + Cl^- \qquad (4.3.2)$$

La mezcla del agua de la bahía fuera del puerto y el agua del puerto por los vientos fuertes durante el invierno resulta en la desorción del cadmio de los sedimentos del puerto por el agua aerobia de la bahía. Este cadmio disuelto se transporta a la bahía, donde es absorbido por materiales sólidos en suspensión, incorporándose a los sedimentos de la bahía. Éste es un ejemplo de la interacción compleja entre factores hidráulicos, factores químicos entre los sólidos y las disoluciones químicas y factores microbiológicos que están involucrados en el transporte y la distribución de un contaminante en un sistema acuático.

Plomo

El **plomo** inorgánico que proviene de varias fuentes industriales y mineras existe en el agua en el estado de oxidación +2. La gasolina con plomo fue una importante fuente atmosférica y terrestre de este metal y gran parte ha entrado eventualmente en los sistemas de agua naturales. Además de las fuentes contaminantes, la caliza portadora de plomo y la galena (PbS) aportan este metal a las aguas naturales en algunos lugares.

A pesar del gran incremento del uso total de plomo por la industria, la evidencia a partir de muestras del pelo y de otras fuentes indican que el contenido de este metal tóxico en el cuerpo ha disminuido durante las décadas recientes. Éste puede ser el resultado de usar menos plomo en las cañerías y

Copyrighted material

en otros productos que entran en contacto con alimentos o bebidas, además de la prohibición del uso de gasolinas con plomo.

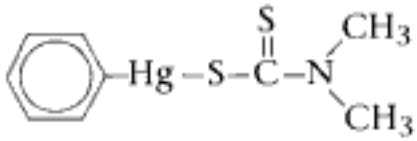
El envenenamiento agudo con plomo en los humanos causa una disfunción severa en los riñones, el sistema reproductor, el hígado, el cerebro y el sistema nervioso central, dando como resultado enfermedades o incluso la muerte. Se piensa que el envenenamiento con plomo debido a la exposición ambiental ha causado retraso mental en muchos niños. El envenenamiento leve con plomo causa anemia. La víctima puede tener dolores de cabeza y musculares y puede sentirse generalmente fatigada e irritable.

Excepto en casos aislados, el plomo probablemente no es ya un problema importante en el suministro de agua potable, aunque existe peligro potencial en los casos donde todavía estén en uso cañerías de plomo viejas. El plomo ha sido un constituyente de la soldadura y de algunas formulaciones utilizadas para la unión de cañerías, por lo que el agua doméstica de hecho tiene algún contacto con el plomo. El agua que ha permanecido en las cañerías domésticas durante algún tiempo puede acumular niveles significativos de plomo (junto con zinc, cadmio y cobre) y debe dejarse escolar o fluir durante algún tiempo antes de su uso.

Mercurio

Debido a su toxicidad, a su movilización como formas metiladas generadas por la acción de bacterias anaerobias y a otros factores de contaminación, el **mercurio** causa mucha preocupación como metal pesado contaminante. El mercurio se encuentra como un componente traza en muchos minerales, por ejemplo, las rocas continentales contienen como promedio alrededor de 80 partes por billón, o ligeramente menos, de este elemento. El cinabrio, sulfuro mercúrico rojo, es la mena principal de mercurio desde el punto de vista comercial. Los combustibles fósiles, como el carbón y el lignito, contienen mercurio, a menudo a niveles de 100 partes por billón o aún superiores, lo cual preocupa, debido al amplio uso de estos combustibles como recursos energéticos.

El mercurio metálico se usaba comúnmente como electrodo en la generación electrolítica de cloro gaseoso, en aparatos de vacío de laboratorio y en otras aplicaciones, aunque la preocupación sobre su toxicidad ha reducido estos usos del mercurio en años recientes. Anualmente se usan cantidades significativas de compuestos inorgánicos de mercurio(I) y mercurio (II). Los compuestos de mercurio orgánico se aplicaban ampliamente como pesticidas o plaguicidas, particularmente como fungicidas. Estos compuestos de mercurio incluyen compuestos aril-mercúricos, como el dimetilditiocarbamato de fenil mercurio



Copyrighted material

www.elsolucionario.org

(anteriormente usado en las fábricas o molinos de papel como fungicida) y compuestos alquil-mercúricos como el cloruro de etilmercurio, C_2H_5HgCl, que se usó mucho tiempo como fungicida para semillas. Debido a su resistencia a la degradación y a su movilidad, los compuestos alquílicos de mercurio se consideran generalmente una amenaza ambiental mayor que los compuestos arílicos o los inorgánicos.

El mercurio entra en el medio ambiente desde un gran número de fuentes diversas relacionadas con el uso del elemento por el hombre. Éstas incluyen los productos químicos de laboratorio desechados, baterías, termómetros rotos, amalgamas dentales y, anteriormente, fungicidas para el césped y productos farmacéuticos. Cada uno de estas fuentes, tomada individualmente, puede no contribuir mucho al balance total de metal tóxico, pero el efecto global puede ser sustancial. Los efluentes del alcantarillado contienen en ocasiones hasta 10 veces el nivel de mercurio que se encuentra en las aguas naturales típicas.

La toxicidad del mercurio fue ilustrada trágicamente en el área de la Bahía de Minamata, en Japón, durante el período 1953-1960. Se reportó un total de 111 casos de envenenamiento con mercurio y 43 muertes entre las personas que habían consumido mariscos de la bahía, que había sido contaminada con desechos de mercurio de una planta química vertidos a la Bahía de Minamata. Se observaron defectos congénitos en 19 bebés cuyas madres habían consumido mariscos contaminados con mercurio. El nivel del metal en el marisco contaminado fue de 5-20 partes por millón.

Entre los efectos toxicológicos del mercurio están el daño neurológico, incluyendo irritabilidad, parálisis, ceguera o locura; ruptura de cromosomas y defectos de nacimiento. Los síntomas más leves del envenenamiento con mercurio, como la depresión e irritabilidad, tienen un carácter psicopatológico. Debido al parecido de estos síntomas con la conducta humana común, el envenenamiento leve con mercurio puede escapar a la detección. Algunas formas de mercurio son relativamente no tóxicas y se usaron anteriormente como medicinas, por ejemplo, en el tratamiento de la sífilis. Otras formas de mercurio, particularmente los compuestos orgánicos, son altamente tóxicas.

Debido a que hay pocas fuentes naturales de mercurio importantes y a que la mayoría de los compuestos inorgánicos de este elemento son relativamente insolubles, durante algún tiempo se supuso que el mercurio no era un serio contaminante del agua. Sin embargo, en 1970, se descubrieron niveles alarmantes de mercurio en peces del Lago Sant Clair localizado entre Michigan, en los Estados Unidos de América y Ontario, en Canadá. Un estudio subsiguiente realizado por la Administración Federal de Calidad del Agua de los Estados Unidos de América reveló otros casos de aguas contaminadas con mercurio. Se encontró que varias plantas químicas, particularmente las operaciones de fabricación de productos químicos cáusticos, estaban liberando, cada una, hasta 14 o más kilogramos de mercurio cada día en las aguas residuales.

Copyrighted material

Las concentraciones inesperadamente altas de mercurio encontradas en el agua y en el tejido de los peces son el resultado de la formación del ión metilmercurio soluble CH_3Hg^+ y del dimetilmercurio volátil, $(CH_3)_2Hg$, por las bacterias anaerobias presentes en los sedimentos. El mercurio de estos compuestos se concentra en el tejido graso del pez y el factor de concentración desde el agua al pez puede exceder de 10^3. El agente de metilación por el que el mercurio inorgánico se convierte en compuestos de metilmercurio es la metilcobalamina, un análogo de la vitamina B_{12}:

$$HgCl_2 \xrightarrow{\text{Metilcobalamina}} CH_3HgCl + Cl^- \qquad (4.3.3)$$

Se cree que las bacterias que sintetizan metano producen la metilcobalamina como intermediario en la síntesis. Así, las aguas y sedimentos en los que ocurre la descomposición anaerobia proporcionan las condiciones bajo las cuales se da la producción del metilmercurio. En aguas neutras o alcalinas, se favorece la formación de dimetilmercurio, $(CH_3)_2Hg$, Este compuesto volátil puede escapar a la atmósfera.

4.4 Metaloides

El metaloide más importante como contaminante del agua es el arsénico, un elemento tóxico que ha sido el villano químico de más de un complot de asesinato (Frankenberger, 2001). El envenenamiento agudo con arsénico puede ser el resultado de la ingestión de, aproximadamente, más de 100 mg del elemento. El envenenamiento crónico ocurre con la ingestión continuada de cantidades pequeñas de arsénico en un período largo de tiempo. Hay evidencias de que este elemento también es carcinogénico.

El arsénico se encuentra en la corteza de la Tierra en un nivel medio de 2-5 ppm. La combustión de combustibles fósiles, particularmente del carbón, introduce grandes cantidades de arsénico en el medio ambiente, gran parte del cual alcanza las aguas naturales. El arsénico aparece junto a los minerales de fosfato y entra en el ambiente junto con algunos compuestos de fósforo. Algunos plaguicidas que se usaban anteriormente, particularmente antes de la Segunda Guerra Mundial, contienen compuestos de arsénico muy tóxicos. Los más comunes de éstos son, el arsenato de plomo, $Pb_3(AsO_4)_2$; el arsenito de sodio, Na_3AsO_3 y el Verde París, $Cu_3(AsO_3)_2$. Otra fuente importante de arsénico son los "jales" o "colas" de las minas. El arsénico producido como subproducto del refino o refinación del cobre, oro y plomo, excede la demanda comercial de este elemento y se acumula como material de desecho.

Como el mercurio, el arsénico puede ser convertido por las bacterias en derivados metílicos más móviles y tóxicos, según las siguientes reacciones:

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O \qquad (4.4.1)$$

Copyrighted material

$$H_3AsO_3 \xrightarrow{\text{Metilcobalamina}} \underset{\text{Ácido metilarsínico}}{CH_3AsO(OH)_2} \qquad (4.4.2)$$

$$CH_3AsO(OH)_2 \xrightarrow{\text{Metilcobalamina}} \underset{\text{(Ácido dimetilarsínico)}}{(CH_3)_2AsO(OH)} \qquad (4.4.3)$$

$$(CH_3)_2AsO(OH) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow (CH_3)_2AsH + 2H_2O \qquad (4.4.4)$$

En el que ha sido denominado "el mayor envenenamiento masivo de una población humana en la historia" (Smith et al., 2000), entre 35 y 77 millones de personas de los 125 millones de habitantes de Bangladesh fueron expuestos a niveles potencialmente tóxicos de arsénico en el agua potable. Este catastrófico problema de salud pública fue el resultado de programas bien intencionados, financiados inicialmente por el Fondo para la Infancia y la Familia de las Naciones Unidas, UNICEF por sus siglas en inglés, para instalar pozos poco profundos que proporcionaran una fuente de agua potable, libre de patógenos causantes de enfermedades. Ya en 1987, se observaron numerosos casos de lesiones epidérmicas inducidas por el arsénico, caracterizadas por cambios de pigmentación, predominantemente en la parte superior del pecho, los brazos, las piernas y queratosis de las palmas de las manos y las plantas de los pies. Estos efectos eran característicos del envenenamiento con arsénico, lo que llevó al descubrimiento de que el agua potable, contaminada con arsénico, proveniente de los pozos construidos, era la responsable. Desde el descubrimiento inicial del envenenamiento con arsénico, se han revelado cifras enormes de nuevos casos y ahora se cree que alrededor de 270,000 personas pueden morir en Bangladesh exclusivamente de cáncer inducido por arsénico.

Además del envenenamiento a partir del agua potable, hay evidencia para sugerir que el arroz en Bangladesh puede contaminarse con niveles potencialmente tóxicos de arsénico (Meharg y Rahman, 2003). Esta problemática se ha atribuido a la contaminación con arsénico del agua de irrigación bombeada de los pozos. Éste podría ser un problema sustancial dado que aproximadamente 3/4 partes de la ingesta calorífica en Bangladesh proviene del arroz.

Vietnam tiene un problema con el arsénico similar al de Bangladesh. En Vietnam, los pozos que captan agua cargada de arsénico se perforaron más recientemente que los de Bangladesh, de manera que los síntomas de envenenamiento con arsénico, que aparecen a los 5-10 años de exposición, no son todavía tan pronunciados. Otros países con problemas agudos de arsénico en el agua potable son Argentina, Chile, China, México, Taiwán y Tailandia.

Las condiciones geoquímicas que resultan en la contaminación del agua con arsénico están a menudo asociadas con la presencia de hierro, azufre y materia orgánica en depósitos (aluviales) producidos por el agua. El hierro liberado de las rocas erosionadas por el agua de río forma depósitos de óxido de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

hierro en las superficies de las partículas de rocas. El óxido de hierro acumula arsénico y lo concentra a partir del agua de río. Estas partículas son enterradas junto con la materia orgánica biodegradable en los sedimentos y el hierro(III) insoluble de los óxidos férricos se convierte en hierro(II) soluble por las condiciones reductoras anaerobias bajo las cuales se biodegrada la materia orgánica. Esto libera el arsénico enlazado, que puede entrar en el agua de los pozos.

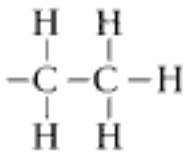
4.5 Metales y metaloides enlazados orgánicamente

La lectura de la Sección 2.10 da una idea de la enorme influencia de la formación de complejos y quelatos en el comportamiento de los metales pesados en las aguas naturales y residuales. La formación de metilmercurio se discutió arriba. Ambos temas involucran la combinación de metales y entidades orgánicas en el agua. Debe enfatizarse que la interacción de los metales con los compuestos orgánicos es de suma importancia al momento de determinar el papel que desempeñan los metales en un sistema acuático.

Hay dos tipos principales de interacciones metal-compuestos orgánicos a ser considerados en un sistema acuático. El primero de éstos es la formación de complejos, normalmente de quelatos, cuando están involucrados ligandos orgánicos. Como se discute en el Capítulo 2, la formación de complejos y quelatos involucra la unión reversible de un ión metálico con un ligando.

Los compuestos organometálicos, por otro lado, contienen metales enlazados a entidades orgánicas a través de un átomo de carbono y no se disocian reversiblemente a valores de pH más bajos o a diluciones mayores. Más aún, el componente orgánico y a veces el estado de oxidación particular del metal involucrado, pueden no ser estables separados del compuesto organometálico. Una manera simple de clasificar los compuestos organometálicos con el propósito de discutir su toxicología es la siguiente:

1. Aquéllos en los que el grupo orgánico es un grupo alquílico, como el etilo en el tetraetilo de plomo, $Pb(C_2H_5)_4$:



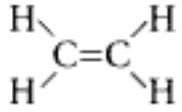
2. **Carbonilos**, algunos de los cuales son muy volátiles y tóxicos, tienen el monóxido de carbono enlazado a metales:



(En la fórmula de Lewis del CO de arriba, cada guión, -, representa un par de electrones enlazados y cada par de puntos, :, representa un par de electrones no compartidos)

Copyrighted material

3. Aquéllos en que el grupo orgánico es un donador de electrones π, como el eteno o el benceno.



Eteno o "etileno"



Benceno

Existen combinaciones de los tres tipos generales de compuestos descritos anteriormente, de las cuales las más prominentes son las especies areno-carbonílicas, en las que un átomo de metal está enlazado tanto a una entidad arílica como el benceno como a varias moléculas de monóxido de carbono.

Existe un gran número de compuestos que tienen por lo menos un enlace entre el metal y un átomo de C en un grupo orgánico, así como otros enlaces covalentes o iónicos entre el metal y átomos diferentes del carbono. Un ejemplo es el cloruro de metilmercurio, CH_3HgCl, en el cual el ión organometálico CH_3Hg^+ está enlazado iónicamente con el anión cloruro. Otra clase de compuestos con carácter organometálico son aquéllos que tienen grupos orgánicos unidos a un átomo de metal a través de átomos diferentes del carbono. El titanato de isopropilo, $Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$ es un ejemplo de tal tipo de compuestos, en los que los grupos hidrocarburo se unen al metal mediante átomos de oxígeno.

La interacción de metales traza con compuestos orgánicos en las aguas naturales, es un área demasiado extensa para ser cubierta en detalle en este capítulo; sin embargo, puede señalarse que las interacciones metal-orgánicas pueden involucrar especies orgánicas de origen tanto contaminante (como el EDTA) como natural (como los ácidos fúlvicos). Estas interacciones son influenciadas por los equilibrios redox, jugando a veces un papel importante en estos equilibrios; la formación y disolución de precipitados; la formación y estabilidad de los coloides; las reacciones ácido-base; y las reacciones mediadas por microorganismos en el agua. Las interacciones metal-compuestos orgánicos pueden aumentar o disminuir la toxicidad de los metales en los ecosistemas acuáticos y tener una fuerte influencia en la proliferación de las algas en el agua.

Compuestos orgánicos del estaño

De todos los metales, el estaño tiene el mayor número de compuestos organometálicos en uso comercial, con una producción global que alcanzó 40,000 toneladas métricas por año antes de que se restringieran sus usos debido a las preocupaciones sobre la contaminación del agua. Además de los compuestos organoestánnicos sintéticos, las especies metiladas del estaño pueden producirse biológicamente en el medio ambiente. La Figura 4.1 da algunos ejemplos de los muchos compuestos orgánicos del estaño conocidos.

Copyrighted material

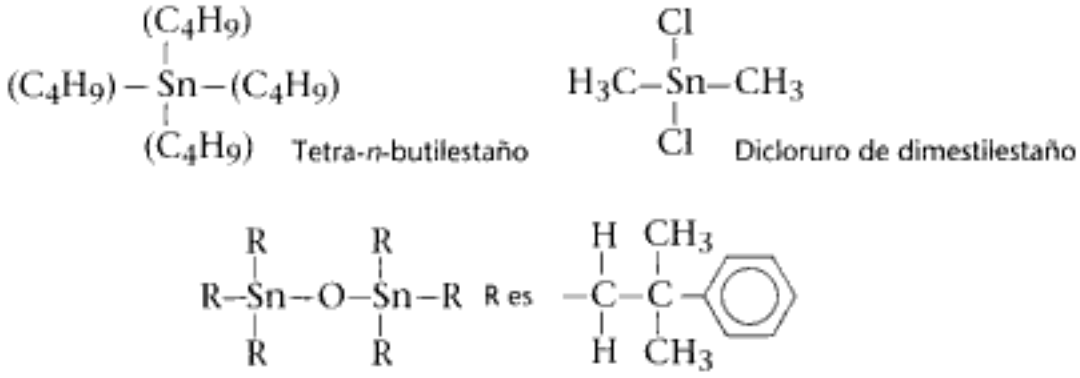


Figura 4.1 Ejemplos de compuestos orgánicos del estaño

Los principales usos industriales de los compuestos orgánicos del estaño incluyen aplicaciones como fungicidas, acaricidas, desinfectantes, pinturas anti-incrustantes, estabilizadores para disminuir los efectos del calor y de la luz en plásticos de PVC, catalizadores y precursores para la formación de películas de SnO_2 en vidrio. El cloruro de tributilestaño y los compuestos relacionados, tienen propiedades bactericidas, fungicidas e insecticidas y son de particular importancia ambiental debido a su uso como biocidas industriales. Además del cloruro de tributilestaño, otros compuestos de tributilestaño (TBT, por sus siglas en inglés) usados como biocidas incluyen el hidróxido y el naftenato de tributilestaño, el óxido de bis(tributilestaño) y el fosfato de tris(tributilestaño). El tributilestaño fue usado ampliamente en el recubrimiento del casco de botes y barcos para prevenir el desarrollo de organismos formadores de incrustaciones. Otras aplicaciones incluyen la preservación de la madera, cuero, papel y textiles. Los compuestos de tributilestaño se han usado como fungicidas para prevenir la proliferación de moho en las torres de enfriamiento de agua.

Obviamente, las múltiples aplicaciones de los compuestos orgánicos del estaño para una variedad de usos, presenta un importante potencial de contaminación ambiental. Debido a sus aplicaciones cerca o en contacto con los reservorios de agua, los compuestos orgánicos del estaño son contaminantes potencialmente importantes del agua y se han vinculado con trastornos endocrinos en mariscos, ostras y caracoles. Debido a tales preocupaciones varios países, como los Estados Unidos de América, Inglaterra y Francia, prohibieron en los años 80 del Siglo XX la aplicación de tributilestaño en los navíos menores de 25 metros de longitud. En respuesta a las preocupaciones sobre la contaminación del agua, en el año 2001, la Organización Marítima Internacional acordó prohibir las pinturas antincrustaciones de compuestos orgánicos de estaño en todas las naves a partir de 2003.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

4.6 Especies inorgánicas

Algunos contaminantes inorgánicos importantes del agua se mencionaron en las Secciones 4.2-4.4 como parte de la discusión acerca de los elementos traza contaminantes. Los contaminantes inorgánicos que aportan acidez, alcalinidad o salinidad al agua son considerados por separado en este capítulo, así como también se consideran los nutrientes de las algas. Esto deja sin clasificar, sin embargo, algunas especies importantes de contaminantes inorgánicos de las que el ión cianuro, CN^-, es probablemente el más importante. Otros incluyen el amoníaco, el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, y los iones nitrito y sulfito.

Cianuros

El **cianuro**, una sustancia venenosa mortal, en el agua existe como HCN, que es un ácido débil, con una K_a de 6×10^{-10}. El ión cianuro tiene una fuerte afinidad por muchos iones metálicos, formando con el hierro(II), por ejemplo, el relativamente menos tóxico ferrocianuro $Fe(CN)_6^{4-}$, con el hierro(II). El HCN volátil es muy tóxico y se ha usado en ejecuciones en cámara de gas en los Estados Unidos de América.

El cianuro se usa ampliamente en la industria, especialmente para limpieza de metales y en galvanoplastia. Es también uno de los principales contaminantes de los efluentes residuales procedentes del lavado de gases, en las plantas de gas y del coque en hornos de coque. El cianuro se usa ampliamente en ciertas operaciones de procesamiento de minerales. Como resultado del vertimiento en sistemas acuáticos de cianuros, en las operaciones del procesado o procesamiento de minerales o de otras fuentes, se han detectado numerosas muertes de peces en los sistemas acuáticos superficiales.

Amoníaco y otros contaminantes inorgánicos

Los niveles excesivos de nitrógeno amoniacal causan problemas en la calidad del agua. El **amoníaco** es el producto inicial de la descomposición de los residuos nitrogenados orgánicos y su presencia frecuentemente indica la existencia de tales residuos. Es un constituyente normal de las aguas subterráneas de bajo pE y es a veces añadido al agua potable, donde reacciona con el cloro para producir cloro residual (ver Sección 5.11). Como el pK_a del ión amonio, NH_4^+, es 9.26, la mayor parte del amoníaco en el agua está presente como NH_4^+ y no como NH_3.

El **sulfuro de hidrógeno** o **ácido sulfhídrico**, H_2S, es un producto de la descomposición anaerobia de la materia orgánica que contiene azufre. También se produce en la reducción anaerobia del sulfato por microorganismos (ver Capítulo 3) y se desprende como un contaminante gaseoso desde las

Copyrighted material

aguas geotermales. Los residuos líquidos de algunas plantas químicas, de producción de papel, fábricas de tejidos y tenerías también pueden contener H_2S. Su presencia se detecta fácilmente por su olor característico a huevos podridos. En el agua, el H_2S es un ácido diprótico débil con pK_{a1} de 6.99 y pK_{a2} de 12.92; el S^{2-} no está presente en las aguas naturales. El ión sulfuro tiene gran afinidad por muchos metales pesados y la precipitación de sulfuros metálicos acompaña a menudo la producción del H_2S.

El **dióxido de carbono libre**, CO_2, con frecuencia está presente en el agua a niveles altos debido a la descomposición de la materia orgánica. También se añade al agua ablandada durante el tratamiento como parte de un proceso de recarbonatación (ver Capítulo 5). Los niveles excesivos de dióxido de carbono pueden hacer el agua más corrosiva y pueden ser dañinos para la vida acuática.

El **ión nitrito**, NO_2^-, existe en el agua en un estado de oxidación intermedio del nitrógeno en un intervalo de pE relativamente estrecho. El nitrito se añade a algunas aguas de procesos industriales como inhibidor de la corrosión. Sin embargo, raramente existe en el agua potable a niveles por encima de 0.1 mg/L.

El **ión sulfito**, SO_3^{2-}, se encuentra en algunas aguas residuales industriales. El sulfito de sodio se agrega normalmente al agua de alimentación de las calderas como atrapador de oxígeno:

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} \qquad (4.6.1)$$

Dado que el pK_{a1} del ácido sulfuroso es 1.76 y el pK_{a2} es 7.20, el sulfito existe en las aguas naturales en las dos formas, HSO_3^- y SO_3^{2-}, dependiendo del pH. Puede indicarse que la hidracina, N_2H_4, también se utiliza como un atrapador de oxígeno

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2(g) \qquad (4.6.2)$$

El **ión perclorato**, ClO_4^-, ha surgido como un problema de contaminación del agua en algunas áreas. Su presencia en suministros de agua no fue conocida hasta alrededor de los años noventa, del siglo XX, cuando los avances en la cromatografía iónica posibilitaron su detección en concentraciones bajas, de algunas partes por billón. El perclorato de amonio, NH_4ClO_4, ha sido producido extensamente como oxidante en los propulsores sólidos de cohetes y la contaminación a partir de las plantas productoras de perclorato de amonio se ha considerado como la mayor fuente de contaminación. El perclorato en el agua es muy poco reactivo y todas las sales de perclorato comunes diferentes del $KClO_4$, son solubles, por lo que es difícil de eliminar. Fisiológicamente, compite con el ión yoduro, disminuyendo la captación esencial de éste por la tiroides (ver Sección 11.17). La Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos de América ha recomendado un estándar de agua potable para el perclorato de alrededor de 1 parte por billón.

Copyrighted material

Asbesto en el agua

La toxicidad del asbesto inhalado está bien establecida. Las fibras hacen cicatrices en el tejido pulmonar y el cáncer se desarrolla eventualmente, a menudo 20 o 30 años después de la exposición. No se sabe con certeza si el asbesto es tóxico en el agua potable. Éste ha sido un motivo de preocupación considerable, debido al vertimiento o vertido de colas o jales de menas de hierro magnético, conocidas técnicamente como "taconita" (Collazo, 1986), que contiene fibras o agujas semejantes al asbesto, en el Lago Superior. Las agujas se han encontrado en las aguas potables de ciudades alrededor del lago. Después de haber descargado las colas en el Lago Superior desde 1952, la Reserve Mining Company en Silver Bay en el Lago Superior resolvió el problema en 1980 construyendo un estanque o depósito de contención de 15.2 km^2 (6 millas cuadradas), tierra adentro desde el lago. Esta instalación de 370 millones de dólares mantiene las colas o jales cubiertas con una capa de 3 metros de agua para prevenir el escape del polvo fibroso.

4.7 Nutrientes de algas y eutrofización

El término **eutrofización**, derivado de la palabra griega que significa "bien nutrido", describe una condición de los lagos o depósitos que involucra el crecimiento en exceso de las algas. Aunque una cierta productividad de las algas es necesaria para sostener la cadena alimenticia en un ecosistema acuático, el crecimiento en exceso bajo condiciones eutróficas puede eventualmente llevar a un severo deterioro del reservorio o cuerpo de agua. El primer paso en la eutrofización de un sistema acuoso es una entrada de nutrientes para las especies vegetales (Tabla 4.3), por escorrentía, de la cuenca o alcantarillado. El reservorio de agua rico en nutrientes produce entonces gran cantidad de biomasa de plantas por fotosíntesis, junto con una cantidad menor de biomasa animal. La biomasa muerta se acumula en el fondo del lago, donde se descompone parcialmente, reciclando nutrientes como dióxido de carbono, fósforo, nitrógeno y potasio. Si el lago no es muy profundo, las plantas con raíces en el fondo comienzan a crecer, acelerando la acumulación de material sólido en el embalse. Eventualmente, se forma un pantano que finalmente se llena para producir una pradera o un bosque, perdiéndose el lago.

La eutrofización es a menudo un fenómeno natural; por ejemplo, es básicamente responsable por la formación de enormes depósitos de carbón y de turba. Sin embargo, la actividad humana puede acelerar el proceso grandemente. Para entender por qué es así, debe considerarse que la mayoría de los nutrientes requeridos para el crecimiento de las plantas y algas que se muestran en la Tabla 4.3 están disponibles en cantidades adecuadas a partir de las fuentes naturales. Los nutrientes con más probabilidad de ser limitantes son

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Tabla 4.3: Nutrientes esenciales de las plantas. Fuentes y funciones

Nutriente	Fuente	Función
Macronutrientes		
Carbono (CO_2)	Atmósfera, descomposición	Constituyente de la biomasa
Hidrógeno	Agua	Constituyente de la biomasa
Oxígeno	Agua	Constituyente de la biomasa
Nitrógeno (NO_3^-)	Descomposición, contaminantes, atmósfera (de organismos fijadores de nitrógeno)	Constituyente de las proteínas
Fósforo	Descomposición, contaminantes minerales (fosfato)	Constituyente del ADN/ARN
Potasio	Minerales, contaminantes	Función metabólica
Azufre (sulfato)	Minerales	Proteínas, enzimas
Magnesio	Minerales	Función metabólica
Calcio	Minerales	Función metabólica
Micronutrientes		
B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Na, Si, V, Zn	Minerales, contaminantes	Función metabólica y/o constituyente de enzimas

los elementos "fertilizantes": nitrógeno, fósforo y potasio. Todos están presentes en las aguas residuales y, por supuesto, se encuentran en las aguas de escorrentía de los campos fuertemente fertilizados. También son constituyentes de varios tipos de desechos industriales. Cada uno de estos elementos también puede provenir de fuentes naturales —el fósforo y el potasio de las formaciones minerales y el nitrógeno fijado por las bacterias, las cianobacterias, o por descargas de relámpagos en la atmósfera.

En algunos casos, el nitrógeno o incluso el carbono, pueden ser los nutrientes limitantes, cuya presencia determina la velocidad de crecimiento de las algas. Esto es particularmente cierto para el nitrógeno en el agua de mar. Los micronutrientes, particularmente el hierro, pueden ser limitantes en el agua de mar.

En la mayoría de los casos de eutrofización en agua dulce, el único nutriente de las plantas que puede probablemente ser limitante es el fósforo y generalmente se señala como el culpable de la eutrofización excesiva. Los detergentes domésticos fueron una vez la fuente habitual de fosfatos en las aguas residuales y el control de la eutrofización se ha concentrado en la eliminación de los fosfatos de los detergentes en las plantas de tratamiento de aguas de alcantarillado, impidiendo al efluente cargado de fosfatos entrar en los sistemas de agua donde posibilita el crecimiento excesivo de algas resultado de la eutrofización.

Copyrighted material

4.8 Acidez, alcalinidad y salinidad

La biota acuática es sensible a los valores extremos de pH. En gran medida, debido a los efectos osmóticos, los organismos no pueden vivir en un medio que tenga una salinidad a la que no están adaptados. Así, un pez de agua dulce sucumbe pronto en el océano y los peces del mar normalmente no pueden vivir en agua dulce. El exceso de salinidad pronto mata a las plantas no adaptadas a ella. Hay, por supuesto, intervalos en la salinidad y en el pH que los organismos toleran. Como se muestra en la Figura 4.2, estos intervalos pueden representarse frecuentemente por una curva bastante simétrica, donde los organismos pueden sobrevivir en las condiciones extremas sin realmente prosperar. Estas curvas no exhiben generalmente un corte brusco en un extremo u otro, como lo hace el extremo de alta temperatura de la curva que representa el desarrollo de las bacterias en función de la temperatura (Figura 3.6).

La fuente más común de **ácido contaminante** en el agua es el desagüe o drenaje ácido de minas. El ácido sulfúrico en tales desagües proviene de la oxidación microbiana de la pirita o de otros minerales sulfurosos, como se describe en el Capítulo 3. Los valores de pH encontrados en agua contaminada con ácido pueden alcanzar valores por debajo de 3, una condición mortal para la mayoría de las formas de vida acuática, excepto las bacterias culpables de mediar en la oxidación de la pirita y el hierro(II), que se desarrollan a valores de pH muy bajos. Los residuos industriales tienen frecuentemente el potencial para aportar ácido fuerte al agua. El ácido sulfúrico producido por la oxidación al aire del dióxido de azufre contaminante (ver el Capítulo 9), entra en las aguas naturales incorporado en la lluvia ácida. En casos donde el agua no tiene contacto con un mineral básico, como la caliza,

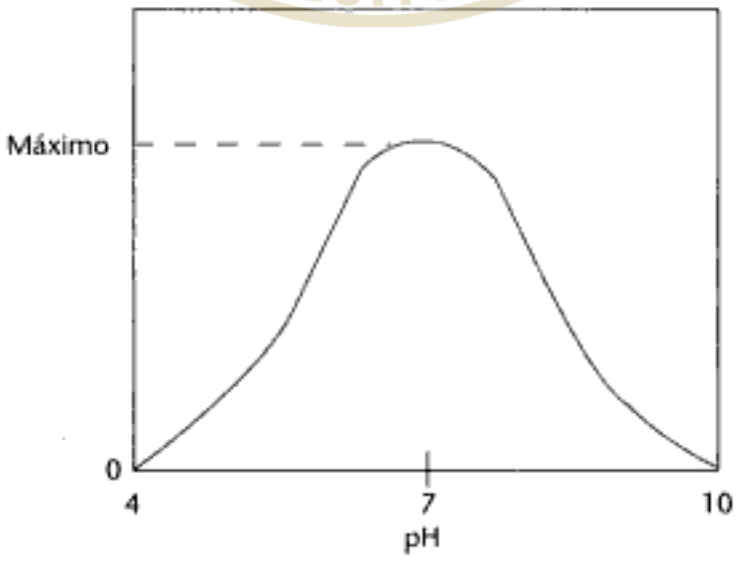


Figura 4.2 Representación general del desarrollo de un organismo acuático como función del pH

Copyrighted material

el pH del agua puede llegar a ser peligrosamente bajo. Esta condición ocurre en algunos lagos canadienses.

El **exceso de alcalinidad** y el pH alto que frecuentemente está asociado con aguas de elevada alcalinidad, en general no se introducen directamente en el agua desde fuentes antropogénicas. Sin embargo, en muchas áreas geográficas, el suelo y los estratos minerales son alcalinos, impartiendo una alta alcalinidad al agua. La actividad humana puede agravar la situación —por ejemplo— por la exposición de la capa superficial alcalina de las minas a cielo abierto a las aguas superficiales o subterráneas. El exceso de alcalinidad en el agua se manifiesta por una franja característica de sales blancas en los bordes de un reservorio o cuerpo de agua o en las márgenes de una corriente.

La **salinidad** del agua puede incrementarse por varias actividades humanas. El agua que es tratada por un sistema municipal inevitablemente recoge sal de fuentes como los suavizadores de agua recargables con cloruro de sodio. Las sales pueden lixiviarse desde desechos amontonados e incorporarse a las corrientes de agua. Uno de los principales impedimentos ambientales en la producción del petróleo a partir de esquistos, por ejemplo, es el alto porcentaje de sulfato de sodio lixiviable de los montones de esquisto gastado. Es necesario el control cuidadoso de estos residuos para prevenir el incremento de la contaminación salina del agua en áreas donde la salinidad ya es un problema. La irrigación agrega una gran cantidad de sales al agua, fenómeno responsable de la formación del mar de Salton en California, que es una fuente de conflicto entre los Estados Unidos y México sobre la contaminación salina de los ríos Colorado y Bravo o Grande, como le llaman en los EEUUA. La irrigación y la producción agrícola intensiva han causado brotes salinos en algunos de los estados occidentales de los Estados Unidos de América. Esto ocurre cuando el agua se escurre hacia una ligera depresión en terrenos fertilizados, cultivados, a veces irrigados, incorporando sales (particularmente sulfatos de sodio, magnesio y calcio) junto con ella. El agua se evapora con el calor del verano seco, dejando un área cargada de sal, que ya no contribuye mucho al crecimiento de las plantas. Con el tiempo, estas áreas se extienden, destruyendo la productividad de las tierras de cultivo.

4.9 Oxígeno, oxidantes y reductores

El oxígeno es una especie de importancia vital en el agua (ver el Capítulo 2). En el agua, el oxígeno se consume rápidamente por la oxidación de la materia orgánica, $\{CH_2O\}$

$$\{CH_2O\} + O_2 \xrightarrow{\text{Microorganismos}} CO_2 + H_2O \qquad (4.9.1)$$

A menos que el agua se reoxigene eficazmente, como en el caso de que exista un flujo turbulento en un arroyo poco profundo, pierde rápidamente oxígeno y no es capaz de sostener formas superiores de vida acuática.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Además de la utilización de oxígeno por los microorganismos que metabolizan la materia orgánica, el oxígeno en el agua puede ser consumido para la bio-oxidación de material nitrogenado

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + NO_3^- + H_2O \qquad (4.9.2)$$

y por la oxidación química o bioquímica de agentes químicos reductores:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 8H^+ \qquad (4.9.3)$$

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} \qquad (4.9.4)$$

Todos estos procesos contribuyen a la desoxigenación del agua.

El grado de consumo de oxígeno por la oxidación microbiana de contaminantes en el agua, se llama **demanda bioquímica de oxígeno** (o demanda biológica de oxígeno), **DBO**. Originalmente, este parámetro se medía determinando la cantidad de oxígeno utilizado por microorganismos acuáticos apropiados durante un período de cinco días. Ahora se deja el tiempo necesario para que todo el material biodegradable se descomponga y a esa variable se le conoce como $DBO_{última}$.

La adición puntual de contaminantes oxidables a los arroyos produce una curva combada típica del oxígeno, como se muestra en la Figura 4.3. Inicialmente, un arroyo bien aireado, no contaminado, está relativamente libre de material oxidable; el nivel de oxígeno es alto y la población bacteriana es relativamente baja. Con la adición de un contaminante oxidable, el nivel de oxí-

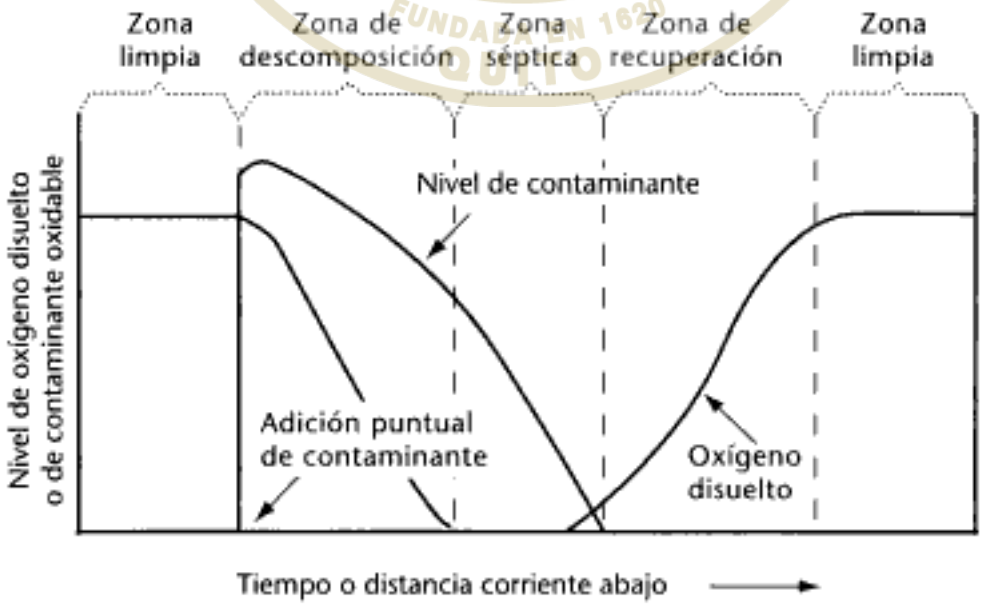


Figura 4.3 Curva de agotamiento de oxígeno que es el resultado de la adición puntual de material contaminante oxidable a un arroyo

Copyrighted material

geno cae porque la re-aireación natural no puede mantener el ritmo de consumo de oxígeno. En la zona de descomposición, la población bacteriana aumenta. La zona séptica se caracteriza por una población bacteriana alta y niveles de oxígeno muy bajos. La zona séptica termina cuando el contaminante oxidable se agota y entonces la zona de recuperación comienza. En la zona de recuperación, la población bacteriana disminuye y el nivel del oxígeno disuelto se incrementa hasta que el agua recobra su condición original.

Aunque la DBO es una medida bastante realista de la calidad del agua en lo que concierne al consumo de sustancias biodegradables que requieren de oxígeno para su oxidación, la prueba para determinarla consume tiempo y es engorrosa de realizar. El carbono orgánico total (COT), se mide frecuentemente oxidando catalíticamente el carbono en el agua y midiendo el CO_2 que desprende. Se ha hecho popular porque la cantidad de COT se determina rápidamente por vía instrumental.

4.10 Contaminantes orgánicos

Aguas residuales

Como se muestra en la Tabla 4.4, las aguas residuales de fuentes domésticas, comerciales, de procesado o procesamiento de alimentos e industriales, contienen una amplia variedad de contaminantes, incluyendo contaminantes orgánicos. Algunos de estos contaminantes, particularmente las sustancias que demandan oxígeno (ver la Sección 4.9) —aceite, grasas y sólidos— se eliminan por los procesos primarios y secundarios de tratamiento de aguas residuales. Otros, como las sales, los metales pesados y los compuestos orgánicos refractarios (resistentes a la degradación) no son eliminados eficazmente.

La disposición o evacuación de aguas residuales tratadas inadecuadamente puede causar problemas severos. Por ejemplo, la evacuación fuera de la costa de esta agua, que antes era una práctica común de las ciudades costeras, da como resultado la formación de lechos de residuos. Las aguas de albañales municipales contienen típicamente cerca de 0.1% de sólidos, incluso después del tratamiento y éstos se sedimentan en el océano según un patrón típico, que se ilustra en la Figura 4.4. El agua residual tibia se eleva en el hipolimnion frío y es llevada en una u otra dirección por las mareas o corrientes. No se eleva por encima de la termoclina, sino que se dispersa como una nube de la que los sólidos caen en forma de lluvia hacia el fondo del océano. La agregación de los coloides de las aguas residuales auxiliada por las sales disueltas en el agua de mar (ver Capítulo 5), promueven la formación de sedimentos que contienen este lodo.

Otro importante problema relacionado con la disposición controlada de las aguas residuales es el lodo producido durante su tratamiento (ver el Capí-

Copyrighted material

Tabla 4.4: Algunos de los constituyentes primarios de las aguas residuales procedentes del alcantarillado de una ciudad

Constituyente	Fuentes potenciales	Efectos en el agua
Sustancias que demandan oxígeno	Mayormente materiales orgánicos, particularmente heces humanas	Los microorganismos de la fuente consumen oxígeno disuelto para degradarlas bajando su concentración y disponibilidad para otras especies
Compuestos orgánicos refractarios	Desechos industriales, productos domésticos	Tóxicos para la vida acuática
Virus	Desechos humanos	Causan enfermedades (posiblemente cáncer). Principal disuasivo del reciclado de las aguas residuales
Detergentes	Detergentes domésticos	Estética. Impiden la remoción de grasas y aceites. Tóxicos para la vida acuática
Fosfatos	Detergentes	Nutrientes de algas
Grasas y aceites	Cocina, procesado o procesamiento de alimentos, desechos industriales	Contaminación visual, dañinos para algunas formas de vida acuática
Sales	Desechos humanos, ablandadores de agua, desechos industriales	Incrementan la salinidad del agua
Metales pesados	Desechos industriales, laboratorios químicos	Toxicidad
Agentes quelantes	Algunos detergentes, desechos industriales	Solubilización y transporte de metales pesados
Sólidos	Todas las fuentes	Contaminación visual, dañinos para la vida acuática

tulo 5). Este lodo, formado por los materiales separados antes del tratamiento biológico y por la biomasa producida durante la biodegradación, contiene material orgánico que continúa degradándose lentamente, incluyendo a compuestos orgánicos refractarios y metales pesados. Las cantidades de lodo producidas, esencialmente en los sistemas aerobios de tratamiento, son realmente abrumadoras. Por ejemplo, la ciudad de Chicago produce, aproximadamente, 3 millones de toneladas de lodo cada año. La presencia de componentes potencialmente peligrosos, como los metales pesados, es una consideración principal para la disposición segura de tales cantidades de lodo.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

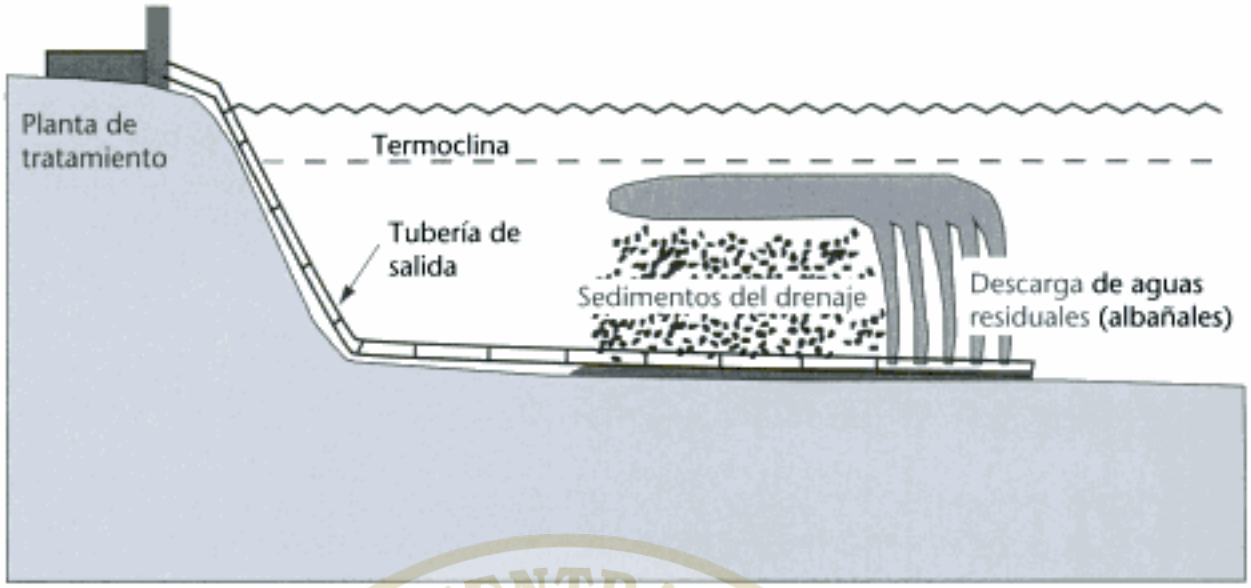


Figura 4.4 Sedimentación de sólidos a partir de la descarga de efluentes de aguas residuales en el fondo del océano

Es necesario un control cuidadoso de las fuentes de las aguas residuales para minimizar los problemas de contaminación generados por ellas. Particularmente, los metales pesados y los compuestos orgánicos refractarios deben controlarse en su origen para posibilitar el uso de las aguas residuales tratadas, para la irrigación, el reciclaje a los sistemas de agua o la recarga de las aguas subterráneas si su calidad lo permite.

Los jabones, detergentes y productos químicos asociados son fuentes potenciales de contaminantes orgánicos. Estos contaminantes se discuten brevemente a continuación.

Jabones, detergentes y sustancias formadoras de detergentes

Jabones

Los **jabones** son sales de ácidos grasos superiores, como el estearato de sodio, $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$. La acción de limpieza del jabón es el resultado, en gran medida, de su poder emulsificador y de su capacidad para disminuir la tensión superficial del agua. Este concepto puede entenderse considerando la naturaleza dual del anión de jabón. Un examen de su estructura muestra que el ión estearato consiste en una "cabeza" carboxílica iónica y una larga "cola" de hidrocarburo:



Copyrighted material

En presencia de aceites, grasas y otros materiales orgánicos insolubles en agua, la tendencia es que la "cola" del anión se disuelva en la materia orgánica, mientras que la "cabeza" permanece en la solución acuosa. Así, el jabón emulsiona o suspende, el material orgánico en el agua. En el proceso, los aniones forman micelas coloidales de jabón, como se muestra en la Figura 2.14 (Capítulo 2).

La desventaja primaria del jabón como agente de limpieza viene de su reacción con los cationes divalentes para formar sales insolubles de ácidos grasos:

$$2C_{17}H_{35}COO^{-}Na^{+} + Ca^{2+} \rightarrow Ca(C_{17}H_{35}CO_2)_2(s) + 2Na^{+} \qquad (4.10.1)$$

Estos sólidos insolubles, normalmente sales de magnesio o calcio, no son nada eficaces como agentes de limpieza. Además, los grumos insolubles forman depósitos desagradables en la ropa y en las máquinas lavadoras. Si se usa el jabón suficiente, todos los cationes divalentes pueden ser eliminados por su reacción con el jabón y el agua que lo contiene en exceso tendrá buenas cualidades de limpieza. Éste es normalmente el enfoque usado cuando se emplea jabón con agua no ablandada en la bañera o lavabo, donde pueden tolerarse las sales insolubles del magnesio y calcio. Sin embargo, en aplicaciones como el lavado de ropa, el agua debe ablandarse eliminando el calcio y el magnesio o bien acomplejándolos con sustancias como los polifosfatos (ver la Sección 4.16).

Aunque la formación de sales insolubles de calcio y magnesio ha dado por resultado el desuso del jabón como agente de limpieza para la ropa, cubertería y otros materiales, éste tiene distintas ventajas desde el punto de vista ambiental. Tan pronto como el jabón entra en las aguas residuales o en un sistema acuático, generalmente precipita como sales de calcio y magnesio. Por tanto, cualquier efecto que pudiera tener el jabón en solución se elimina. Con la eventual biodegradación, el jabón es completamente eliminado del medio ambiente. Por consiguiente, aparte de la formación ocasional de espumas indeseables, el jabón no causa ningún problema sustancial de contaminación.

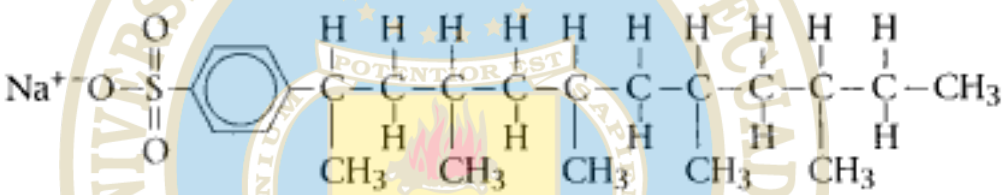
Detergentes

Los **detergentes** sintéticos tienen buenas propiedades de limpieza y no forman sales insolubles con los iones de la "dureza" como el calcio y el magnesio. Estos detergentes sintéticos tienen la ventaja adicional de ser sales de ácidos relativamente fuertes y, por consiguiente, no precipitan en las aguas ácidas como ácidos insolubles, una característica indeseable de los jabones. El potencial de los detergentes para contaminar el agua es alto debido a su uso extensivo en distintos mercados, tanto de consumidores, como en ámbi-

Copyrighted material

tos institucionales e industriales. Se consumen anualmente más de cuatrocientos cincuenta millones de kilogramos (mil millones de libras) de detergentes surfactantes en el mercado doméstico de los Estados Unidos y algo más en Europa. La mayor parte de este material, junto con otros ingredientes asociados con las formulaciones de los detergentes, se vierte en las aguas residuales.

El ingrediente clave de los detergentes es el surfactante o agente superficial activo, que actúa haciendo que el agua sea más "húmeda" y mejor agente de limpieza. Los surfactantes se concentran en la interfase del agua con los gases (el aire), los sólidos (la suciedad) y los líquidos inmiscibles (el aceite). Actúan así debido a su **estructura anfifílica** lo que significa que una parte de la molécula es un grupo polar o iónico (la cabeza) con una afinidad fuerte por el agua y la otra parte es un grupo hidrocarburo (la cola) con aversión por el agua. Este tipo de estructura se ilustra a continuación para la estructura del surfactante sulfonato de alquilbenceno, SAB (ABS, por sus siglas en inglés, *alkyl benzene sulfonate*):

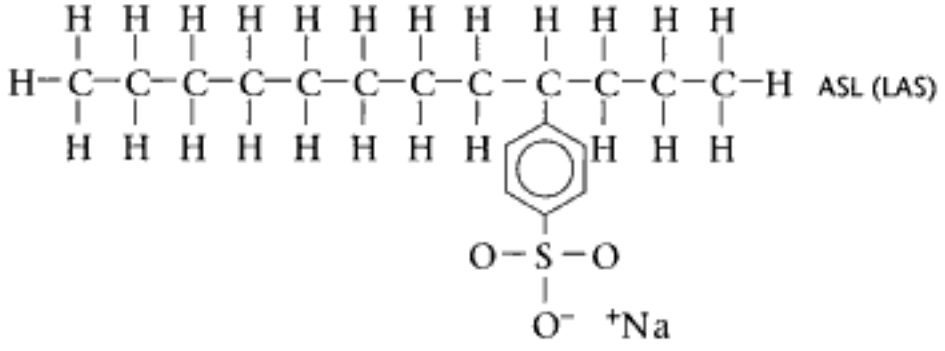


Hasta los primeros años de la década de los 60 del Siglo XX, el ABS o SAB era el surfactante más común usado en las formulaciones de detergentes. Sin embargo, adolece de la desventaja de biodegradarse muy lentamente, debido a su estructura en cadena ramificada (ver la Sección 3.10). Una manifestación objetable de los detergentes no biodegradables lo representó la "capa" de espuma que comenzó a aparecer en los vasos de agua potable en las áreas donde el agua residual se reciclaba a través del suministro doméstico de agua. Lechos espectaculares de espuma aparecieron cerca de las salidas del alcantarillado y en las plantas de tratamiento de las aguas residuales, informándose por lo menos de una muerte, cuando un individuo cayó en un lecho de espuma en una planta de tratamiento de aguas residuales asfixiándose por los gases contenidos en la espuma. De vez en cuando, el tanque de aireación entero de una planta de lodos activados quedaba asfixiado por una capa de espuma. Entre los otros efectos indeseables de los detergentes persistentes en los procesos de tratamiento de aguas residuales que los llevan están la disminución de la tensión superficial del agua, la desfloculación de coloides; la flotación de sólidos; la emulsificación de grasas y aceites y la destrucción de bacterias útiles. Por consiguiente, el ABS o SAB está siendo reemplazado por un surfactante biodegradable conocido como alquilsulfonato lineal, ASL o LAS, por sus siglas en inglés (*linear alkyl sulfonate*).

Copyrighted material

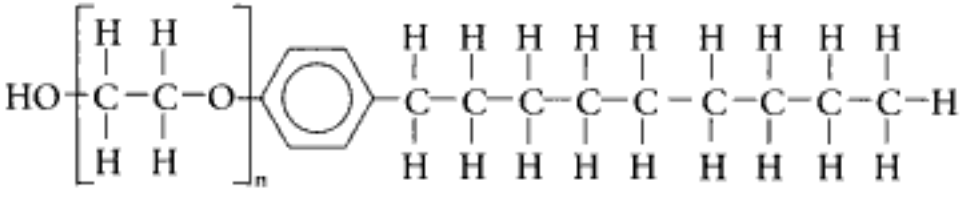
www.elsolucionario.org

El LAS o ASL, un bencensulfonato, tiene la fórmula estructural general ilustrada abajo, donde el anillo del benceno puede unirse a cualquier punto en la cadena alquílica excepto a los extremos:

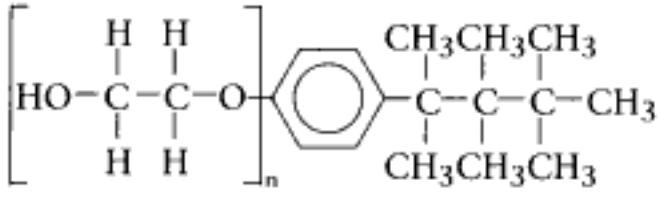


El LAS o ASL es más biodegradable que el ABS o SAB porque la porción alquílica del LAS no está ramificada y no contiene el carbono terciario que es tan perjudicial para la biodegradabilidad. En el caso de los EEUUA, desde que el LAS o ASL ha reemplazado al ABS o SAB en los detergentes, los problemas que provienen del agente surfactante en los detergentes (como la toxicidad para los alevines o pececillos) han disminuido grandemente y los niveles de agentes con actividad superficial encontrados en el agua han disminuido notablemente. Desafortunadamente, en países como México, las empresas transnacionales que todavía conservan plantas productoras de ABS o SAB en sus países de origen, exportan este producto por terceros países y lo siguen manteniendo en la formulación de los detergentes en el mercado contaminando los cuerpos o reservorios de agua de estos países.

Algunos surfactantes de detergentes son de tipo no iónico. Uno de estos detergentes, que ha demostrado ser problemático consiste de polietoxilatos de alquilfenol, como los dos compuestos mostrados a continuación (Pryor et al., 2002):



Polietoxilato de nonilfenol



Polietoxilato de 1,1,3,3-tetrametilfenol

Copyrighted material

Los polietoxilatos de alquilfenol son muy útiles como detergentes, agentes dispersantes, emulsificadores, solubilizadores y agentes humectantes. Con un uso anual estimado, sólo en los Estados Unidos de América, de 170 millones de kg, estas sustancias y sus productos de degradación, en los que las cadenas de polietoxilato se van acortando por la hidrólisis mediada microbianamente, tienden a "sobrevivir" el tratamiento biológico de las aguas residuales y a ser descargados con el efluente a la salida de la planta de tratamiento. Estos compuestos también se acumulan en el lodo de las aguas residuales, gran parte del cual es vertido a las tierras agrícolas. Se piensa que estos productos son xenoestrógenos (imitadores de las hormonas de estrógeno) y su potencial entrada en la cadena alimenticia desde los suelos tratados con lodo es preocupante. Debido a ello, se han restringido severamente los usos de estos compuestos en algunos países europeos.

Los formadores de detergente, que se añaden a los mismos para unirse con los iones que provocan la dureza, hacen alcalina la solución de detergente y mejoran grandemente la acción del surfactante, pueden causar problemas ambientales. Un detergente sólido comercial contiene sólo 10-30% de surfactante. Las formulaciones de los detergentes también contienen agentes que forman complejos y que se añaden para secuestrar al calcio y funcionar como formadores. Otros ingredientes de los detergentes incluyen a los intercambiadores de iones, álcalis (carbonato de sodio), silicatos de sodio anticorrosivos, estabilizadores de espuma de amida, carboximetilcelulosa para la formación de suspensiones de partículas de suelo, blanqueadores, suavizantes de tejidos, enzimas, abrillantadores ópticos, fragancias, tintes y sulfato de sodio como diluyente. Los polifosfatos anteriormente usados como formadores han causado la mayoría de las preocupaciones como contaminantes ambientales, aunque estos problemas se han resuelto grandemente en la medida en que los polifosfatos han sido eliminados en la formulación de los detergentes.

Las demandas crecientes en el rendimiento de los detergentes han llevado al uso de enzimas en formulaciones de detergente destinados a aplicaciones domésticas y comerciales. Hasta cierto grado, las enzimas sustituyen al cloro y a los fosfatos, los cuales pueden tener consecuencias perjudiciales al medio ambiente. Las lipasas y celulasas son las enzimas más útiles para su aplicación en los detergentes.

Los productos farmacéuticos y sus productos de degradación

Las aguas residuales reciben compuestos farmacéuticos y sus productos de degradación parcial, a consecuencia de la ingestión humana y al ser descartados cuando caducan. Las cantidades de estas sustancias en las aguas residuales en los países desarrollados pueden alcanzar del orden de 100 toneladas métricas por año (Ternes et al., 2002). Se han observado niveles de productos farmacéuticos comunes de alrededor de 1 µg/L en el agua de ríos. Aunque éstos son valores

Copyrighted material

relativamente bajos, representan una preocupación debido a la actividad biológica inherente a los productos farmacéuticos, que todavía no ha sido estudiada y evaluada. La Figura 4.5 muestra algunos de los productos farmacéuticos más comunes y sus compuestos de degradación detectados en el agua.

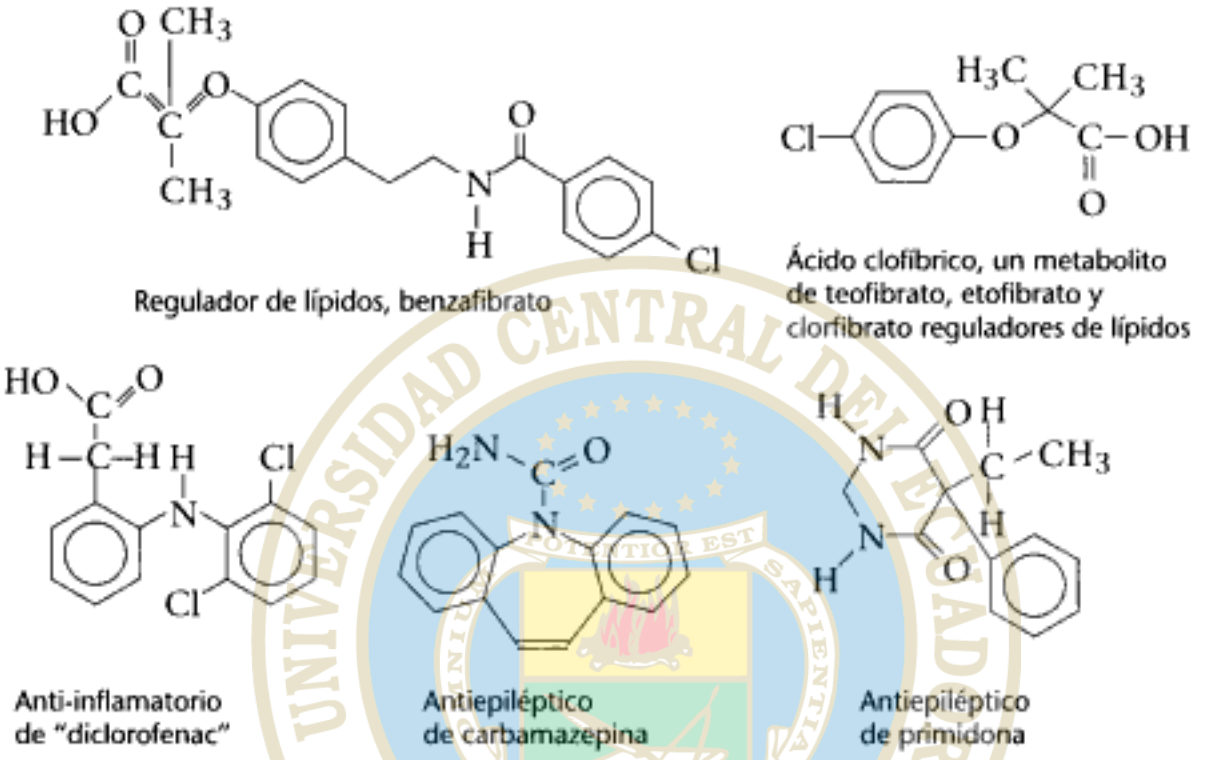
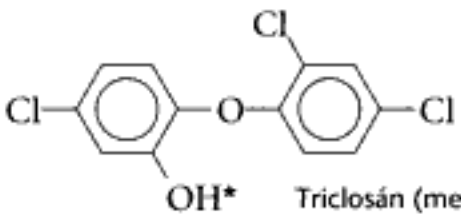


Figura 4.5 Productos farmacéuticos y metabolitos de importancia como contaminantes del agua

Bactericidas

Los bactericidas usados en productos de limpieza y de consumo pueden encontrarse en el agua. De éstos, uno de los más comunes es el triclosán,



Triclosán (metiltriclosán, que tiene un grupo $-CH_3$ substituido por el H designado como H*)

ampliamente usado en los jabones antibacterianos así como en otros artículos de consumo como champú, desodorantes, lociones, pasta dentífrica, ropa deportiva, zapatos, alfombras e, incluso, los contenedores de basura. Este compuesto y su derivado metílico se han encontrado en las aguas naturales en Suiza (Lindström et al., 2002).

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Estrógenos y sustancias similares en aguas residuales

Una clase de contaminantes del agua de particular interés que se encuentra ahora normalmente en las aguas residuales e incluso en sus efluentes ya tratados son los estrógenos, que pueden perturbar la actividad crucial de las glándulas endocrinas, que regulan el metabolismo y las funciones reproductoras de los organismos (Capítulo 11). Los organismos acuáticos, incluyendo los peces, ranas y reptiles como los caimanes, expuestos a tales sustancias pueden exhibir disfunciones reproductoras, alteraciones en las características sexuales secundarias y niveles anormales de esteroides en el suero. Tales sustancias incluyen los estrógenos exógenos, como el 17-etinil estradiol, dietilestilbestrol, mestranol, levonorgestrel y noretindrona, usados en los anticonceptivos orales, en el tratamiento de desórdenes hormonales y en el tratamiento del cáncer. Algunas sustancias sintéticas también actúan como estrógenos perturbadores. Los polietoxilatos y los surfactantes no iónicos, mencionados en la discusión sobre los detergentes y su producto principal de degradación, el persistente nonilfenol, son de primordial interés como contaminantes del agua. Aunque estas sustancias son menos potentes, en varios órdenes de magnitud, que las sustancias hormonales, el uso anual de millones de kilogramos de surfactantes no iónicos los hace un factor importante como contaminantes del agua.

Contaminantes orgánicos biorrefractarios

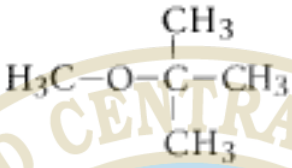
Globalmente se producen millones de toneladas de compuestos orgánicos cada año, apareciendo cantidades significativas de varios miles de estos compuestos como contaminantes del agua. La mayoría de ellos, particularmente los menos biodegradables, son sustancias a las que los organismos vivientes no han sido expuestos hasta años recientes. Frecuentemente, sus efectos en los organismos no son conocidos, particularmente en lo que concierne a exposiciones a largo plazo a niveles muy bajos. El potencial de los productos orgánicos sintéticos para causar daño genético, cáncer u otros efectos dañinos es inconfortablemente alto. Por el lado positivo, los plaguicidas orgánicos posibilitan un nivel de productividad agrícola sin la cual millones de personas padecerían de hambre. Los productos orgánicos sintéticos están ocupando cada vez más el lugar de los productos naturales (cuyos suministros son escasos). Es decir, los productos químicos orgánicos son esenciales para el funcionamiento de la sociedad moderna. Sin embargo, debido a su peligro potencial, la adquisición de conocimientos sobre su química ambiental debe tener una alta prioridad.

Los productos orgánicos biorrefractarios son los compuestos de más interés en las aguas residuales, particularmente cuando se encuentran en las fuentes de agua potable. Son sustancias pobremente biodegradables y a veces se les llama contaminantes orgánicos persistentes (COP) entre los cua-

Copyrighted material

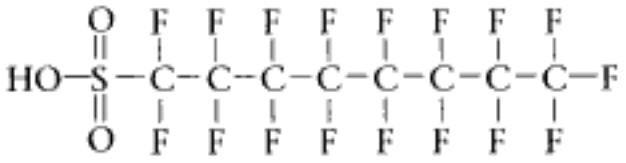
les destacan los hidrocarburos arílicos y/o clorados. Los compuestos biorrefractarios que pueden encontrarse en el agua incluyen benceno, cloroformo, cloruro de metilo, estireno, tetracloroetileno, tricloroetano y tolueno. Además de su potencial toxicidad, los compuestos biorrefractarios pueden causar problemas de sabor y olor en el agua. Estos compuestos no pueden eliminarse completamente por medio del tratamiento biológico y el agua contaminada con estos compuestos debe tratarse por métodos físicos y químicos, como el arrastre con aire, la extracción con disolventes, la ozonación y la adsorción en carbón.

El éter metilterbutílico, EMTB (MTBE, por sus siglas en inglés, *methyl tert-butyl ether*)

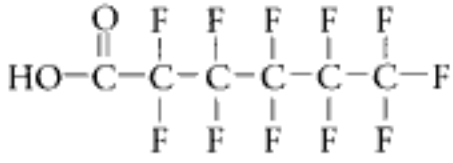


se está evitando gradualmente como promotor del aumento de "octanaje" en la gasolina, después de que apareció en los Estados Unidos de América como un contaminante a bajas concentraciones en el agua. Los niveles de este producto químico en lagos recreativos y embalses se han atribuido en gran parte a las emisiones de combustible sin quemar de las lanchas a motor recreativas y de las barcas con motores de dos tiempos que descargan sus residuos directamente al agua.

Los compuestos orgánicos perfluorados constituyen una clase única de contaminantes orgánicos persistentes. En la atmósfera, existen como derivados completamente fluorados de hidrocarburos, como el CF_4, donde se consideran como contaminantes atmosféricos y gases de invernadero potenciales (ver el Capítulo 9). Se han encontrado otros compuestos perfluorados que son ácidos orgánicos o sus sales como contaminantes del agua. Los contaminantes más comunes son las sales del ácido perfluorooctano sulfónico; otros son las sales de ácidos carboxílicos perfluorados, como el ácido perfluorohexanoico:



Ácido perfluoro-octano sulfónico



Ácido perfluorohexanoico

Desde los años cincuenta, se inició el uso comercial de compuestos de perfluorocarburos, principalmente como recubrimientos para resistir la suciedad y la grasa en los productos de papel, tejidos, material de alfombras y cuero. El protector de tejidos Scotchgard de la 3M Corporation contuvo originalmente sulfonatos de perfluorooctano, pero este uso se ha eliminado. También se usaron compuestos de perfluorocarburos como surfactantes en

Copyrighted material

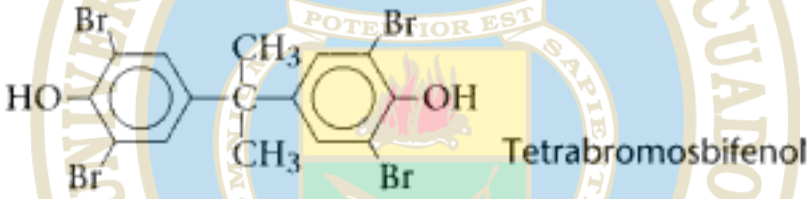
fluidos para perforaciones petroleras y espumas contra incendios. Otras aplicaciones incluyeron a los limpiadores alcalinos, formulaciones de pulimentos para pisos, baños de grabado e incluso en limpiadores de dentaduras. Se han detectado compuestos de perfluorocarburos en el agua, en la sangre e hígado de peces y en la sangre humana (Taniyasu et al., 2003).

Recientemente, los compuestos bromados han sido reconocidos como contaminantes del agua y ambientales de importancia. Estos compuestos se han utilizado como retardadores de flamas, principalmente para su uso en polímeros y textiles. Los tipos más comunes de compuestos bromados que pueden probablemente encontrarse como contaminantes son los éteres difenílicos polibromados y el tetrabromobisfenol:



2,2',4,4'tetrabromodifenil éter

Decabromodifenil éter



Tetrabromosbifenol

Como evidencia de exposición humana, se han encontrado éteres difenílicos polibromados en la leche materna en Alemania, Noruega y Suecia (Sjodin et al, 2003).

El peor accidente puntual de contaminación por compuestos bromados ocurrió en Michigan en 1973 cuando el retardador de fuegos bifenil polibromado (PBB, por sus siglas en inglés, *polybrominated byphenyl*) fue confundido accidentalmente con óxido de magnesio y mezclado con el alimento del ganado. Como consecuencia de la contaminación resultante, más de 30,000 reses, aproximadamente 6,000 cerdos, 1,500 ovejas, 1.5 millones de pollos, 8,200 kg (18,000 libras) de queso, 1,200 kg (2,700 libras) de mantequilla, 15,455 kg (34,000 libras) de productos lácteos secos y 5 millones de huevos tuvieron que ser destruidos. Las pérdidas económicas estimadas resultantes alcanzaron 100 millones de dólares.

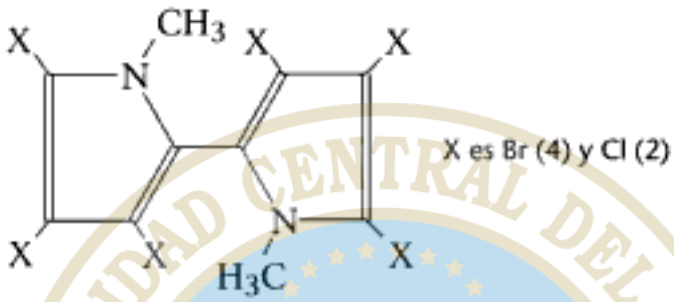
Compuestos clorados y bromados que se encuentran en la naturaleza

Aunque los compuestos orgánicos halogenados en el agua, como los plaguicidas discutidos en la Sección 4.11, normalmente se considera que son liberados de fuentes antropogénicas, se han identificado aproximadamente 2,400 sus-

Copyrighted material

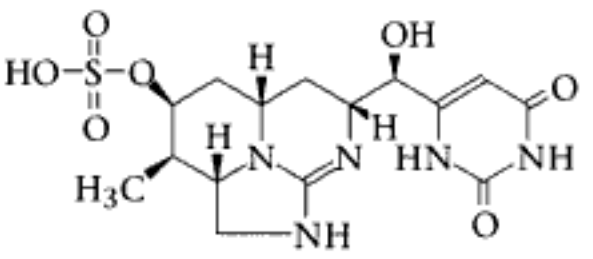
www.elsolucionario.org

tancias de tales compuestos provenientes de fuentes naturales. Éstos son producidos en gran parte por especies marinas, sobre todo algunos tipos de algas rojas, probablemente como agentes de defensa químicos. También se conocen algunos microorganismos marinos, gusanos, esponjas y túnidos que producen compuestos organoclorados y organobromados. Se ha observado la posible bioacumulación de una clase de compuestos con la fórmula $C_{10}H_6N_2Br_4Cl_2$ en varias especies de aves marinas de la región del Océano Pacífico (Tittlemier et al., 1999). Aunque la fórmula estructural del compuesto no pudo determinarse con certeza, los datos de espectrometría de masas indican que es el 1,1'-dimetil-tetrabromodicloro-2,2'-bipirrol (Ver a continuación):



Toxinas microbianas

Las bacterias y los protozoos en el agua pueden producir toxinas que pueden causar enfermedades o incluso la muerte. Las toxinas producidas en lagos, ríos y embalses por las cianobacterias, que incluyen a las Anabaena, Microcistis y Nodularia, han causado efectos adversos a la salud en Australia, Brasil, Inglaterra y en otras partes del mundo (Haider et al., 2003). Hay aproximadamente 40 especies de cianobacterias que producen toxinas pertenecientes a seis grupos químicos. La toxina cilindrospermopsina producida por las cianobacterias ha envenenado a personas que han bebido el agua contaminada por la toxina. Un incidente similar ocurrió al inicio de los años ochenta en Palm Island, al norte de Queensland, Australia, por la toxina producida por Cilindrospermopsis raciborskii (Griffiths y Saker, 2003). En Caruara, Brasil, en 1996, 131 pacientes de un centro de diálisis que usaron agua tratada inadecuadamente de un depósito contaminado por las toxinas de cianobacterias se enfermaron con dolores de cabeza, náuseas, vómitos y visión borrosa. De estos pacientes, 52 murieron por los efectos de las cianotoxinas. La toxina cilindrospermopsina fue identificada en el agua usada para preparar soluciones intravenosas para los pacientes de Caruara:



Cilindrospermopsina

Copyrighted material

La mayoría de los protozoos u organismos protozoarios que producen toxinas pertenece al orden **dinoflagellata**, los cuales son especies predominantemente marinas. Las células de estos organismos están encerradas en cubiertas de celulosa que a menudo tienen bellos diseños. Entre los efectos causados por las toxinas de estos organismos están los desórdenes gastrointestinales, respiratorios y de la piel en seres humanos; las muertes en masa de varios animales marinos y las parálisis causadas por la ingestión de mariscos infestados.

El crecimiento marino de los dinoflagelados está caracterizado por incidentes ocasionales en que se multiplican a una velocidad explosiva tal que colorean el agua de amarillo, verde-olivo o rojo por las enormes cantidades generadas. En 1946, algunas secciones de la costa de la Florida llegaron a estar tan afectadas por la "la marea roja" que el agua se puso viscosa y a lo largo de muchos kilómetros (muchas millas), las playas se ensuciaron con los restos de peces muertos, mariscos, tortugas y otros organismos marinos afectados por las toxinas de estos organismos. El rocío del mar en estas áreas se volvió tan irritante que las escuelas costeras y los centros turísticos fueron cerrados.

El mayor peligro de las toxinas de dinoflagellata para los humanos viene de la ingestión de mariscos, como los mejillones y almejas que han acumulado protozoos del agua de mar. Es por esta razón que el material tóxico se conoce como veneno paralizador de mariscos. Una cantidad de sólo 4 mg de esta toxina, que se encuentre en varios mejillones o almejas severamente infestados, puede ser fatal para un ser humano. La toxina deprime la respiración y afecta el corazón, produciendo en los casos extremos un paro cardíaco completo.

4.11 Los plaguicidas en el agua

La introducción del DDT durante la Segunda Guerra Mundial marcó el principio de un período de crecimiento muy rápido en el uso de los pesticidas. Estos se emplean para muchos propósitos diferentes. Los productos químicos usados en el control de invertebrados incluyen **insecticidas**, **molusquicidas** para el control de caracoles y babosas y **nematicidas** para el control de lombrices microscópicas. Los vertebrados son controlados por **rodenticidas** que matan a los roedores, los **avicidas** se usan para repeler a los pájaros y los **piscidas** son usados en el control de los peces indeseables en estanques o granjas acuícolas. Los **herbicidas** se usan para matar plantas indeseables o maleza, aplicándose como reguladores de crecimiento, defoliantes y desecantes de la plantas para varios propósitos durante el cultivo de especies deseables. Los **fungicidas** se usan contra los hongos, los **bactericidas** contra las bacterias y los **alguicidas** contra las algas. Hasta mediados de los años

Copyrighted material

noventa, la agricultura en los Estados Unidos de América usó aproximadamente 365 millones de kg de plaguicidas por año, mientras que aproximadamente 900 millones de kg de insecticidas se usaron en aplicaciones no agrícolas, incluyendo la silvicultura, paisajística, jardinería, distribución de alimentos y control de mascotas domésticas. La producción de insecticidas ha permanecido casi constante durante las últimas tres o cuatro décadas. Sin embargo, los insecticidas y fungicidas son los pesticidas más importantes con respecto a la exposición humana en la comida porque se aplican poco antes o incluso después de las cosechas. La producción de herbicidas ha aumentado a medida que los productos químicos han reemplazado al cultivo de la tierra en el control de malas hierbas y ahora se contabilizan como la mayoría de los pesticidas agrícolas. Existe el potencial para que grandes cantidades de plaguicidas entren directamente en el agua en aplicaciones como el control de mosquitos o, indirectamente, a causa de la escorrentía de tierras agrícolas principalmente.

Productos naturales insecticidas, piretrinas y piretroides

Las plantas proporcionan varias clases importantes de insecticidas, que incluyen la nicotina del tabaco, la rotenona de ciertas raíces de legumbres, y las piretrinas (ver las fórmulas estructurales en la Figura 4.6). Debido a la forma en que se aplican y a su biodegradabilidad, estas sustancias no parecen ser contaminantes importantes del agua.

Las piretrinas y sus análogos sintéticos representan ambos lo más antiguo y, a la vez, lo más novedoso de los insecticidas. Los extractos de crisantemo seco o flores de piretro que contienen la piretrina I y sus compuestos relacionados, se conocen desde hace muchos siglos por sus propiedades insecticidas y pueden incluso haberse usado como insecticidas botánicos en China hace casi 2000 años. Las fuentes comerciales más importantes de las piretrinas insecticidas son las variedades de crisantemo que crecen en Kenya. Las piretrinas tienen varias ventajas como insecticidas, que incluyen la fácil degradación enzimática, que los hace relativamente seguros para los mamíferos; la capacidad de paralizar rápidamente ("poner fuera de combate") a los insectos voladores y buenas características de biodegradabilidad.

En años recientes se han producido ampliamente como insecticidas, análogos sintéticos de las piretrinas, los piretroides. El primero de éstos fue el "aletrín" y otro ejemplo común es el "fenvalerato" (ver las estructuras en la Figura 4.6). Es conveniente mencionar que casi todos los nombres asignados a los plaguicidas sintéticos son palabras que no existen en ninguna lengua y que fueron acuñados por las empresas que los producen.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

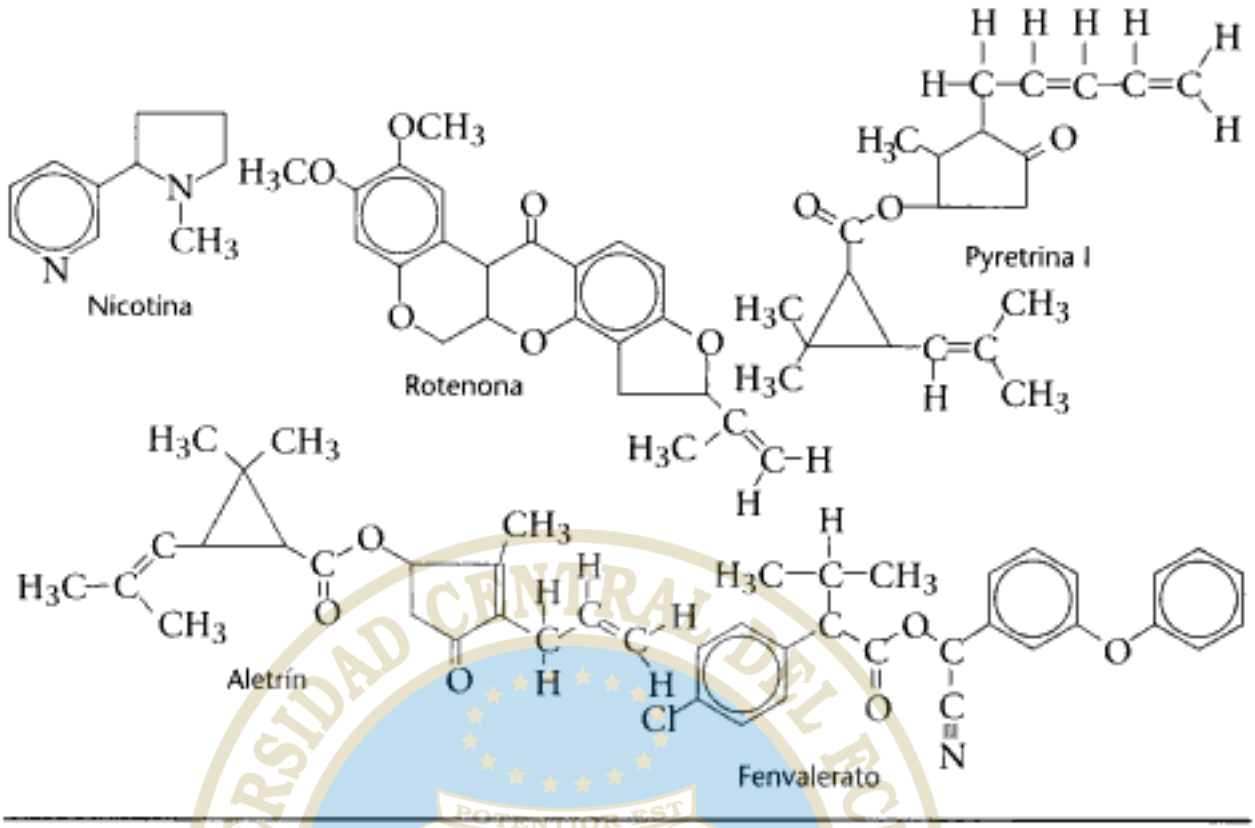


Figura 4.6 Insecticidas botánicos comunes y análogos sintéticos de las piretrinas

DDT e insecticidas organoclorados

Los hidrocarburos clorados o insecticidas organoclorados son compuestos de hidrocarburos en los que varios átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de Cl. Las fórmulas estructurales de varios insecticidas de hidrocarburos clorados se muestran en la Figura 4.7. Puede verse que las fórmulas estructurales de muchos de estos insecticidas son muy similares; el "dieldrín" y el "endrín" son estereoisómeros. Estos insecticidas fueron los más comúnmente usados en los años sesenta, del Siglo XX; sin embargo en gran medida han sido prohibidos en su uso general debido a su toxicidad y, particularmente, a su acumulación y persistencia en las cadenas alimenticias. Se discuten brevemente aquí, principalmente por su interés histórico y porque sus residuos en suelos y sedimentos todavía contribuyen a la contaminación del agua. También se presentan porque, a pesar de estar prohibidos en muchos países, las empresas de esos países donde están prohibidos todavía los producen y exportan a otras naciones donde no existen legislaciones que impidan su utilización, lo que hace que continúen contaminando la hidrosfera.

De los insecticidas organoclorados, el más notable ha sido el DDT (diclorodifeniltricloroetano o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano que se usó en cantidades masivas después de la Segunda Guerra Mundial. Tiene una toxicidad aguda baja para los mamíferos, aunque hay alguna evidencia de

Copyrighted material

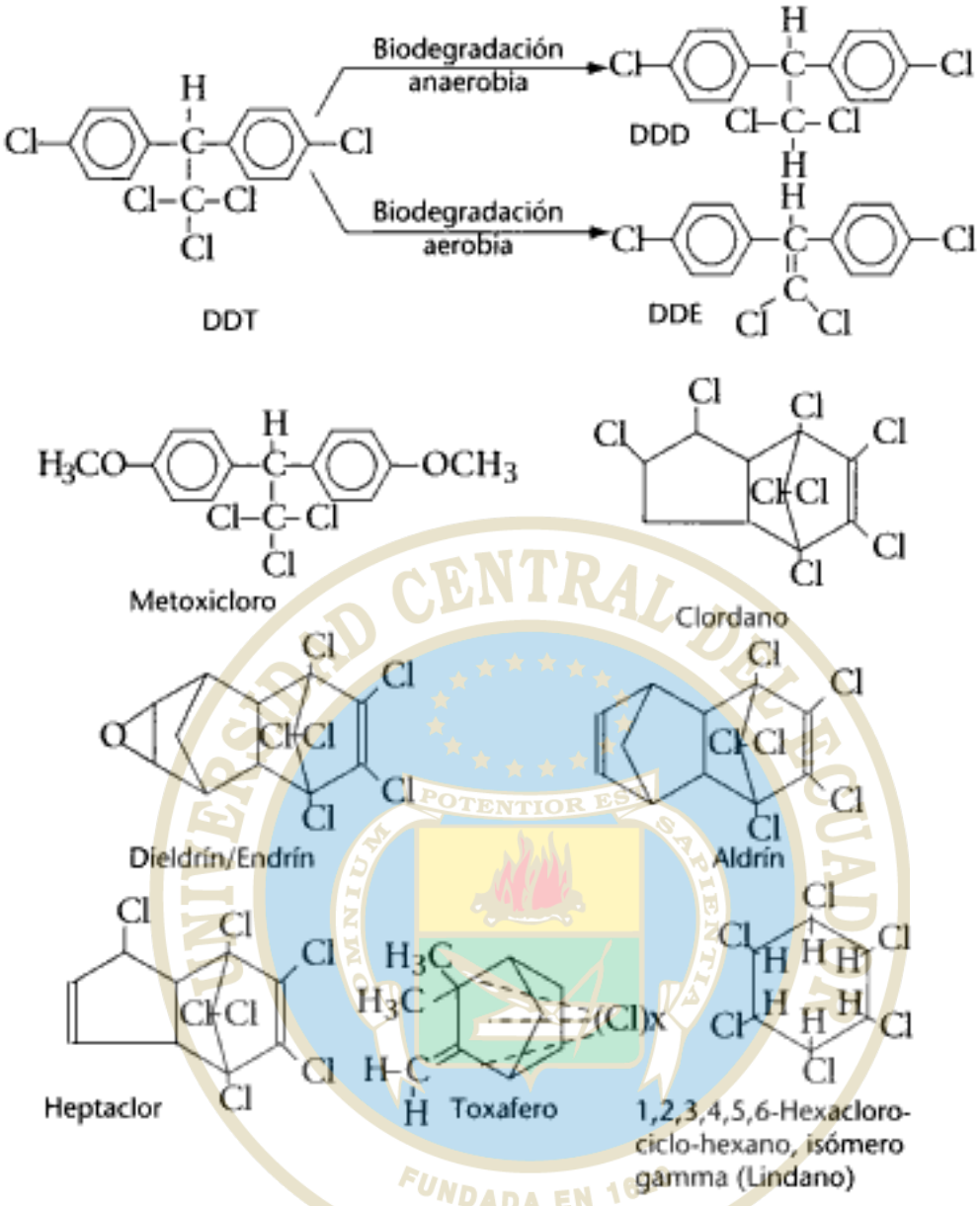


Figura 4.7 Insecticidas organoclorados comunes

que podría ser carcinogénico. Es un insecticida muy persistente y se acumula en las cadenas alimenticias. Fue prohibido en los Estados Unidos de América desde 1972. Sin embargo, el DDT y sus productos comunes de biodegradación, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)eteno (DDE) y 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano (DDD) todavía se encuentran en algunos sedimentos. Durante algún tiempo, el **metoxicloro** fue un sustituto popular del DDT, razonablemente biodegradable y con toxicidad baja para los mamíferos. Los compuestos estructuralmente similares **clordano, aldrín, dieldrín/endrín** y **heptacloro**, todos ahora prohibidos para su aplicación en los Estados Unidos de América, comparten características comunes de alta persistencia y sospecha de carcinogenicidad potencial.

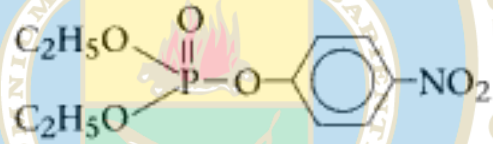
Copyrighted material

El **toxafeno** es una mezcla de hasta 177 compuestos individuales producidos por cloración del "camfeno", un terpeno aislado de los árboles de pino. Esta cloración da un material que contiene aproximadamente un 68% de cloro y tiene como fórmula empírica $C_{10}H_{10}Cl_8$. Este compuesto tuvo su uso más amplio, comparado con cualquier otro insecticida agrícola, particularmente en los cultivos de algodón. Fue empleado para incrementar la acción de otros insecticidas, especialmente el DDT y, en años posteriores, el "metil paratión".

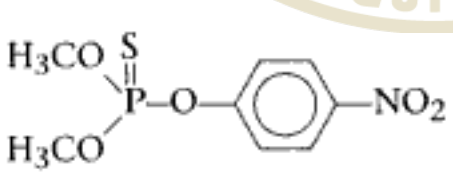
Otro caso de producción extensiva para su uso como pesticida, corresponde a una mezcla de cinco isómeros, 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano. Sólo el isómero *gamma* es eficaz como insecticida, mientras que los otros isómeros dan un olor mohoso al producto. Todos ellos tienden a experimentar bioacumulación. Una formulación del isómero *gamma* esencialmente puro se ha comercializado como el insecticida llamado **lindano**.

Insecticidas organofosforados

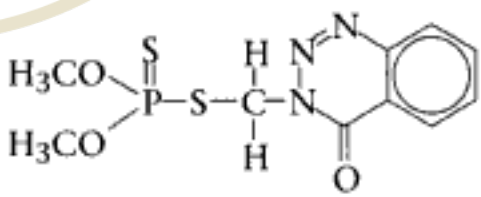
Los insecticidas organofosforados son compuestos orgánicos que contienen fósforo, algunos de los cuales son ésteres orgánicos del ácido ortofosfórico como el "paraoxón":



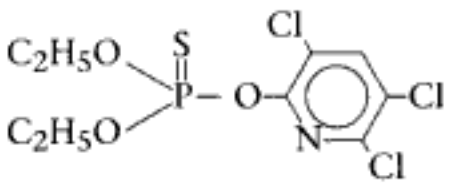
Más comúnmente, los compuestos de fósforo insecticidas son compuestos de fosfotionato y fosfoditionato, como los que se muestran en la Figura 4.8. Tienen un grupo = S en lugar de un grupo = O unido al fósforo.



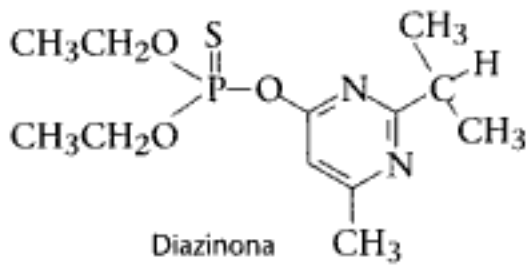
Metil paratión



Azinfos-metilo



Clopirifos (Dursban®)



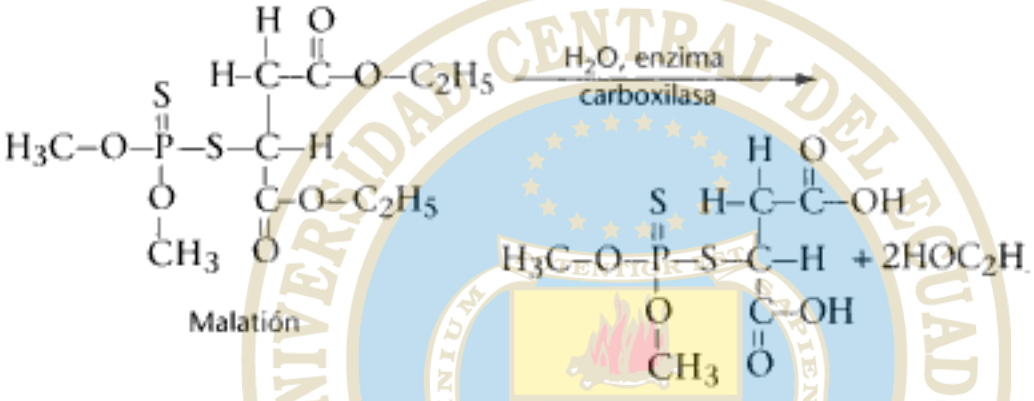
Diazinona

Figura 4.8 Ejemplos de insecticidas de fosfotionato y fosfoditionato ("metil-azinfos")

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Las toxicidades de los insecticidas de organofosforados varían en gran medida. Su efecto tóxico mayor es la inhibición de la acetilcolinesterasa, una enzima esencial para la función nerviosa. Por ejemplo, se sabe que sólo 120 mg de "paratión" es capaz de matar a un ser humano adulto, mientras que una dosis de 2 mg es suficiente para matar a un niño. La mayoría de los envenenamientos accidentales han ocurrido por absorción a través de la piel. Desde que empezó su uso, varias cientos de personas han muerto por el "paratión". En contraste, el **malatión** muestra cómo las diferencias en la fórmula estructural pueden causar diferencias pronunciadas en las propiedades de los pesticidas organofosforados. El malatión tiene dos enlaces carboxiéster que son hidrolizables por las enzimas carboxilasas a productos relativamente no tóxicos, como se muestra en la siguiente reacción:



(4.11.1)

Las enzimas que efectúan la hidrólisis del malatión se encuentran en los mamíferos, pero no en los insectos, por lo que los mamíferos pueden desintoxicarse el malatión y los insectos no. El resultado es que el malatión tiene actividad insecticida selectiva. Por ejemplo, aunque el malatión es un insecticida muy eficaz, su DL o LD_{50} (dosis letal que mata al 50% de los sujetos en una prueba biológica de laboratorio, *lethal dose*, en inglés), para los machos de ratas adultas de laboratorio es aproximadamente 100 veces la del paratión, lo que refleja la toxicidad mucho más baja para los mamíferos del malatión comparada con algunos de los insecticidas organofosforados más tóxicos, como el paratión.

Al contrario de los compuestos organohalogenados, los organofosforados, que desplazaron a aquéllos en gran medida, experimentan una rápida biodegradación y no se bioacumulan. Debido a su alta biodegradabilidad y uso restringido, los organofosforados son de importancia comparativamente pequeña como contaminantes del agua.

Carbamatos

Los derivados orgánicos del ácido carbámico con propiedades pesticidas, cuya fórmula se muestra en la Figura 4.9, se conocen colectivamente como carbamatos. Los plaguicidas tipo carbamatos se han usado ampliamente por-

Copyrighted material

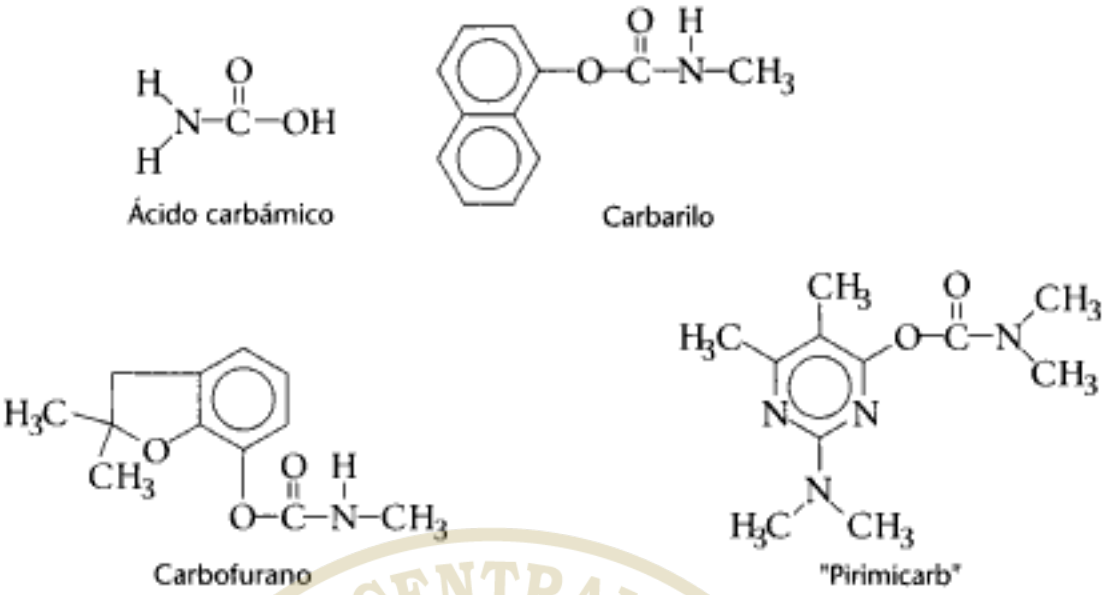


Figura 4.9 Ácido carbámico y tres carbamatos insecticidas

que algunos son más biodegradables que los anteriormente populares insecticidas organoclorados y tienen más bajas toxicidades dérmicas que la mayoría de los pesticidas organofosforados comunes.

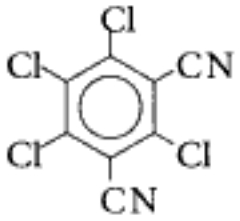
El "carbarilo" se usa ampliamente como insecticida en céspedes y jardines. Tiene una toxicidad baja para los mamíferos. El "carbofurano" tiene una alta solubilidad en agua y actúa como un insecticida sistémico de plantas, es decir, es tomado por las raíces y hojas de las plantas, de manera que los insectos son envenenados por el material de la planta de la que se alimentan. El "pirimicarb" se usa ampliamente en la agricultura como **apicida** sistémico. A diferencia de muchos de los carbamatos, es bastante persistente, con una tendencia fuerte a unirse al suelo.

Los efectos tóxicos de los carbamatos para los animales se deben al hecho de que estos compuestos inhiben la acetilcolinesterasa. Al contrario de algunos de los insecticidas organofosforados, los carbamatos lo hacen sin necesidad de experimentar una biotransformación anterior y, por consiguiente, son clasificados como inhibidores directos. Su inhibición de la acetilcolinesterasa es relativamente reversible. La pérdida de la actividad de inhibición de la acetilcolinesterasa puede ser el resultado de la hidrólisis del éster del carbamato, que puede ocurrir metabólicamente.

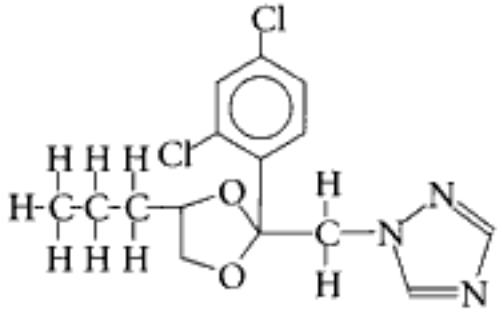
Fungicidas

Los fungicidas se aplican ampliamente a las cosechas de cereales y alimentos para prevenir infecciones fúngicas de estas cosechas. Debido a esto, los fungicidas tienen potencial para contaminar el agua. En la Figura 4.10 se mues-

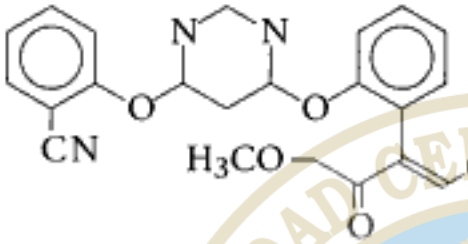
Copyrighted material



Clorotalonil



Propiconazol, un fungicida "triazol"



Azoxistrobín, un fungicida "estrobilurín"

Figura 4.10 Tres ejemplos de fungicidas ampliamente usados que pueden ser de interés como contaminantes potenciales del agua

tran las fórmulas estructurales de tres fungicidas usados comúnmente. De los que se muestran, el "clorotalonil" se ha usado a lo largo de más de 30 años con aplicaciones anuales en los Estados Unidos de América de más de 5 millones de kg. Se consume típicamente en una proporción de 1 kg por hectárea por aplicación, con 4-9 aplicaciones por año. Los fungicidas de "estrobilurín" ejemplificados por los "azoxistrobín" y los fungicidas del "triazol" como el "propiconazol" entraron en uso durante los años noventa del Siglo XX y han sido efectivos, aunque se han encontrado algunos problemas con la resistencia.

Herbicidas

Los herbicidas, al aplicarse en millones de hectáreas o acres de tierras de labrantío en todo el mundo, son contaminantes del agua difundidos como resultado de su uso intensivo. Normalmente se encuentran herbicidas en aguas superficiales y en aguas subterráneas. Entre los que se encuentran normalmente están las "atrazina", "simazina" y "cianazina", que se usaron ampliamente para controlar las malas hierbas en el maíz y en la soja o soya, como se le conoce en el continente americano, en los estados del "Cinturón de Maíz" Kansas, Nebraska, Iowa, Illinois y Missouri de los EEUUA. Otros herbicidas encontrados en el agua incluyen al "prometón", "metolaclor", "metribuzín", "tebutiurón" y "alaclor".

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Compuestos bipiridílicos

Como se muestra por las estructuras en la Figura 4.11, un compuesto bipiridílico contiene 2 anillos de piridina por molécula. Los dos compuestos importantes de este tipo con propiedades de pesticidas son los herbicidas "diquat" y "paraquat", cuyas fórmulas estructurales se ilustran a continuación en la Figura 4.11.

Otros miembros de esta clase de herbicidas incluyen "clormequat", "morfamquat" y "difenzoquat". Aplicados directamente al tejido de las plantas, estos compuestos destruyen rápidamente las células de la planta y dan una apariencia de congelación a la misma. Sin embargo, estos herbicidas se unen tenazmente al suelo, sobre todo a la fracción mineral de arcilla lo que produce la pérdida rápida de su actividad herbicida, de tal manera que los campos rociados pueden plantarse después de un día o dos de la aplicación del herbicida.

El "paraquat", que fue registrado para su uso en 1965, ha sido uno de los herbicidas bipiridílicos más usados. Altamente tóxico, tiene la reputación de haber sido "responsable de centenares de muertes humanas" (Gosselin et al., 1984).

La exposición a niveles fatales o peligrosos de paraquat puede ocurrir por todas las vías, incluyendo la inhalación del aerosol, el contacto con la piel, la ingestión e, incluso, las inyecciones hipodérmicas suicidas.

A pesar de estas posibilidades y de su aplicación extensa, el paraquat se usa seguramente sin efectos nocivos cuando se siguen los procedimientos apropiados.

Debido a su extenso uso como herbicida, existe la posibilidad de contaminación sustancial de los alimentos con paraquat. Se ha observado también la contaminación del agua potable.

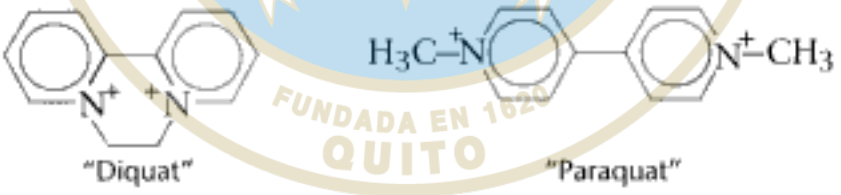


Figura 4.11 Los dos principales herbicidas bipiridílicos (forma catiónica)

Compuestos heterocíclicos del nitrógeno con propiedades herbicidas

Varios herbicidas importantes contienen tres átomos de nitrógeno heterocíclico en estructuras de anillo y, por consiguiente, se llaman "triazinas" (ver la Figura 4.12). Los herbicidas triazínicos inhiben la fotosíntesis. La selectividad se gana por la incapacidad de las plantas objeto del tratamiento para metabolizar y desintoxicar el herbicida. El ejemplo más común y establecido por más tiempo es la "atrazina", ampliamente usada en el cultivo del maíz y que es un contaminante del agua extendido en las regiones donde crece esta planta. Otro miembro de esta clase es el "metribuzín", que se usa ampliamente en la soya, la caña de azúcar y el trigo.

Copyrighted material

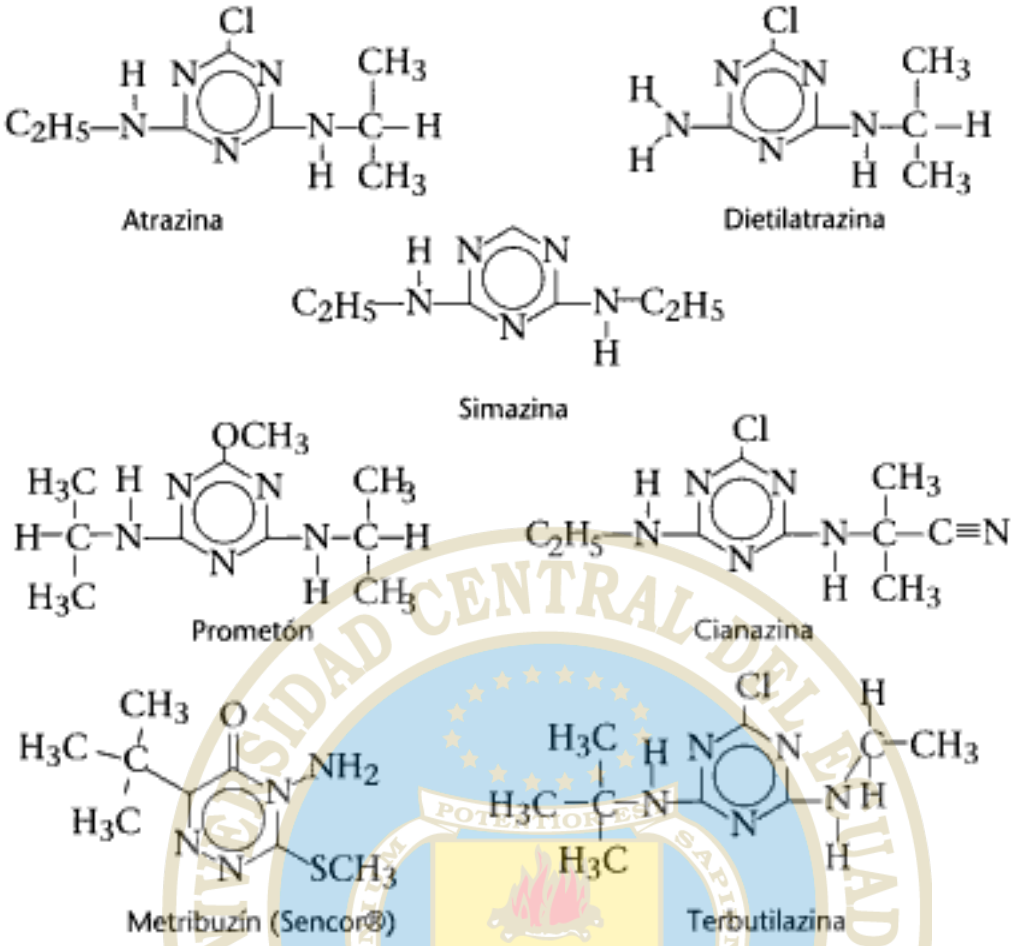


Figura 4.12 Herbicidas triazínicos. Estos compuestos normalmente se encuentran como contaminantes del agua en áreas agrícolas donde son ampliamente usados

Herbicidas clorofenóxicos

Los herbicidas clorofenóxicos, como el 2,4-D y el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) mostrados en la Figura 4.13, fueron producidos a gran escala para el

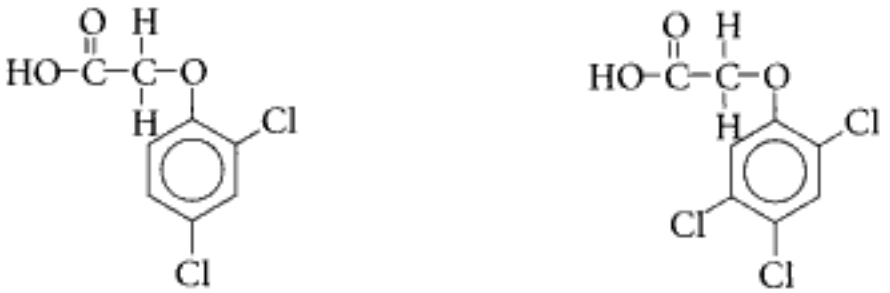


Figura 4.13 Herbicidas clorofenóxicos

Copyrighted material

control de malezas y matorrales y como defoliantes militares. Esta última aplicación fue de particular preocupación debido a la presencia del contaminante TCDD (ver adelante) como subproducto industrial de su producción.

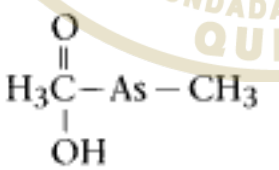
Herbicidas misceláneos

Muchos herbicidas que son ambientalmente importantes no entran en las clasificaciones descritas anteriormente. De éstos, los más comúnmente usados, que probablemente sean encontrados como contaminantes del agua, se muestran en la Figura 4.14.

Los herbicidas derivados de la nitroanilina se caracterizan por la presencia de NO_2 y un grupo $-NH_2$ sustituido en un anillo bencénico, como se muestra para el "trifluralín". Esta clase de herbicidas está ampliamente representado en aplicaciones agrícolas e incluye el "benefín" (Balan®), "orizalín" (Surflan®), "pendimetalín" (Prowl®) y "flucoralín" (Basalin®).

Una amplia variedad de reactivos químicos también se han usado como herbicidas convirtiéndose en contaminantes potenciales del agua. Uno de estos compuestos es el "R-mecoprop" (Figura 4.14). Otros tipos de herbicidas incluyen las ureas y las amidas sustituidas, los carbamatos ya mencionados como insecticidas y los tiocarbamatos.

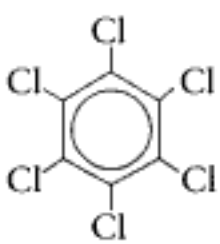
Hasta aproximadamente 1960, el trióxido de arsénico y otros compuestos inorgánicos de arsénico (ver la Sección 4.4) se emplearon para eliminar las malezas. Debido a las proporciones increíblemente altas de aplicación de hasta varios cientos de kilogramos por hectárea (1 ha = 2,24 acres) y porque el arsénico es no-biodegradable, todavía existe el potencial de una contaminación arsenical de las aguas superficiales y subterráneas de los campos anteriormente tratados con arsénico inorgánico. Los compuestos arsenicales orgánicos, como el ácido cacodílico, también se han aplicado ampliamente para combatir las malezas y también contaminan las aguas del planeta:



Óxido de hidroxidimetilarsina, ácido cacodílico

Subproductos de la fabricación de plaguicidas

La fabricación de pesticidas organoclorados está asociada a varios problemas de contaminación de agua y de salud. Por ejemplo, el hexaclorobenceno, resistente a la degradación



Copyrighted material

www.elsolucionario.org

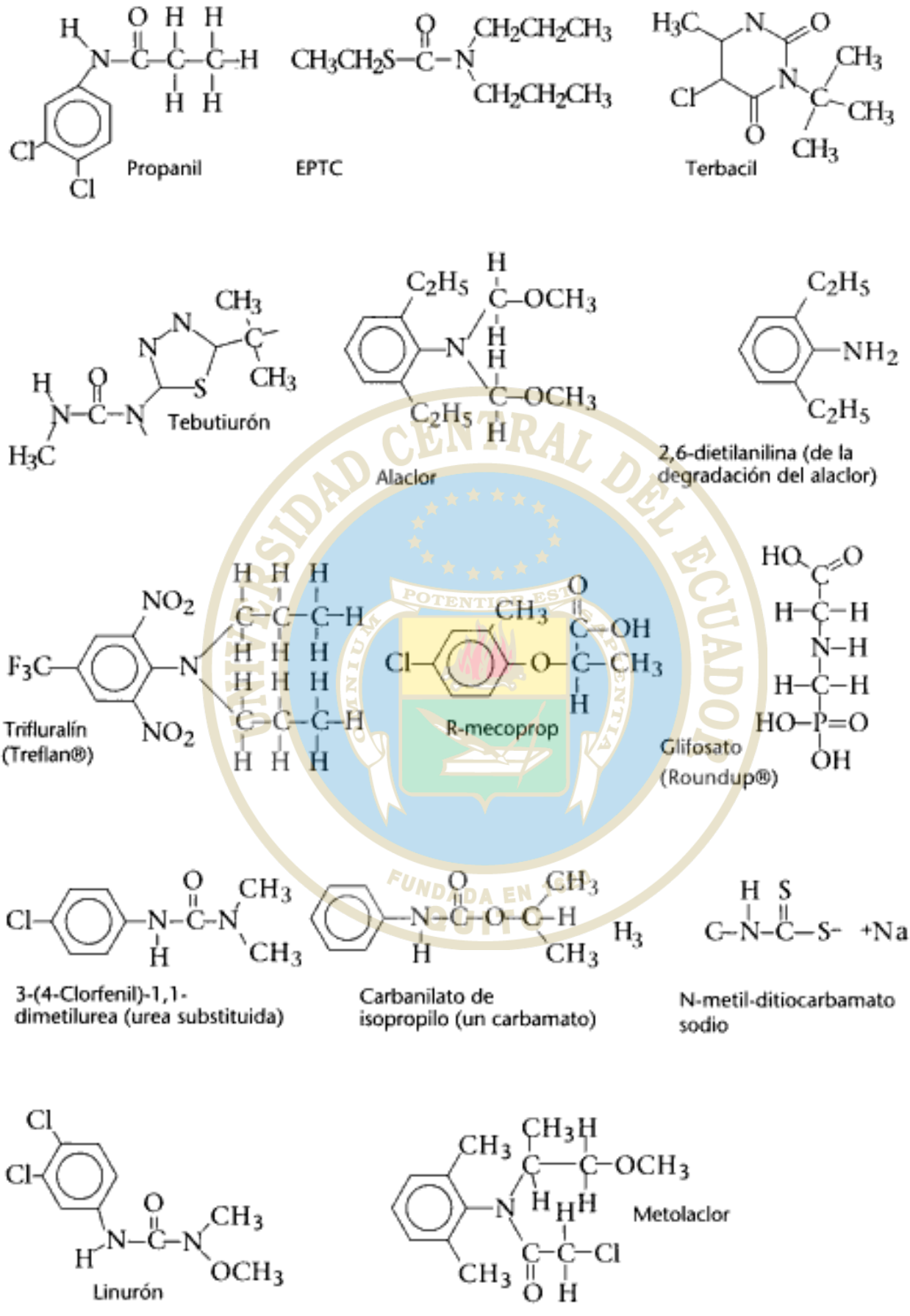


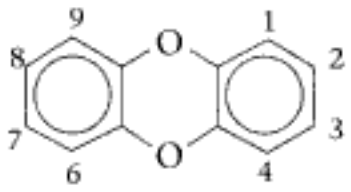
Figura 4.14 Herbicidas misceláneos, algunos de los cuales se encuentran normalmente como contaminantes del agua

Copyrighted material

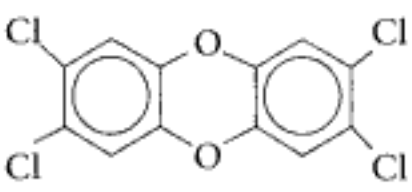
se usa como materia prima para la síntesis de otros plaguicidas y se ha encontrado a menudo en el agua.

Los subproductos más notorios de la fabricación de los plaguicidas son las **dibenzodioxinas policloradas**. Pueden intercambiarse de 1 a 8 átomos de cloro por otros tantos de H en la dibenzo-p-dioxina (Figura 4.15), produciendo un total de 75 posibles derivados clorados. Normalmente llamadas "dioxinas", estas especies tienen una elevada importancia medioambiental y toxicológica. De las dioxinas, el contaminante y residuo peligroso más notable, es el compuesto **2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD)**, a menudo simplemente referido como "**dioxina**." Este compuesto, que es uno de los más tóxicos de todas las sustancias sintéticas para algunos animales, se genera como contaminante a baja concentración en la fabricación de algunos compuestos organohalogenados aromáticos que contienen oxígeno, como los herbicidas clorofenóxicos (mencionados previamente en esta sección), sintetizados por procesos usados hasta los años sesenta del Siglo XX.

La TCDD tiene una presión de vapor muy baja, de sólo 1.7×10^{-6} mm de Hg a 25°C, un elevado punto de fusión, de 305°C y una solubilidad en agua de sólo 0.2 µg/L. Es térmicamente estable hasta aproximadamente 700°C, tiene un alto grado de estabilidad química y es poco biodegradable. Es muy tóxica para algunos animales, con una DL o LD_{50} de alrededor de sólo 0.6 µg/kg de masa corporal en los cobayos machos. El tipo y grado de su toxicidad para los humanos son desconocidos; solamente se sabe que causa una severa afectación en la piel llamada cloracné (como el sufrido en 2004 por un líder de Europa oriental por un envenenamiento provocado). Debido a sus propiedades, la TCDD es un contaminante ambiental estable, persistente y un peligroso constituyente de los desechos de considerable preocupación. Ha sido identificado en algunas emisiones de incineraciones municipales, en las que se cree que se forma cuando el cloro de la combustión de los compuestos organoclorados reacciona con el carbono en el incinerador.



Dibenzo-*p*-dioxina



2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*p*-dioxina

Figura 4.15 Dibenzo-p-dioxina y 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), a menudo llamadas simplemente "dioxinas". En la estructura de la dibenzo-p-dioxina, cada número se refiere a un átomo de carbono al cual está unido un átomo de H y los nombres de los derivados se basan en los átomos de carbono en los que se han sustituido los átomos de H por otro grupo, como puede verse por la estructura y el nombre de la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina

Copyrighted material

La dioxina TCDD ha sido un contaminante ambiental muy publicitado por su disposición impropia o inadecuada. El caso más notable de contaminación de TCDD fue resultado de rociar aceite de transformadores eléctricos de desecho que contenía TCDD en los caminos y en las pistas hípicas o rodeos en Missouri en los inicios de los años 70 del Siglo XX. El aceite fue usado para intentar controlar el polvo en estas áreas. La magnitud de la contaminación fue revelada por estudios conducido en los finales de 1982 y los inicios de 1983. Como resultado, la EPA de EEUUA compró el pueblo entero de Times Beach contaminado con TCDD, en Missouri, en marzo de 1983, a un costo de $33 millones de dólares. Como consecuencia, el gobierno concedió permiso para incinerar el suelo de Times Beach, así como los suelos contaminados con TCDD de otras áreas, a un costo total estimado de aproximadamente $80 millones de dólares. La molécula de TCDD ha sido liberada en varios accidentes industriales, el más importante de ellos expuso a varias decenas de miles de personas a una nube de emisiones químicas que se extendió por encima de un área de varios km^2 en la planta industrial Givaudan-la Roche Icmesa cerca de Seveso, en Italia, en 1976. En una alentadora nota de perspectiva toxicológica, en un estudio de 15,291 niños nacidos en el área dentro de los 6 años posteriores a la fuga, no se encontró ningún caso anormal de malformaciones importantes (Anónimo, 1988). Un estudio de las p-dibenzo dioxinas policloradas y furanos en la atmósfera de las áreas afectadas más de 25 años después mostró que la mayoría de estos compuestos en la atmósfera provenían de fuentes contemporáneas (quizás de la combustión de residuos de madera en los operaciones locales de fabricación de muebles) y no de fuentes del suelo (Fattore et al., 2003).

Uno de los mayores desastres ambientales jamás ocurridos como resultado de la fabricación de pesticidas involucró la producción de "kepona", de fórmula estructural



Este plaguicida se usaba para el control del gusano barrenador (*root borer*, en inglés) de la raíz del plátano, del gusano del tabaco, para hormigas y cucarachas entre otros. La "kepona" exhibe una toxicidad aguda, que se manifiesta al cabo de un cierto tiempo, y acumulativa en los pájaros, roedores y humanos y causa cáncer en los roedores. Fue fabricado en Hopewell, Virginia, EEUUA, a mediados de los años 1970. Durante este tiempo, los obreros se expusieron a ella y parecen haber sufrido problemas de salud como resultado de ello. La planta fue conectada al sistema de alcantarillado de Hopewell y la frecuente infiltración de los desechos de kepona causó que la planta de tratamiento de aguas residuales o alcantarillado de Hopewell, en ocasiones, se volviera inoperante. Pueden haberse descargado alrededor de 53,000 kg de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

kepona en el sistema del alcantarillado durante los años en que la planta estuvo operando. El efluente de esa planta de tratamiento se descargó al río James, produciéndose una extensa dispersión ambiental y toxicidad a los organismos acuáticos. La descontaminación del río habría requerido el dragado y desintoxicación de 135 millones de metros cúbicos de sedimento del río a un costo prohibitivamente alto de varios miles de millones de dólares.

4.12 Bifenilos policlorados

Descubiertos por primera vez como contaminantes ambientales en 1966, los bifenilos policlorados, BPC (PCB, por sus siglas en inglés, *polychlorinated byphenyls*) se han encontrado a lo largo del mundo en agua, sedimentos, tejidos de pájaros y tejidos de peces. Estos compuestos constituyen un tipo importante de desechos especiales. Se fabrican sustituyendo de 1 a 10 átomos de Cl en la estructura del bifenilo, como se muestra a la izquierda en la Figura 4.16. Esta sustitución puede producir 209 compuestos diferentes (congéneres), un ejemplo de los cuales se muestra a la derecha de la Figura 4.16.

Los bifenilos policlorados tienen una estabilidad química, térmica y biológica muy alta; baja presión de vapor y altas constantes dieléctricas. Estas propiedades los llevaron a ser usados como fluidos aislantes refrigerantes en los transformadores y condensadores de la industria eléctrica; para el impregnado de algodón y asbesto; como agentes plastificantes y como aditivos para algunas pinturas epóxicas. Las mismas propiedades que hicieron tan útiles a los extremadamente estables BPC, contribuyeron a su extensa dispersión y a su acumulación en el ambiente. Por regulaciones emitidas en los EEUUA, bajo la autoridad de la Ley o Acta de Control de Sustancias Tóxicas aprobada en 1976, se prohibió la fabricación de BPC en los EEUUA y sus usos y disposición fueron estrictamente controlados.

Se han desarrollado varias formulaciones químicas para sustituir a los BPC en aplicaciones eléctricas. La disposición de los BPC provenientes de equipos eléctricos y de otras fuentes han causado grandes problemas, particularmente debido a que los BPC pueden "sobrevivir" a la incineración ordi-

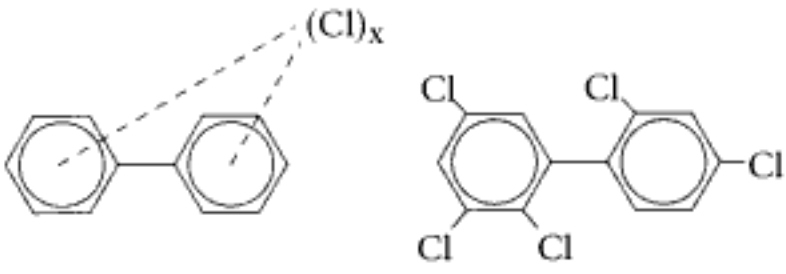


Figura 4.16 Fórmula general de los bifenilos policlorados (izquierda) donde X puede ir de 1 a 10 y un congénere específico del 5-cloro (derecha)

Copyrighted material

naria, escapando como vapores a través de las chimeneas. No obstante, pueden ser destruidos por procesos especiales de incineración.

Los BPC son contaminantes que predominan especialmente en los sedimentos del Río Hudson, en los EEUUA, como resultado de las descargas de efluentes residuales de dos plantas de manufactura de condensadores que operaron aproximadamente a 60 km río arriba de la presa en el río, de 1950 a 1976. Los sedimentos del río, aguas abajo de las plantas, exhiben niveles de BPC de aproximadamente 10 ppm, 1-2 órdenes de magnitud superiores a los niveles normalmente encontrados en los sedimentos del estuario y del río. En 2002, la General Electric Co., fue obligada a dragar y descontaminar secciones del Río Hudson contaminadas con BPC a un costo de alrededor de $100 millones de dólares. En México, se tienen almacenadas cantidades importantes de ellos en varios puertos, ya que originalmente se había negociado su incineración en otros países pero al rechazarse posteriormente su envío por barco a las empresas incineradoras extranjeras, se han quedado almacenados.

Biodegradación de los BPC

Aunque los BPC con sólo uno o dos átomos de Cl por molécula pueden ser lentamente biodegradados, la mayoría de los BPC descargados al ambiente eran más ricos en Cl. Aquellos descargados al Río Hudson, mencionados arriba, contenían un promedio de 3 a 5 átomos de Cl por molécula. Las investigaciones de los BPC en los sedimentos han mostrado una cierta disminución en los congéneres más altamente clorados y un aumento en las especies menos cloradas. Se piensa que esto se debe a la "deshalo-respiración" (ver la Sección 3.13) llevada a cabo por bacterias anaerobias que usan los BPC más clorados, como aceptores de electrones como se muestra por la reacción:

$$\{CH_2O\} + H_2O + 2\text{Cl-BPC} \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2Cl^- + 2\text{H-BPC} \quad (4.12.1)$$

donde Cl-BPC representa un sitio de sustitución de cloro en una molécula de BPC y H-BPC representa un sitio de sustitución de hidrógeno. El resultado neto de este proceso es la sustitución de Cl por H en las moléculas de BPC más altamente cloro-sustituidas. Las circunstancias bajo las que ocurre este proceso en los sedimentos incluyen condiciones anaerobias y tiempos de residencia muy largos. Estas condiciones dan lugar al desarrollo de bacterias anaerobias que tienden a llevar a cabo sus procesos metabólicos lentamente, con eficiencia relativamente baja comparada con la de los organismos aerobios y en relaciones complejas de sinergismo con otras bacterias anaerobias.

Los BPC mono y dicloro sustituídos que pueden producirse por el proceso anaerobio discutido arriba se degradan por bacterias aerobias. Los procesos aerobios oxidan las moléculas y unen los anillos arílicos como se muestra en la Figura 4.17. Finalmente, los BPC se mineralizan por conversión a cloruro inorgánico, anhídrido carbónico y agua.

Copyrighted material

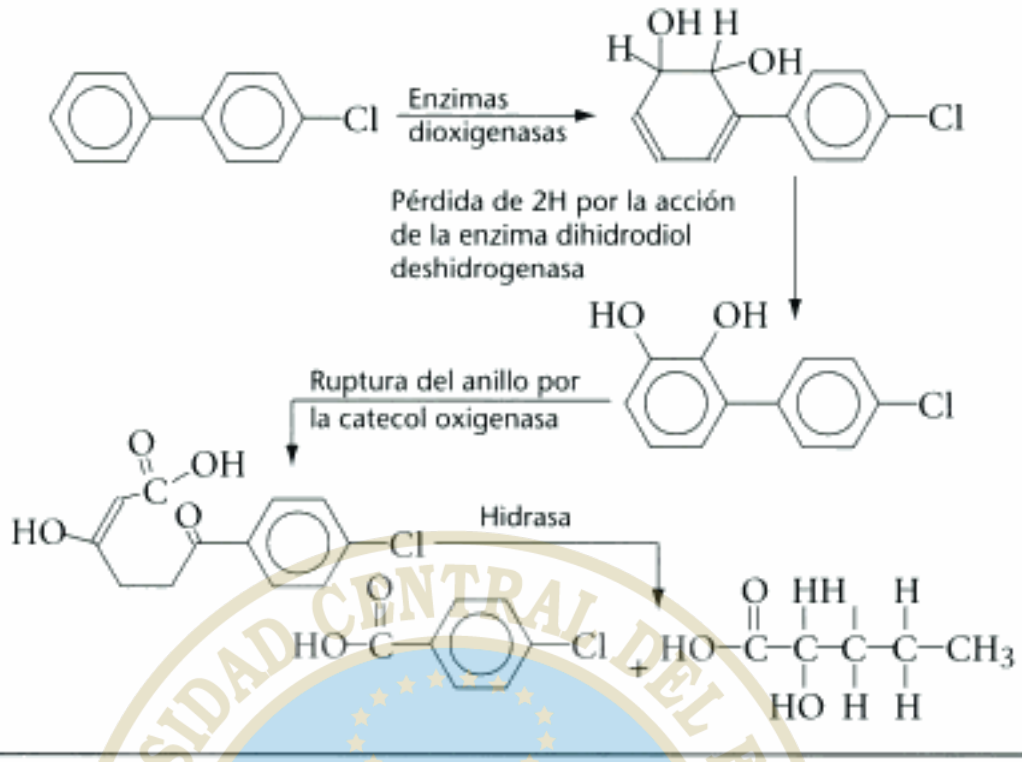


Figura 4.17 Procesos enzimáticos involucrados en el ataque inicial de bacterias aerobias a los BPC mono y dicloro sustituidos

Según algunas autoridades (normalmente asociadas con responsabilidades de eliminar BPC de los sedimentos), en el caso de los BPC en los sedimentos, alrededor de la mitad del trabajo de remediación por biodegradación —conversión de BPC altamente sustituidos a moléculas con uno o dos cloros— se realiza por la acción lenta y firme de bacterias anaerobias sin intervención humana. Idealmente, el proceso de biodegradación pudiera completarse introduciendo bacterias aerobias aclimatadas a la biodegradación de los BPC, junto con el oxígeno y los nutrientes requeridos para su crecimiento y desarrollo.

4.13 Radionúclidos en el ambiente acuático

La producción masiva de radionúclidos (isótopos radiactivos) por armas y reactores nucleares desde la Segunda Guerra Mundial ha estado acompañada por la creciente preocupación sobre los efectos de la radioactividad en la salud y el medio ambiente. Los radionúclidos son productos de la fisión de núcleos de elementos pesados tales como el uranio o el plutonio. También se producen por la reacción de neutrones con núcleos estables. Estos fenómenos se ilustran en la Figura 4.18. En la Tabla 4.5 se dan ejemplos específicos. Los radionúclidos se forman en grandes cantidades como productos de desecho en la generación de energía nuclear. Su disposición final es un problema que ha causado mucha controversia con respecto al uso extenso de la ener-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

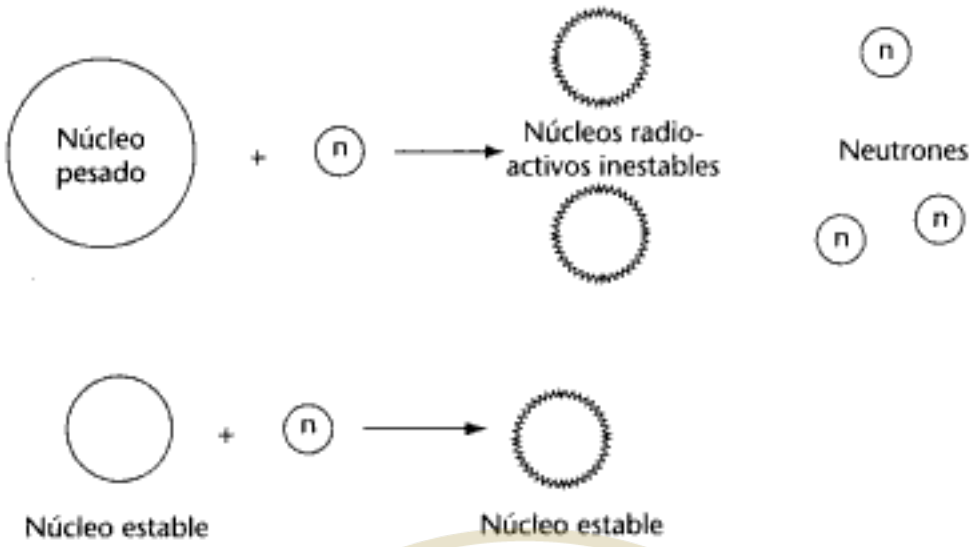


Figura 4.18 Un núcleo pesado, como el de ^{235}U, puede absorber un neutrón y dividirse (sufrir fisión), produciendo núcleos radiactivos más ligeros. Un núcleo estable puede absorber un neutrón para producir un núcleo radiactivo

gía nuclear. Los radionúclidos producidos artificialmente se usan también ampliamente en aplicaciones industriales y médicas, particularmente como "trazadores". Con tantas posibles fuentes de radionúclidos, es imposible eliminar completamente la contaminación radioactiva de los sistemas acuáticos. Más aún, los radionúclidos pueden entrar en los sistemas acuáticos a partir de fuentes naturales. Por consiguiente, el transporte, las reacciones y la concentración biológica de radionúclidos en los ecosistemas acuáticos son de gran importancia para el químico ambiental.

Los radionúclidos difieren de otros núcleos en que emiten **radiación ionizante** - partículas alfa, beta y rayos gamma-. La más masiva de estas emisiones es la **partícula alfa**, un núcleo de helio de masa atómica de 4, consistente en dos neutrones y dos protones. El símbolo para una partícula alfa es $^{4}_{2}\alpha$. Un ejemplo de la producción de una partícula alfa se encuentra en la desintegración radiactiva del uranio-238.

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha \qquad (4.13.1)$$

Esta transformación ocurre cuando un núcleo de uranio, de número atómico 92 y masa atómica 238, pierde una partícula alfa, de número atómico 2 y masa atómica 4, dando un núcleo de Torio, de número atómico 90 y masa atómica 234.

La radiación beta consiste en electrones muy enérgicos, negativos, que se designan mediante $^{0}_{-1}\beta$ o electrones positivos $^{0}_{+1}\beta$ llamados positrones. Un típico emisor de radiación beta, el cloro-38, puede producirse irradiando

Copyrighted material

Tabla 4.5: Radionúclidos en el agua

Radionúclido	Vida media	Reacción nuclear, descripción, fuente
Naturales y procedentes de reacciones cósmicas		
Carbono-14	5730 a[a]	$^{14}N(n,p)^{14}C$,[b] neutrones térmicos de fuentes del cosmos o de armas nucleares por reacción con N_2
Silicio-32	~300 a	$^{40}Ar(p,x)^{32}Si$, desgajamiento nuclear (separación de núcleos) de argón atmosférico por protones de rayos cósmicos
Potasio-40	~1.4×10^9 a	0.0119% del potasio natural incluyendo el potasio del cuerpo
Naturales de la serie del ^{238}U		
Radio-226	1620 a	Difusión, sedimentos, atmósfera
Plomo -210	21 a	$^{226}Ra \rightarrow$ 6 etapas $\rightarrow$ ^{210}Pb
Torio-230	75,200 a	$^{238}U \rightarrow$ 3 etapas $\rightarrow$ ^{230}Th producido *in situ*
Torio-234	24 d	$^{238}U \rightarrow$ ^{234}Th producido *in situ*
De la fisión en reactores y armas nucleares [c]		
Estroncio-90	(28 a)	Yodo -131 (8 d) Cesio-137 (30 a)
Bario-140 (13 d) > Zirconio-95 (65 d) > Cerio-141 (33d) > Estroncio-89 (51 d) > Rutenio-103 (40 d) > Kriptón-85 (10.3 a)		
De fuentes de no-fisión		
Cobalto-60	5.25 a	De reacciones de no-fisión de neutrones en reactores
Manganeso-54	310 d	De reacciones de no-fisión de neutrones en reactores
Hierro-55	2.7 a	$^{56}Fe(n,2n)^{55}Fe$, de neutrones de alta energía que actúan en el hierro en los equipos de armas y plantas de energía nuclear
Plutonio-239	24,300 a	$238U(n,\gamma)^{239}Pu$, captura de neutrones por uranio

[a] Abreviaturas: a, años; d, días

[b] Esta notación muestra el isótopo de nitrógeno-14 reaccionando con un neutrón, n, liberando un protón, p, y formando el isótopo de carbón-14; pueden deducirse otras reacciones nucleares de esta notación, donde x representa fragmentos nucleares formados por desgajamiento

[c] Los primeros tres radioisótopos productos de la fisión, que se relacionan abajo como productos de la fisión en reactores y armas nucleares, son de la mayor importancia debido a sus altos rendimientos y actividad biológica. Los otros productos de fisión se listan generalmente en orden decreciente de rendimiento

Copyrighted material

cloro con neutrones. El núcleo cloro-37, cuya abundancia natural es de 24.5%, absorbe un neutrón para producir cloro-38 y radiación gamma:

$$^{37}_{17}\mathrm{Cl} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow ^{38}_{17}\mathrm{Cl} + \gamma \qquad (4.13.2)$$

El núcleo cloro-38 es radioactivo y pierde una **partícula beta** negativa para convertirse en un núcleo de argon-38:

$$^{38}_{17}\mathrm{Cl} \rightarrow ^{38}_{17}\mathrm{Ar} + ^{0}_{-1}\beta \qquad (4.13.3)$$

Dado que la partícula beta negativa no tiene ninguna masa y tiene una carga de –1, el isótopo estable del producto, esencialmente argón-38, tiene la misma masa y una carga una unidad mayor que el cloro-38.

Los **rayos gamma** son radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X, aunque más energéticas. Dado que la energía de la radiación gamma es a menudo una propiedad bien definida del núcleo que está emitiendo, puede usarse en algunos casos para análisis cualitativo y cuantitativo de los radionúclidos.

El efecto primario de las partículas alfa, partículas beta y los rayos gamma en los materiales es la producción de iones; por eso, se les denomina radiación ionizante. Debido a su gran tamaño, las partículas alfa no penetran la materia de forma profunda, pero causan una cantidad enorme de ionización a lo largo de su corto camino de penetración. Por consiguiente, las partículas alfa presentan pequeños riesgos fuera del cuerpo, pero son muy peligrosas cuando se ingieren. Aunque las partículas beta son más penetrantes que las partículas alfa, producen mucho menos ionización por unidad de longitud de camino. Los rayos gamma son mucho más penetrantes que la radiación particulada, pero causan mucha menos ionización. Su grado de penetración es proporcional a su energía.

La **desintegración** de un radionúclido específico sigue una cinética de primer-orden; es decir, el número de núcleos que se desintegran en un intervalo de tiempo corto es directamente proporcional al número de núcleos radiactivos presentes. La proporción de desintegracion, -dN/dt, se da por la ecuación,

$$\text{Tasa o rapidez de decaimiento} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad (4.13.4)$$

donde N es el número de núcleos radioactivos presentes y λ es la constante de proporcionalidad para la velocidad o rapidez, la cual tiene unidades de tiempo recíproco (inverso del tiempo). Dado que el número exacto de desintegraciones por segundo es difícil de determinar en el laboratorio, la desintegración radioactiva se describe a menudo en términos de la **actividad**, A, la cual es proporcional a la velocidad o rapidez absoluta de desintegración. La

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

ecuación de primer orden de la desintegración puede expresarse en términos de A

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \tag{4.13.5}$$

donde A es la actividad en el tiempo t; A_0 es la actividad cuando el tiempo es cero y e es la base de los logaritmos naturales. El tiempo de vida medio, $t_{1/2}$, se usa generalmente en lugar de λ con el objetivo de caracterizar al radionúclido:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} \tag{4.13.6}$$

Tal como indica el término, el tiempo de vida medio es el periodo de tiempo durante el que se desintegra la mitad de un número dado de átomos de un tipo específico de radionúclido. Se requieren diez medias vidas para la pérdida del 99.9% de la actividad de un radionúclido.

La radiación daña los organismos vivos iniciando reacciones químicas dañinas en los tejidos. Por ejemplo, se rompen los enlaces en las macromoléculas que llevan a cabo los procesos vitales. En los casos de envenenamiento agudo por radiación, la médula ósea que produce los glóbulos rojos de la sangre se destruye y disminuye su concentración. El daño genético inducido por la radiación es de gran preocupación. Tal daño puede no ser evidente hasta muchos años después de la exposición. A medida que los seres humanos han aprendido más sobre los efectos de la radiación ionizante, el nivel de seguridad en las dosis consideradas como no dañinas ha ido disminuyendo paulatinamente. Por ejemplo, la Comisión Reguladora Nuclear de los Estados Unidos de América ha reducido la concentración máxima permisible de algunos radioisótopos a niveles de menos de una diez-milésima de aquéllos considerados seguras en los inicios de la década de1950. Aunque es posible que incluso la exposición más ligera a radiación ionizante traiga consigo algún daño, se recibe inevitablemente alguna radiación de las fuentes naturales incluso del ^{40}K radiactivo que se encuentra en todos los seres humanos. Para la mayoría de la población, la exposición a la radiación natural excede la de las fuentes artificiales.

El estudio de los efectos ecológicos y sobre la salud de los radionúclidos involucra la consideración de muchos factores. Entre éstos están el tipo y la energía del emisor de la radiación y el tiempo de vida medio de la fuente. Además, son factores importantes el grado con que se absorbe el elemento particular por las especies vivas y las interacciones químicas y el transporte del elemento en los ecosistemas acuáticos. Los radionúclidos que tienen tiempos de vida media cortos pueden ser peligrosos pero se desintegran demasiado rápido como para afectar el ambiente en el que se han introducido. Los radionúclidos que tienen tiempos de vida media muy altos pueden ser persistentemente peligrosos aunque su actividad ocasiona pocos daños

Copyrighted material

ambientales. Por ello, en general, los radionúclidos con tiempos de vida medios intermedios son los más peligrosos. Persisten el tiempo suficiente para entrar en los sistemas vivos cuando aún retienen una elevada actividad. Debido a que pueden incorporarse a los tejidos vivos, los radionúclidos de los "elementos de la vida" son particularmente peligrosos. Se ha expresado gran interés en el estroncio-90, un producto de desecho común de las pruebas nucleares. Este elemento es intercambiable con el calcio de los huesos. El estroncio-90 precipita y cae sobre el pasto y las tierras de cultivos y es ingerido por el ganado. Eventualmente, entra en los organismos de los bebés y niños por medio de la leche de vaca.

Algunos radionúclidos encontrados en el agua, principalmente radio y potasio-40, originados por fuentes naturales, se lixivian particularmente de los minerales. Otros proceden de fuentes contaminantes, principalmente de las plantas de energía nuclear y de las pruebas de armas nucleares. Los niveles de radionúclidos encontrados típicamente en el agua se miden en unidades de picocuries/litro, donde un curie son 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo y un picocurie es $1x\ 10^{-12}$ veces esa cantidad, o 3.7×10^{-2} desintegraciones por segundo (2.2 desintegraciones por minuto).

El radionúclido más importante encontrado en el agua potable es el **radio**, Ra. Se han observado áreas en los Estados Unidos de América con contaminaciones significativas de radio en las aguas, incluyendo las regiones productoras de uranio en el oeste, Iowa, Illinois, Wisconsin, Missouri, Minnesota, Florida, Carolina del Norte, Virginia y los estados de Nueva Inglaterra.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América especifica el nivel contaminante máximo, NCM (MCL, por sus siglas en inglés, *maximum contaminant level*) para el radio total (^{226}Ra más ^{228}Ra) en agua potable en 5 pCi/L (picocuries por litro). Varios centenares de suministros municipales de agua en los EEUUA deben exceder estos niveles permisibles y requieren de fuentes alternativas o un tratamiento adicional para eliminar el radio. Afortunadamente, los procesos convencionales de ablandamiento del agua, que están diseñados para eliminar niveles excesivos de calcio, son relativamente eficaces en la eliminación de radio del agua.

Como el uso de la energía nuclear ha aumentado, la posible contaminación de agua por radioisótopos producto de la fisión se ha vuelto una causa más de preocupación. (Si las naciones continúan absteniéndose de probar armas nucleares sobre la tierra, es de esperar que los radioisótopos de estas fuentes contribuirán sólo en pequeñas cantidades a la radioactividad en el agua). La Tabla 4.5 resume los principales radionúclidos naturales y artificiales más probables de encontrar en el agua.

Los elementos transuránicos son de interés creciente en el ambiente oceánico. Estos emisores alfa son duraderos y de muy alta toxicidad. A medida que aumenta su producción, también lo hace el riesgo de contaminación medioambiental. Entre estos elementos se encuentran varios isótopos de neptunio, plutonio, americio y curio. Los isótopos específicos, con sus tiem-

Copyrighted material

pos de vida medio en años entre paréntesis son: Np-237 (2.14×10^6); Pu-236 (2.85); Pu-238 (87.8); Pu-239 (2.44×10^4); Pu-240 (6.54×10^3); Pu-241 (15); Pu-242 (3.87×10^5); Am-241 (433); Am-243 (7.37×10^6); Cm-242 (0.22) y Cm-244 (17.9).

Literatura citada

Anónimo. 1988. "Dioxin is found not to increase birth defects", *Nueva York Times*, March 18, p. 12. Nueva York, EEUUA.

Collazo, Javier L. 1986. Encyclopedic dictionary of technical terms, English-Spanish, Spanish-English. Diccionario enciclopédico de términos técnicos, inglés-español, español-inglés. McGraw Hill Book Co., Vol. 2. Nueva York, EEUUA.

Fattore, Elena, Di Guardo, Antonio, Mariani, Giulio, Guzzi, Andrea, Benfenati, Emilio, Fanelli, Roberto. 2003. "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the air of Seveso, Italy, 26 years after the explosion". *Environmental Science and Technology*, **37**, 1503-1508.

Frankenberger, William T., Ed. 2001. *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker; Nueva York, Estados Unidos de América.

Gosselin, Robert E., Smith, Roger P., Hodge, Harold. C. 1984. "Paraquat". En *Clinical Toxicology of Commercial Products*, 5a ed., Williams and Wilkins, pp. III-328-III-336, Baltimore/Londres, EEUUA/Gran Bretaña.

Griffiths, Dilwyn J., Saker, Martin L. 2003. "The Palm Island mystery disease 20 years on: A review of research on the *Cyanotoxin Cylindrospermopsin*". *Environmental Toxicology*, 18, 78-93.

Haider, Shamama, Naithani, Vijay, Viswanathan, P. N., Kakkar, Poonam. 2003. "Cyanobacterial toxins: A growing environmental concern". *Chemosphere*, **52**, 1-21.

Lindström, Anton, Buerge, Ignaz J., Poiger, Thomas, Bergqvist, Per-Anders, Müller, Marcus D., Buser, Hans-Rudolf. 2002. "Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater". *Environmental Science and Technology*, **36**, 2322-2329.

Meharg, Andrew A., Rahman, Mazibur. 2003. "Arsenic Contamination of Bangladesh Paddy Field Soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption". *Environmental Science and Technology*, **37**, 229-234.

Pryor, Scott W., Hay, Anthony G., Walker, Larry P. 2002. "Nonylphenol in anaerobically digested sewage sludge from Nueva York State". *Environmental Science and Technology*, **36**, 3678-3682.

Sjodin, Andreas, Patterson, Donald G., Bergman, Ake. 2003. "A review of human exposure to brominated flame retardants — particularly polybrominated diphenyl ethers". *Environment International*, **29**, 829-839.

Smith, Allan H., Lingas, Elena O., Rahman, Mahfuzar. 2000. "Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: A public health emergency". *Bulletin of the World Health Organization*, **78**, 1093-1106.

Taniyasu, Sachi, Kannan, Kurunthachalam, Horii, Yuichi, Yamashita, Noboyushi. 2003. "A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

compounds in water, fish, birds, and humans from Japan". *Environmental Science and Technology*, **37**, 2634-2639.

Ternes, Thomas A., Meisenheimer, Martin, McDowell, Derek, Sacher, Frank, Brauch, Heinz-Jüergen, Heist-Gulde, Brigitte, Preuss, Gudrun, Wilme, Uwe, Zulei-Siebert, Nunette. 2002. "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment". *Environmental Science and Technology*, **36**, 3855-3863.

Tittlemier, Sheryl A., Simon, Mary, Jarman, Walter M., Elliott, John E., Norstrom, Ross J. 1999. "Identification of a novel $C_{10}H_6N_2Br_4Cl_2$ heterocyclic compound in seabird eggs. A bioaccumulating marine natural product?". *Environmental Science and Technology*, **33**, 26-33.

Referencias complementarias

Allen, Herbert E., Garrison, A. Wayne, Luther, George W. 1998. *Metals in Surface Waters*, CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Alley, E. Robert. 2000. *Water Quality Control Handbook*. McGraw-Hill Professional, Nueva York, EEUUA.

Bartram, Jamie, Thyssen, Niels, Gowers, Alison, Pond, Kathy, Lack, Tim. 2002. *Water and Health in Europe*. World Health Organisation, Ginebra, Suiza.

Bendell-Young, Leah, Gallaugher, Patricia, Eds., 2001. *Waters in Peril*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Chiou, Cary T., 2002. *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Fellenberg, Gunter, Wier, Allan. 2000. *The Chemistry of Pollution*. 3a ed., John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Frimmel, Fritz Hartmann, Abbt-Braun, Gudrun, Heumann, Klaus G., Hock, Berthold, Lüdemann, Hans-Dietrich, Spiteller, Michael, Eds. 2001. *Refractory Organic Substances in the Environment*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Kaluarachchi, Jagath J. 2001. *Groundwater Contamination by Organic Pollutants: Analysis and Remediation*. American Society of Civil Engineers, Enero. Reston, VA, EEUUA.

Knepper, T. P., Barcelo, D. de Voogt, P. 2003. *Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment*. Elsevier, Amsterdam, Holanda.

Laws, Edward A. 2000. *Aquatic Pollution: An Introductory Text*. 3a ed., John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Lipnick, Robert L., Muir, Derek C. G., Jones, Kevin C., Hermens, Joop L. M., Mackay, Donald, Eds. 2000. *Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals II: Assessment and Emerging New Chemicals*. American Chemical Society, Washington, DC, EEUUA.

Mason, C. F. 2002. *Biology of Freshwater Pollution*. 4a ed., Prentice Hall College Division, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Nathanson, Jerry A. 2002. *Basic Environmental Technology: Water Supply, Waste Management, and Pollution Control*. 4a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

NRC. 2001. *A Risk Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments*, National Research Council, National Academy Press, Washington, DC, EEUUA.

Copyrighted material

NRCSADW. 2001. *Arsenic in Drinking Water: 2001*. National Research Council Subcommittee on Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, DC, EEUUA.

NRCCCME. 2000. *Clean* Coastal *Waters: Understanding and Reducing the Effects of Nutrient Pollution*. National Research Council Committee on the Causes and Management of Eutrophication, National Academy Press, Washington, DC, EEUUA.

Ney, Ronald E. 1995. *Fate and Transport of Organic Chemicals in the Environment*. 2a ed., Government Institutes, Rockville, MD, EEUUA.

PPC. 1999. *Controlling Industrial Laundry Discharges to Wastewater*. Pollution Prevention Committee, The Water Environment Federation, Alexandria, VA, EEUUA.

Patrick, Ruth. 1999. *Rivers of the United States: Pollution and Environmental Management*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

RCCDWA. 2001. *Classifying Drinking Water Contaminants for Regulatory Consideration*, Research Council Committee *on* Drinking Water Contaminants, National Academy Press, Washington, DC, EEUUA.

Ritter, William F., Shirmohammadi, Adel, Eds. 2000. *Agricultural Nonpoint Source Pollution: Watershed Management and Hydrology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Spellman, Frank R. 1998. *The Science of Water: Concepts and Applications*. Technomic Publishing Co, Lancaster, PA EEUUA.

Spellman, Frank R., Whiting, Nancy E. 1999. *Water Pollution Control Technology: Concepts and Applications*. Government Institutes, Rockville, MD, EEUUA.

Stollenwerk, Kenneth G., Welch, Alan H., Eds. 2003. *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Thornton, Jeffrey A., Ed. 1998. *Assessment and Control of Nonpoint Source Pollution of Aquatic Ecosystems: A Practical Approach*. Parthenon Publication Group, Nueva York, EEUUA.

Trudgill, T., Walling, Des E., Webb, Bruce W. 1999. *Water Quality: Processes and Policy*. Wiley, Nueva York, EEUUA.

Ware, George W., Ed. Publicación anual. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer-Verlag, Nueva York, EEUUA.

Wheeler, Willis B. 2002. *Pesticides in Agriculture and the Environment*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUUA.

Xie, Yuefeng. 2002. *Disinfection Byproducts in Drinking Water: Form, Analysis, and Control*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Younger, Paul L., Banwart, Steven A., Hedin, Robert S. 2002. *Marine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

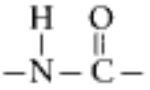
Preguntas y problemas

1. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera respecto al cromo en el agua: (a) se sospecha que el cromo(III) sea carcinógeno, (b) es menos probable que se encuentre cromo(III) en forma soluble que cromo(VI), (c) la toxicidad del ión cromo(III) en aguas residuales de electroplatinados disminuye por oxidación a

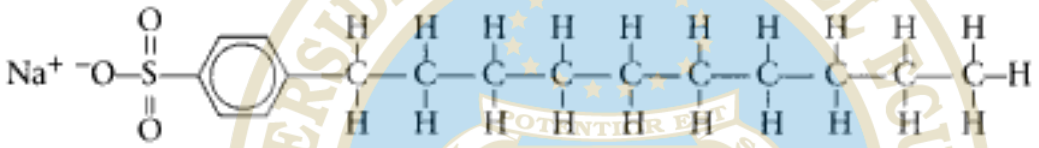
Copyrighted material

cromo (VI), (d) el cromo no es un elemento traza esencial (e) se sabe que el cromo forma especies metiladas análogas a los compuestos de metilmercurio.

2. ¿Qué tienen en común el mercurio y el arsénico atendiendo a sus interacciones con las bacterias en los sedimentos?
3. ¿Cuáles son las características de los radionúclidos que los hacen especialmente peligrosos para los seres humanos?
4. ¿ A qué clase pertenecen los plaguicidas que tienen los siguientes grupos?



5. Considere el siguiente compuesto:¿Cuál de las siguientes características no posee el compuesto? (a) Un extremo de la molécula es hidrofílico y el otro es hidrofóbico, (b) Cualidades de superficie activa (c) La capacidad de disminuir la tensión superficial del agua (d) buena biodegradabilidad (e) tendencia a causar espumas en plantas de tratamiento de aguas residuales (alcantarillado).

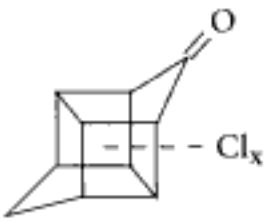
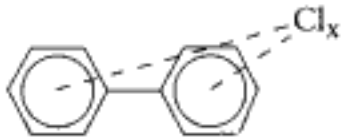


6. Un plaguicida determinado es fatal para alevines de peces a un nivel de 0.50 partes por millón en agua. Por accidente, cayó un recipiente metálico que goteaba en un arroyo con un flujo de 10.0 litros de agua por segundo. El recipiente contenía 5.00 kg del plaguicida y se movía a 1 kilómetro por hora. Si el contenedor esparce el pesticida a una velocidad constante de 5 mg/s ¿A qué distancia (en km) aguas abajo se contamina el agua con niveles fatales del plaguicida en el tiempo en que se vacía el recipiente?
7. Exponga una razón por la que el Na_3PO_4 no podría funcionar bien como formador de detergente, mientras que el $Na_3P_3O_{10}$ es adecuado, aunque es una fuente de fosfato contaminante.
8. De los compuestos $CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$, $(CH_3)_3C(CH_2)_2CO_2H$, $CH_3(CH_2)_{10}CH_3$, y ϕ-$(CH_2)_{10}CH_3$ (donde ϕ representa un anillo bencénico), cuál es el más fácilmente biodegradable?
9. Al intentar vadear un arroyo con un pulverizador de pesticida, éste se atascó contaminando el agua del arroyo que fluye a una velocidad de 136 litros por segundo. El plaguicida goteó en el arroyo exactamente durante 1 hora y a una velocidad que contaminó el arroyo con 0.25 ppm de metoxicloro. ¿Cuánto plaguicida se salió del pulverizador durante este tiempo?
10. Una muestra de agua contaminada por la descarga accidental de un radionúclido usado para propósitos medicinales mostró una actividad de 12,436 cuentas por segundo (cps) en el momento de muestrear y 8,966 cps exactamente 30 días después ¿Cuál es el tiempo de vida medio del radionúclido?
11. ¿Cuáles son las dos razones por las que el jabón es ambientalmente menos dañino que los surfactantes ABS usados en los detergentes?
12. Cuál es la forma química exacta del compuesto específico designado como BPC?

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

13. Empareje cada compuesto con la descripción que le corresponde designada por una letra y un número, respectivamente.

(a) CdS (b) $(CH_3)_2AsH$ (c)  (d) 

(1) Contaminante liberado a un arroyo americano por un proceso industrial controlado incorrectamente

(2) Forma insoluble de un elemento traza probablemente encontrado en sedimentos anaerobios

(3) Contaminante común ambiental, inicialmente usado como refrigerante de transformadores

(4) Especie química que se piensa que sea producida por acción bacteriana.

14. Un radioisótopo tiene un tiempo de vida medio nuclear de 24 horas y un tiempo de vida medio biológico de 16 horas (la mitad del elemento se elimina del cuerpo en 16 horas). Una persona ingirió cantidades suficientes de este isótopo, accidentalmente, produciendo un conteo inicial de "cuerpo entero" de 1000 cuentas por minuto ¿Cuál fue la relación de cuentas después de 16 horas?

15. ¿Cuál es el efecto perjudicial primario del aumento de la salinidad, por el NaCl y Na_2SO_4 disueltos en el agua, sobre los organismos?

16. Dar un ejemplo específico de cada una de las siguientes clases generales de contaminantes del agua: (a) Elementos traza, (b) combinaciones metal-compuestos orgánicos (c) plaguicidas.

17. Se sospecha que un agua ha sido contaminada con uno de las siguientes sustancias: jabón, surfactantes ABS o surfactantes LAS. La muestra tiene una baja DBO con respecto a su COT. ¿Cuál es el contaminante?

18. De los siguientes, el que NO causa eutrofización o no está asociado con ella es: (A) disminución eventual del oxígeno en el agua, (B) fosfatos excesivos, (C) excesivo crecimiento de las algas, (C) nutrientes excesivos, (D) O_2 excesivo.

19. Empareje los contaminantes en la izquierda con los efectos u otros aspectos significativos en la derecha:

(A) Salinidad	1. Productividad excesiva
(B) Alcalinidad	2. Puede entrar al agua como pirita o desde la atmósfera
(C) Acidez	3. Efectos osmóticos en los organismos
(D) Nitrato	4. Del suelo y estratos minerales

20. De los siguientes metales pesados, escoja aquél que está más probablemente involucrado en las acciones de movilización de los microorganismos y explique por qué es así: (A) plomo, (B) mercurio, (C) cadmio, (D) cromo, (E) zinc.

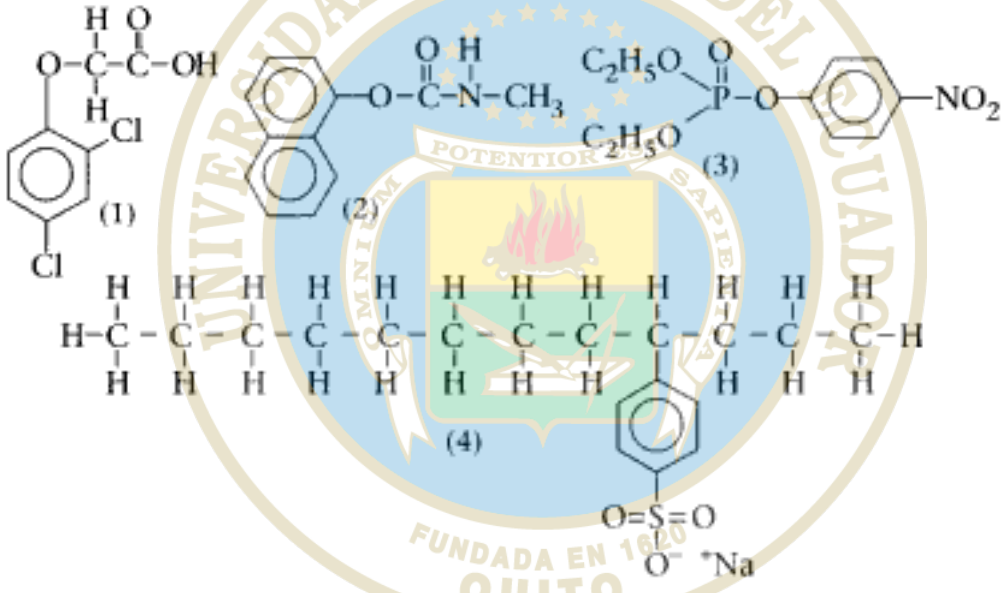
21. De las siguientes definiciones, la verdadera es: (A) la eutrofización es el resultado de la descarga directa de contaminantes tóxicos en el agua, (B) el tratamiento de un lago con fosfatos es un proceso que detiene la eutrofización, (C) la alcalinidad es el nutriente limitante más frecuente en la eutrofización, (D) la eutrofización es el resultado del crecimiento excesivo de plantas o algas, (E) la eutrofización generalmente es un fenómeno beneficioso porque produce oxígeno.

Copyrighted material

22. De las siguientes afirmaciones, la que es **falsa** con respecto a los radionúclidos en el medio ambiente acuático es: (A) Emiten radiación ionizante, (B) Invariablemente provienen de la acción humana, (C) los radionúclidos de los "elementos vivos" como el iodo-131, son particularmente peligrosos, (D) normalmente el radionúclido de mayor preocupación en el agua potable es el radio, (E) pueden originarse de la fisión del núcleo de uranio.

23. Los bifenilos policlorados, BPC, (A) consisten en más de 200 congéneres con diferente número de átomos de cloro, (B) se destacan por su inestabilidad biológica y, por tanto, toxicidad, (C) aparecen inicialmente como contaminantes localizados, (D) no se conoce que sigan ningún proceso de biodegradación, (E) no tienen usos comunes, sino que fueron producidos como subproductos de fabricación.

24. De las fórmulas que aparecen a continuación, empareje las siguientes: (A) un disminuidor de la tensión superficial del agua, (C) un carbamato, (B) un herbicida, (D) un insecticida no-carbámico.



Copyrighted material

CAPÍTULO 5

Tratamiento del agua

5.1 Tratamiento y uso del agua

El tratamiento del agua puede dividirse en tres categorías principales:

- La purificación para uso doméstico
- El tratamiento para aplicaciones industriales especializadas
- El tratamiento de las aguas residuales para hacerlas aceptables para su vertimiento o vertido o su reutilización.

El tipo y grado de tratamiento dependen fuertemente de la fuente y del uso que se pretende dar al agua. El agua para uso doméstico debe desinfectarse completamente para eliminar los microorganismos que causan enfermedades, pero puede contener niveles apreciables de calcio y magnesio disueltos (dureza). El agua que va a usarse en calderas puede contener bacterias, pero debe ser muy blanda para prevenir la formación de incrustaciones. El agua residual que se descarga en un gran río puede requerir un tratamiento menos riguroso que el agua que va a ser reutilizada en una región árida. Conforme aumenta la demanda mundial de los limitados recursos hídricos, para tratar el agua tendrán que emplearse medios más amplios y sofisticados.

La mayoría de los procesos físicos y químicos usados para tratar el agua involucran fenómenos similares, sin tener en cuenta su aplicación a las tres categorías principales de tratamiento de agua relacionadas anteriormente. Por consiguiente, después de las introducciones al tratamiento del agua para uso municipal, uso industrial y vertimiento, se discute cada uno de los tipos principales de procesos de tratamiento, según se aplican a todas las categorías.

5.2 Tratamiento del agua municipal

A las plantas modernas de tratamiento de agua se les pide que realicen maravillas con el agua que las alimenta. El agua clara, segura, incluso de buen sabor, que sale de un grifo o llave, como se le conoce en México y otros paí-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

ses de Latinoamérica, puede haber sido un líquido oscuro bombeado de un río contaminado, repleto de barro y donde pululan las bacterias. O su fuente bien puede haber sido agua de pozo, demasiado dura para uso doméstico y con altos niveles de hierro y manganeso disueltos, que son productores de manchas. El trabajo del operador de la planta de purificación de agua es asegurarse que el producto que sale de esta planta no presenta riesgos al consumidor.

En la Figura 5.1 se muestra un diagrama esquemático de una planta de purificación de agua municipal típica. Esta instalación en particular trata agua que contiene dureza excesiva y un nivel alto de hierro. El agua cruda, tomada de los pozos, primero va a un aerador o aireador. El contacto del agua con el aire elimina los solutos volátiles como el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de carbono, el metano y sustancias olorosas volátiles como el metanotiol (CH_3SH) y metabolitos bacterianos. El contacto con oxígeno también ayuda a la eliminación del hierro, oxidando el hierro(II) soluble a hierro(III) insoluble. La adición de cal en forma de CaO o $Ca(OH)_2$ después de la aireación aumenta el pH y da lugar a la formación de precipitados que contienen los iones responsables de la dureza Ca^{2+} y Mg^{2+}. Estos precipitados sedimentan en un depósito primario. Gran parte del material sólido permanece en suspensión y requiere la adición de coagulantes (como el hierro(III) y sulfatos de aluminio que forman hidróxidos metálicos gelatinosos) para precipitar las partículas coloidales. También pueden agregarse sílice activada o polielectrolitos sintéticos para estimular la coagulación o la floculación. La precipitación ocurre en un depósito secundario después de la adi-

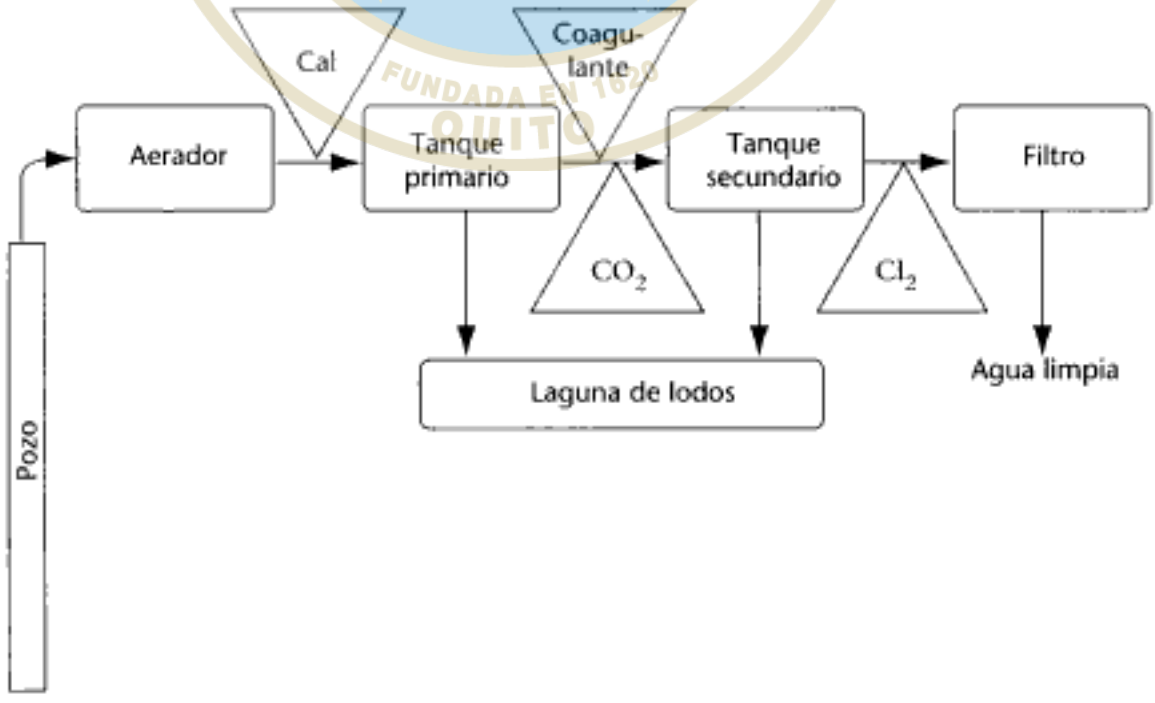


Figura 5.1 Esquema de una planta municipal de tratamiento de agua potable

Copyrighted material

ción de dióxido de carbono para disminuir el pH. El lodo de ambos depósitos se bombea a una laguna de lodos. El agua es finalmente clorada, filtrada y bombeada a las fuentes de agua de la ciudad.

5.3 Tratamiento de agua para uso industrial

El agua se usa ampliamente en varias aplicaciones de los procesos en la industria. Otros usos industriales importantes están en el agua de alimentación de las calderas y en el agua para enfriamiento. El tipo y el grado de tratamiento del agua en estas aplicaciones dependen del uso final. Como ejemplos, el agua de enfriamiento puede requerir sólo un tratamiento mínimo; la eliminación de sustancias corrosivas y solutos formadores de incrustaciones es esencial para el agua de alimentación de las calderas y el agua que se emplea en el procesado o procesamiento de alimentos debe estar libre de patógenos y sustancias tóxicas. El tratamiento impropio del agua para uso industrial puede causar problemas como la corrosión, la formación de incrustaciones, la reducción de la transferencia de calor en los intercambiadores, la reducción del flujo de agua y la contaminación de productos. Estos efectos pueden causar la disminución de la productividad de los equipos o fallos en los mismos, el incremento de los costos energéticos debido a la utilización ineficaz del calor o del enfriamiento, el aumento de los costos por bombeo de agua y el deterioro del producto. Obviamente, el tratamiento eficaz del agua a un costo mínimo para uso industrial es un área muy importante del tratamiento de agua.

En el diseño y la operación de una instalación de tratamiento de agua industrial deben tenerse en cuenta numerosos factores. Éstos incluyen los siguientes:

- El requerimiento de agua
- La cantidad y calidad de las fuentes de agua disponibles
- El uso secuencial del agua (los usos sucesivos para aplicaciones que requieren progresivamente más baja calidad de agua)
- El reciclaje del agua
- Las normas de descarga

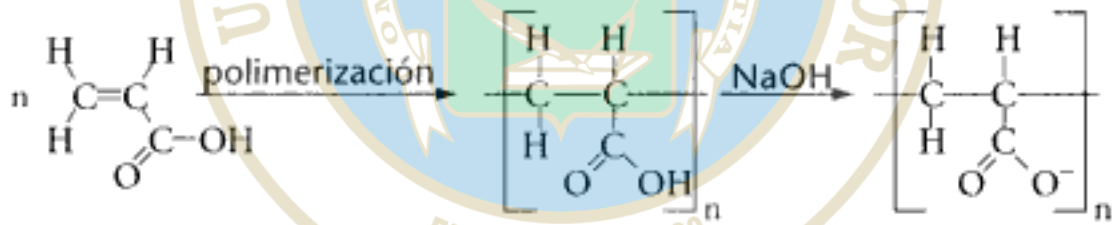
Los distintos procesos específicos que se emplean para tratar el agua para uso industrial se discuten en secciones posteriores de este capítulo. El **tratamiento externo**, que se aplica normalmente a todo el suministro de agua de la planta, usa procesos como la aireación o aeración, la filtración y la clarificación para eliminar del agua los materiales que pueden causar problemas. Tales sustancias incluyen los sólidos suspendidos o disueltos, la dureza y los gases disueltos. Después de este tratamiento básico, el agua puede dividirse en corrientes diferentes, algunas para usarse sin tratamiento posterior y el resto para ser tratada para aplicaciones específicas.

Copyrighted material

El tratamiento interno se diseña para modificar las propiedades del agua para aplicaciones específicas. Los ejemplos de tratamiento interno incluyen los siguientes:

- La reacción del oxígeno disuelto con hidracina o sulfito
- La adición de agentes quelantes para reaccionar con el Ca^{2+} disuelto y prevenir la formación de depósitos de calcio
- La adición de agentes precipitantes, como el fosfato usado para la eliminación del calcio
- El tratamiento con dispersantes para inhibir las incrustaciones
- La adición de inhibidores para prevenir la corrosión
- El ajuste del pH
- La desinfección para usos relativos al procesado o procesamiento de alimentos o para prevenir el desarrollo de películas bacterianas y algales en el agua para enfriamiento.

Un aspecto importante del tratamiento de agua para procesos industriales es el uso de anti-incrustantes y dispersantes. Los primeros previenen la formación de incrustaciones a partir de materiales como el $CaCO_3$ y los dispersantes impiden la adhesión a las superficies de las partículas que causan las incrustaciones, manteniéndolas dispersas en el agua. Uno de los agentes más eficaces para este propósito es la sal del ácido poliacrílico, que se forma por la polimerización del ácido acrílico y el tratamiento con una base:



(5.3.1)

Este polímero se une con las sustancias formadoras de incrustaciones y las mantiene dispersas en el agua en virtud de la carga negativa del poliacrilato. Esta misma propiedad de los dispersantes es útil en la formulación de los detergentes, algunos de los cuales contienen aproximadamente 5% de poliacrilato. El poliacrilato no es biodegradable y se acumula en los residuos de lodo de los procesos de tratamiento de agua.

5.4 Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales municipales típicas contienen materia orgánica que demanda oxígeno para su biodegradación, sedimentos, grasas, aceites, espumas, bacterias patógenas, virus, sales, nutrientes de algas, plaguicidas, compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y una variedad asombrosa de objetos flotantes que van desde calcetines de niños hasta esponjas. El trabajo

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

de la planta de tratamiento de efluentes residuales consiste en eliminar estos materiales tanto como sea posible.

Se usan varias características para describir las aguas residuales. Éstas incluyen la turbidez (en unidades internacionales de turbidez), los sólidos en suspensión (en ppm), los sólidos totales disueltos (en ppm), la acidez (concentración del ión H^+ o pH) y el oxígeno disuelto (en ppm de O_2). La demanda bioquímica de oxígeno se usa como una medida de las sustancias que demandan oxígeno para su degradación.

Los procesos actuales para el tratamiento de agua residual pueden dividirse en tres categorías principales: tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario, cada uno de los cuales se discute separadamente. También se discuten los sistemas de tratamiento total de aguas residuales, basados en gran medida en procesos físicos y químicos.

Los efluentes residuales de un sistema de agua municipal normalmente se tratan en **plantas municipales de tratamiento de aguas residuales, PMTAR.** En los Estados Unidos de América y otros países, como México, a estos sistemas sólo se les permite descargar efluentes que han alcanzado un cierto nivel de tratamiento, según establecen las leyes correspondientes.

El tratamiento primario de los efluentes residuales

El **tratamiento primario** del agua residual consiste en la eliminación de la materia insoluble como arenas, grasas y espumas del agua. El primer paso en el tratamiento primario normalmente es la tamización o cribado. En él se eliminan los sólidos grandes que entran en el sistema de alcantarillado. Estos materiales, con excepción de las arenas y materiales similares, se interceptan en tamices y se recogen para la posterior evacuación y disposición controlada. La mayoría de los tamices se limpian con rastrillos mecánicos. Los dispositivos trituradores desmenuzan y muelen los sólidos presentes en las aguas residuales. El tamaño de las partículas puede reducirse a tal extremo que éstas puedan devolverse al flujo de las aguas residuales.

Las **arenas y otras partículas sólidas** en las aguas residuales que no se biodegradan bien, generalmente tienen una alta velocidad de sedimentación. Su **eliminación** se realiza para prevenir su acumulación en otras partes del sistema de tratamiento, reducir la obstrucción de cañerías y de otras partes y para proteger las partes móviles de la abrasión y el desgaste. La arenisca normalmente se deja sedimentar en un tanque bajo condiciones de baja velocidad de flujo y se elimina mecánicamente del fondo del tanque.

La **sedimentación primaria** elimina tanto los sólidos sedimentables como los sólidos flotantes. Durante la sedimentación primaria hay una tendencia de las partículas floculantes a agregarse para una mejor sedimentación, un proceso que puede ayudarse por la adición de productos químicos, aunque con ellos se aumenta su cantidad y, por ende, su problemática de estabilización y disposición. El material que flota en el depósito de sedimen-

Copyrighted material

tación primaria se conoce genéricamente como grasas y aceites. Esas sustancias grasas consisten de aceites, ceras, ácidos grasos libres y jabones insolubles que contienen calcio y magnesio. Normalmente, una parte de las grasas se sedimenta con el lodo y otra parte flota en la superficie de donde puede eliminarse mediante un dispositivo desespumante o desnatador.

Tratamiento secundario de efluentes residuales por procesos biológicos

El efecto nocivo más obvio de la materia orgánica biodegradable en el agua residual es la demanda bioquímica del oxígeno disuelto, DBO, por la degradación de la materia orgánica mediada por los microorganismos. El **tratamiento secundario del agua residual** se diseña para eliminar esa materia orgánica medida como DBO, aprovechando normalmente el mismo tipo de procesos biológicos que de otra manera consumirían el oxígeno del agua a la que lleguen esas aguas residuales. El tratamiento secundario por procesos biológicos aerobios toma muchas formas, pero consiste básicamente en la acción de microorganismos, a los que se añade oxígeno, que degradan el material orgánico en solución o en suspensión hasta que la DBO del efluente residual se reduce a niveles aceptables. El efluente residual se oxida bioquímicamente bajo condiciones controladas para un desarrollo bacteriano óptimo y en un sitio donde esta proliferación no influya en el medio ambiente.

Los microorganismos depuradores pueden estar libremente distribuidos en el seno del agua en tratamiento o pueden formar películas.

De esta última forma, uno de los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales más simples es el filtro percolador (Fig. 5.2), en el que el agua residual se rocía encima de rocas u otro material de soporte sólido cubierto con una capa de microorganismos. La estructura del filtro percolador es tal que se permite el contacto del agua residual con el aire y la degradación de la materia orgánica ocurre por la acción de los microorganismos en presencia del oxígeno del aire.

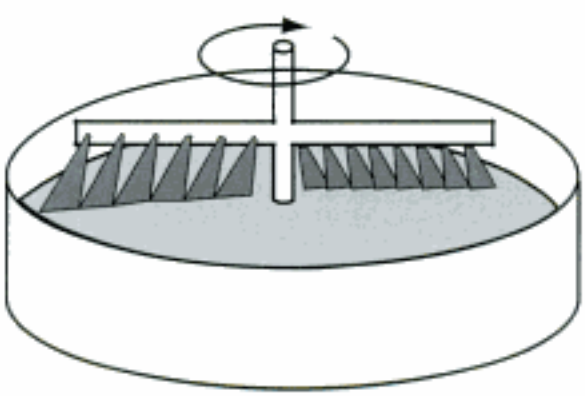


Figura 5.2 Filtro percolador para el tratamiento secundario de efluentes residuales

Copyrighted material

Los **reactores biológicos rotatorios** (conocidos como biodiscos), que también tienen a los microorganismos formando biopelículas, consisten en grupos de grandes discos de plástico montados cerca unos de los otros en un eje rotatorio. El dispositivo gira permitiendo que la mitad de cada disco esté sumergida en el agua residual y la otra mitad esté expuesta al aire. Los discos, que normalmente están hechos de polietileno o poliestireno de alta densidad, acumulan capas delgadas de biomasa adherida que degrada la materia orgánica en el agua residual. El oxígeno es absorbido por la biomasa y por la capa de agua residual adherida a ella durante el tiempo que la biomasa está expuesta al aire. El eje gira constantemente, de manera que la porción sumergida de los discos está siempre cambiando y permitiendo la transformación del material biodegradable en CO_2 y nuevos microorganismos.

Los filtros percoladores y los reactores biológicos rotatorios son ejemplos de procesos biológicos de película fija o de desarrollo por adhesión. La mayor ventaja de estos procesos es su bajo consumo de energía, el cual es mínimo porque no es necesario inyectar aire u oxígeno en el agua, como es el caso con el popular proceso de lodos activados que se describe más adelante y en el que los microorganismos están homogéneamente distribuidos en el líquido. Los sistemas de biopelícula han sido mucho tiempo un medio estándar de tratamiento de agua residual y varias plantas de tratamiento de aguas residuales lo usan actualmente.

El **proceso de lodos activados** o **lodo activo** como se le conoce en España (ver Figura 5.3), es probablemente el más popular de todos los procesos de tratamiento de aguas residuales. Los microorganismos en el tanque de aireación o aeración convierten el material orgánico del agua residual en biomasa

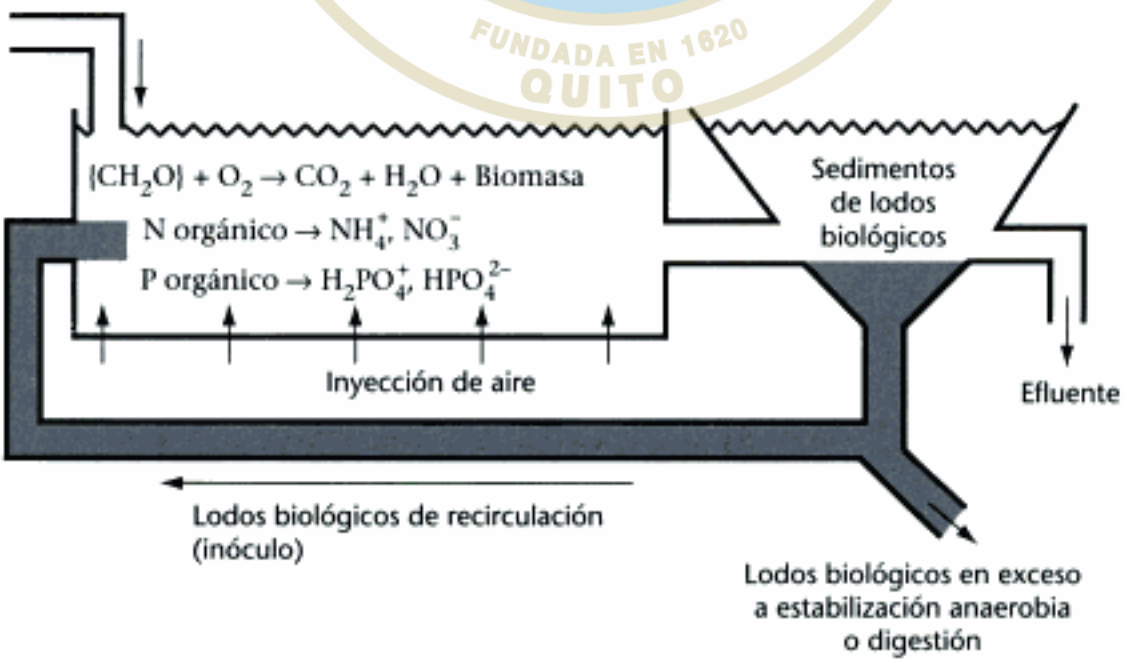


Figura 5.3 Proceso de lodos activados

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

microbiana y CO_2. El nitrógeno orgánico se convierte a ión amonio o nitrato, mientras que el fósforo orgánico se convierte en ortofosfatos. La materia de células microbianas que se forma como parte de los procesos de degradación de los efluentes residuales se mantiene normalmente en el tanque de aireación hasta que los microorganismos estén más allá de la fase logarítmica (exponencial) de proliferación (Sección 3.7), punto en el cual las células floculan relativamente bien para formar sólidos sedimentables. Estos sólidos se depositan en un sedimentador y una fracción de ellos debe desecharse. Otra parte de estos sólidos, el lodo de retorno (inóculo), se recicla a la entrada del tanque de aeración y entra en contacto con el agua residual fresca. La combinación de una concentración alta de células "hambrientas" en el lodo de retorno y una rica fuente de alimento en el agua residual de entrada proporciona condiciones óptimas para la degradación rápida de la materia orgánica. Como este sistema requiere oxígeno es necesario introducirlo con aireadores, que consumen cantidades considerables de energía. Asimismo, es necesario cuidar que ese sistema de aireación no produzca aerosoles que puedan esparcir microorganismos patógenos en el aire circundante.

La degradación de materia orgánica que tiene lugar en una planta de lodos activados o en un filtro percolador ocurre también en los arroyos y otros ambientes acuáticos. Sin embargo, en general, cuando un efluente residual biodegradable se vierte en un río o arroyo, encuentra sólo una población relativamente pequeña de microorganismos capaces de llevar a cabo el proceso de degradación. Así, pueden requerirse varios días para la formación de una población suficiente de organismos para degradar el residuo. En el proceso de lodos activados, el reciclaje continuo de organismos activos proporciona las condiciones óptimas para la degradación del material presente en las aguas residuales y éste puede ser degradado a pocas horas de que está presente en el tanque de aireación.

El proceso de lodos activados o el de un filtro percolador proporciona dos vías para la eliminación de la DBO, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 5.4. La DBO puede removerse por (1) la oxidación de la materia orgá-

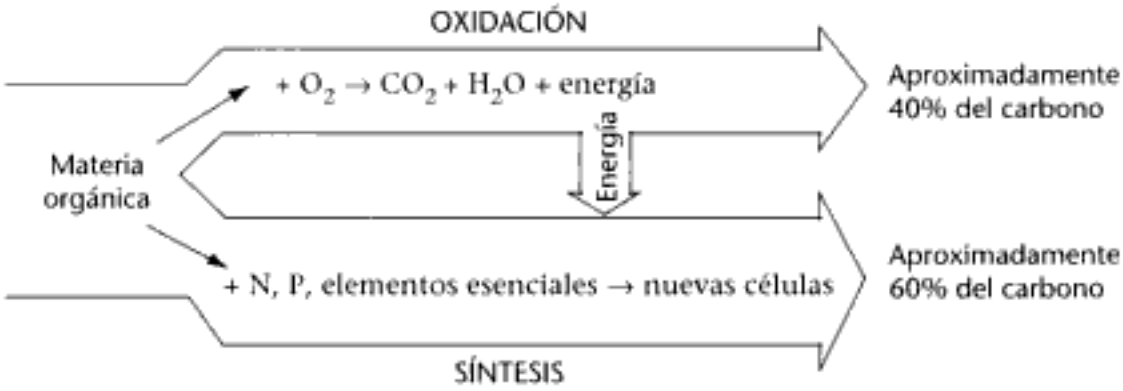


Figura 5.4 Vías para la eliminación de la DBO en el tratamiento biológico de aguas residuales

Copyrighted material

nica para proporcionar energía a los procesos metabólicos de los microorganismos y (2) la síntesis e incorporación de la materia orgánica en la masa de la célula. En la primera vía, el carbono se remueve en forma gaseosa como CO_2. La segunda vía proporciona la eliminación del carbono en forma de un sólido en la biomasa. La porción del carbono convertida a CO_2 se libera a la atmósfera y no presenta un problema de evacuación, a menos que se consideren los efectos tipo invernadero de las emisiones de CO_2. Sin embargo, la evacuación del lodo de desecho es un problema, principalmente porque sólo tiene aproximadamente 1% de sólidos y contiene muchos componentes indeseables. Normalmente, su eliminación parcial del agua se efectúa secando en filtros de arena, por filtrado o filtración al vacío o por centrifugación. El lodo desprovisto del agua puede incinerarse o usarse como relleno. Hasta cierto punto, el lodo del agua residual puede digerirse en ausencia de oxígeno mediante bacterias anaerobias productoras de metano, para producir este gas y dióxido de carbono y metano

$$2\{CH_2O\} \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (5.4.1)$$

un proceso que reduce en un 60%, aproximadamente, tanto el contenido de materia volátil como el volumen del lodo. Una planta diseñada cuidadosamente puede producir suficiente metano para proveer todas sus necesidades de energía.

Uno de los medios más deseables de disposición del lodo es usarlo para mejorar y acondicionar el suelo. Sin embargo, tienen que tomarse precauciones para que no se apliquen al suelo niveles excesivos de los metales pesados que pueden contaminar al lodo. Más adelante, en la Sección 5.10, se discuten problemas con varias clases de lodos que son el resultado de los procesos de tratamiento de agua.

El tratamiento de aguas residuales con lodos activados o lodo activo es el ejemplo más común de un proceso aerobio de cultivo en suspensión. Se deben considerar muchos factores en el diseño y la operación de un sistema de tratamiento de aguas residuales de lodo activo o lodos activados (Sebastian, 1997). Éstos incluyen parámetros relacionados con la "modelación" o modelado del proceso y con la cinética, así como la microbiología del sistema. Además de la eliminación de la DBO, deben tenerse en cuenta también la del fósforo y el nitrógeno. La transferencia de oxígeno y la separación de los sólidos son importantes. Tienen que considerarse también los residuos industriales y el destino y efecto de los productos químicos industriales (xenobióticos).

La nitrificación, o sea, la conversión del nitrógeno amoniacal a nitrato mediada por microbios (ver la Sección 3.11), es un proceso importante que ocurre durante el tratamiento biológico de desechos. El ión amonio es normalmente la primera especie de nitrógeno inorgánico producida en la biodegradación de los compuestos orgánicos nitrogenados. Este ión se oxida, bajo

Copyrighted material

condiciones apropiadas, primero a nitritos por las bacterias *Nitrosomonas* y luego a nitratos por las *Nitrobacter*:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 4H^+ + 2NO_2^- + 2H_2O \qquad (5.4.2)$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- \qquad (5.4.3)$$

Estas reacciones ocurren en el tanque de aireación o aeración de la planta de lodo activo o lodos activados y las favorecen, en general, tiempos de residencia largos, cargas orgánicas bajas, grandes cantidades de sólidos suspendidos y altas temperaturas. La nitrificación puede reducir la eficiencia de la sedimentación del lodo porque la reacción de desnitrificación que ocurre en el sedimento deficiente de oxígeno causa la formación de burbujas de nitrógeno en el flóculo de lodo (partículas de lodo agregadas), favoreciendo su flotación en la superficie.

$$4NO_3^- + 5\{CH_2O\} + 4H^+ \rightarrow 2N_2(g) + 5CO_2(g) + 7H_2O \qquad (5.4.4)$$

Esto previene la precipitación del lodo y aumenta la carga orgánica en las aguas receptoras. Bajo condiciones apropiadas, sin embargo, puede aprovecharse este fenómeno para eliminar el nitrógeno nutriente del agua (ver la Sección 5.9).

Tratamiento terciario de las aguas residuales

Aunque resulte desagradable la idea, muchas personas beben agua recirculada, agua que ha sido descargada de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales o de algún proceso industrial. Esto plantea serias interrogantes acerca de la presencia de organismos patógenos o sustancias tóxicas en dichas aguas, en cantidades tan pequeñas que no se detecten por los métodos analíticos convencionales. Debido a la alta densidad de población y al fuerte desarrollo industrial, el problema es especialmente agudo en Europa, donde algunos municipios procesan 50% o más de su agua de fuentes "usadas". Obviamente hay una gran necesidad de tratar el agua residual de manera tal que sea razonable su reutilización. Esto requiere un tratamiento más allá de los procesos secundarios.

El **tratamiento terciario de efluentes residuales** (a veces llamado **tratamiento avanzado de efluentes residuales**) es un término que se usa para describir una variedad de procesos que se realizan sobre el efluente que proviene del tratamiento secundario de las aguas residuales (Sebastian, 1997). Los contaminantes removidos por el tratamiento terciario se agrupan en las categorías generales de (1) sólidos en suspensión, (2) materiales inorgánicos disueltos y (3) compuestos orgánicos disueltos, incluyendo la importante categoría de los nutrientes de algas. Una clase recientemente reconocida de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

contaminantes emergentes que incluye los productos farmacéuticos, las hormonas sintéticas y naturales, los etoxilatos de alquilfenol y sus metabolitos, se reconoce en la actualidad como un problema en el efluente del tratamiento terciario del agua (Martin *et al.*, 2003). Cada una de estas categorías presenta sus propios problemas con respecto a la calidad del agua. Los sólidos suspendidos son principalmente responsables de la demanda residual biológica de oxígeno en las aguas de los efluentes secundarios residuales. Los compuestos orgánicos disueltos son los más peligrosos desde el punto de vista de la toxicidad potencial. El problema principal con los materiales inorgánicos disueltos es el presentado por los nutrientes de algas, principalmente los nitratos y fosfatos. Además, pueden encontrarse metales tóxicos potencialmente peligrosos entre los compuestos inorgánicos disueltos.

Además de estos contaminantes químicos, el efluente secundario de las plantas de tratamiento de aguas residuales contiene a menudo varios microorganismos causantes de enfermedades, que requieren la desinfección en casos donde los seres humanos pueden entrar después en contacto con el agua. Entre las bacterias que pueden encontrarse en el efluente secundario de las plantas de tratamiento de aguas residuales se encuentran organismos causantes de la tuberculosis, bacterias causantes de la disentería (*Bacillus dysenteriae, Shigella dysenteriae, Shigella paradysenteriae, Proteus vulgari*), bacterias del cólera (*Vibrio cholerae*), bacterias que causan el paludismo (*Leptospira icterohemorrhagiae*) y bacterias que causan la fiebre tifoidea (*Salmonella typhosa, Salmonella paratyphi*). Además, pueden encontrarse virus que causan diarrea, infecciones de los ojos, hepatitis infecciosa y poliomielitis. La ingestión de aguas residuales causa todavía enfermedades, incluso en las naciones más desarrolladas.

Tratamiento físico-químico de las aguas residuales municipales

Los sistemas de tratamiento físico-químico completo de las aguas residuales ofrecen tanto ventajas como desventajas con respecto a los sistemas de tratamiento biológico. Los costos en capital de las instalaciones físico-químicas pueden ser menores que los de las instalaciones de tratamiento biológico y requiriendo normalmente menos terreno. Son más capaces de actuar frente a compuestos tóxicos y a las sobrecargas. Sin embargo, requieren un cuidadoso control de operación y consumen cantidades relativamente grandes de energía.

Básicamente, un proceso de tratamiento físico-químico involucra:

- Eliminación de la espuma y de los objetos sólidos
- Clarificación, generalmente con la adición de un agente coagulante y frecuentemente con la adición de otros productos químicos (como la cal para la eliminación del fósforo)

Copyrighted material

- Filtración para eliminar los sólidos filtrables
- Adsorción con carbón activo o activado como se conoce en México y otros países de Latinoamérica
- Desinfección

En la Figura 5.5 se muestran las etapas básicas de una instalación de tratamiento físico-químico completo de aguas residuales.

Durante los comienzos de la década de los años setenta del Siglo XX, parecía probable que el tratamiento físico-químico reemplazaría en gran medida al tratamiento biológico. Sin embargo, los costos químicos y energéticos tan elevados han retardado desde entonces el desarrollo de plantas físico-químicas, a menos que los residuos biodegradables presentes en los efluentes sean francamente minoritarios (menos del 30%).

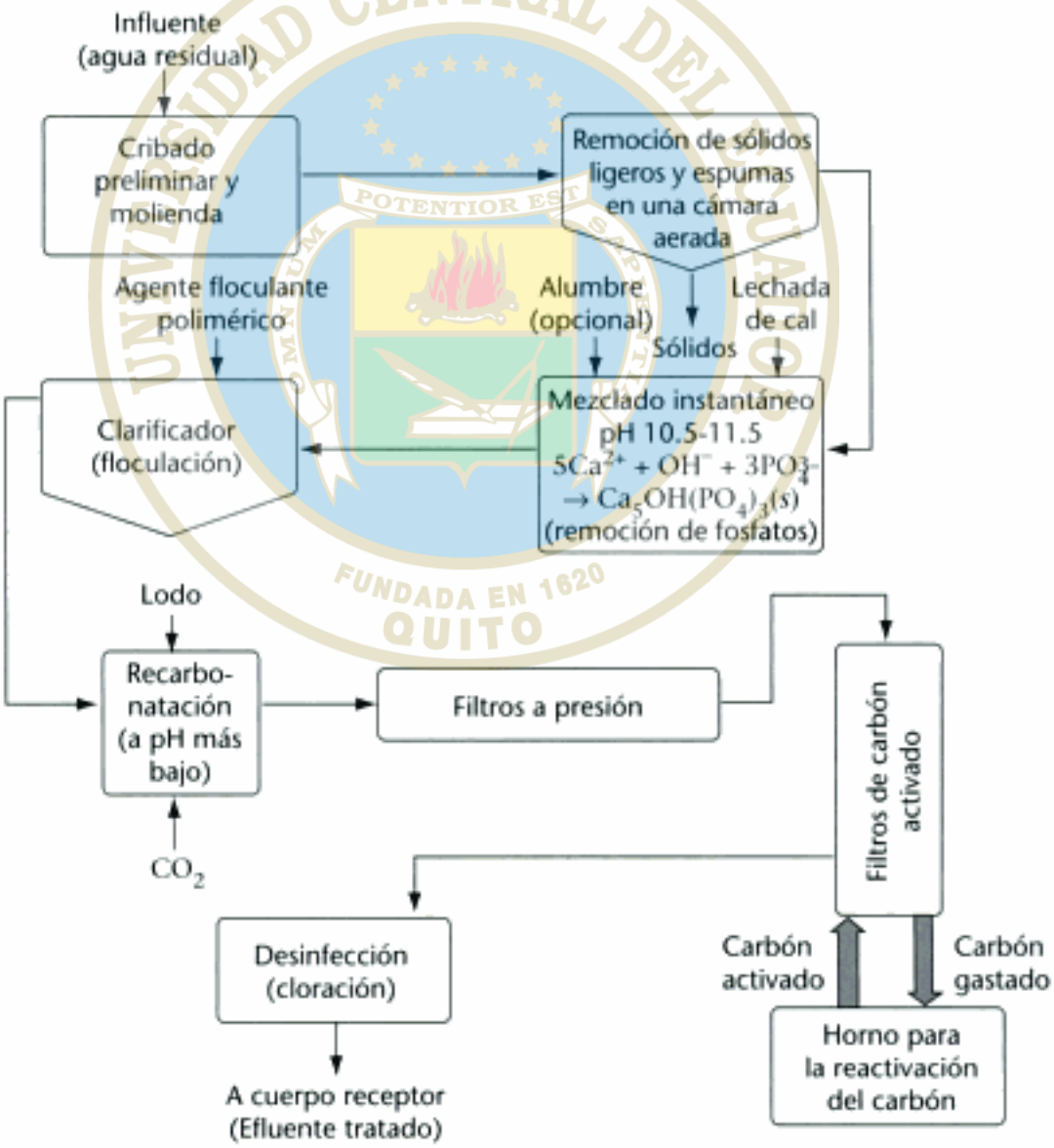


Figura 5.5 Componentes principales de una instalación de tratamiento físico-químico completo para aguas residuales municipales

Copyrighted material

5.5 Tratamiento de aguas residuales industriales

Antes del tratamiento, las aguas residuales industriales deben caracterizarse completamente determinando la biodegradabilidad de sus constituyentes. Las opciones disponibles para el tratamiento de agua residual se resumen brevemente en esta sección y se discuten con más detalles en las secciones posteriores.

Dos de las maneras principales de eliminar los desechos orgánicos es mediante el tratamiento biológico y el químico. Para el primero, pueden usarse sistemas anaerobios o aerobios, de biopelícula o floculados (ver la Sección 5.4 y la Figura 5.3). Puede ser necesario adaptar los microorganismos a la degradación de constituyentes que normalmente no son biodegradables o que requieren de muchas horas de adaptación para metabolizar ciertos contaminantes. Deben considerarse los posibles riesgos de los lodos del biotratamiento, como ya se mencionó arriba, ya sea porque contengan niveles excesivos de iones de metales pesados, organismos patógenos u otros contaminantes peligrosos. El otro proceso principal, la eliminación química de compuestos orgánicos o inorgánicos puede ser la sorción por carbón activo o activado (ver la Sección 5.8), usualmente en columnas de carbón activo granular. La sorción con carbón activado y el tratamiento biológico pueden combinarse con el empleo de carbón pulverizado en el proceso de lodos activados que, por una parte sorbe algunos constituyentes que pueden ser tóxicos para los microorganismos y, por otro lado, actúa como soporte para los microorganismos y sale con ellos en el sistema de sedimentación secundaria. Una consideración fundamental con el uso de carbón activo para tratar aguas residuales es el riesgo que puede presentar cuando está saturado por los residuos que retiene. Estos riesgos pueden incluir los de toxicidad o reactividad, tal como los planteados por los residuos de la fabricación de explosivos sorbidos en el carbón activado. La regeneración del carbón es cara y puede ser riesgosa en algunos casos.

Las aguas residuales pueden tratarse por una variedad de procesos químicos, incluyendo la neutralización ácido-base, la precipitación y la oxidación-reducción. Algunas veces estos pasos deben preceder al tratamiento biológico; por ejemplo, las aguas residuales ácidas o alcalinas deben neutralizarse para que los microorganismos prosperen en ellas. El cianuro en el agua residual puede oxidarse con cloro y los compuestos orgánicos con oxígeno disuelto a altas temperaturas y presiones o con ozono o peróxido de hidrógeno, cuya acción puede incrementarse con radiación ultravioleta y cuando se adicionan compuestos metálicos especialmente seleccionados, como la titania o el óxido ferroso o férrico, el proceso es conocido como fotocatálisis o foto-Fenton (Ríos-Enríquez *et al.*, 2004) respectivamente. Los metales pesados pueden precipitarse con bases, carbonatos o sulfuros.

El agua residual también puede tratarse por varios procesos físicos. En algunos casos, puede usarse la simple separación por densidad y sedimenta-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

ción para eliminar líquidos inmiscibles con el agua y sólidos. Con frecuencia se requiere la filtración, así como la flotación por burbujas de gas generadas en las que se adhieren los sólidos a la superficie. Los solutos en las aguas residuales pueden concentrarse por evaporación, destilación, mediante procesos que utilizan membranas, como la ósmosis inversa, la micro, nano, ultra e hiperfiltración. Los constituyentes orgánicos pueden removerse por extracción con disolventes o eliminación por arrastre con aire o vapor.

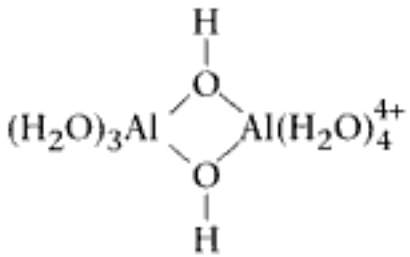
Las resinas sintéticas son útiles para eliminar algunos solutos contaminantes del agua residual. Las resinas organofílicas son útiles para la eliminación de alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos, alcanos, alquenos y compuestos aromáticos clorados, ésteres, incluso los ftalatoésteres y plaguicidas. Las resinas de intercambio catiónico son efectivas para la eliminación de metales pesados.

5.6 Eliminación de sólidos

Las partículas sólidas relativamente grandes son removidas del agua por simple **sedimentación** y **filtración**. La eliminación de sólidos coloidales del agua normalmente requiere de una **coagulación**. Las sales de aluminio y de hierro son los coagulantes usados más a menudo en el tratamiento de agua. De éstos, el alumbre o alumbre de filtro es el que se usa más comúnmente. Esta sustancia es un sulfato de aluminio hidratado, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$. Cuando esta sal se añade al agua, el ión aluminio se hidroliza por reacciones que consumen la alcalinidad en el agua, tales como:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + 3HCO_3^- \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3CO_2 + 6H_2O \qquad (5.6.1)$$

El hidróxido gelatinoso así formado arrastra consigo material en suspensión al sedimentarse. Además, es probable que se formen dímeros unidos por puentes de hidroxilos y cargados positivamente, tales como:



y polímeros superiores que interactúan específicamente con las partículas coloidales, provocando la coagulación. El silicato de sodio parcialmente neutralizado por ácido ayuda a la coagulación, particularmente cuando se usa con alumbre. Los iones metálicos de los coagulantes también reaccionan con las proteínas de los virus y las degradan en el agua.

Copyrighted material

El sulfato de hierro(III) anhidro añadido al agua forma el hidróxido de hierro(III) en una reacción análoga a la reacción 5.6.1. Una ventaja del sulfato de hierro(III) es que funciona en un amplio intervalo de pH, de aproximadamente entre 4 y 11. El sulfato de hierro (II) hidratado o caparrosa, $FeSO_4.7H_2O$, también se usa normalmente como coagulante. Forma un precipitado gelatinoso de óxido de hierro(III) hidratado; en su acción como coagulante, el Fe(II) tiene que oxidarse a hierro(III) por su reacción con el oxígeno disuelto en el agua a un pH superior a 4.5, o con el cloro, que puede oxidar el hierro(II) a valores más bajos de pH.

Los polielectrolitos naturales y sintéticos se usan en la floculación de partículas. Entre los compuestos naturales usados están el almidón y los derivados de la celulosa, materiales proteicos y gomas compuestas por polisacáridos. Más recientemente han comenzado a usarse determinados polímeros sintéticos, como son polímeros neutros y polielectrolitos aniónicos y catiónicos, los cuales son floculantes eficaces.

La **coagulación-filtración** es un procedimiento mucho más eficaz que la filtración sola para la eliminación del material suspendido en el agua. Como el término implica, el proceso consiste en la adición de coagulantes que agregan las partículas en otras de mayor tamaño, seguida por la filtración. Tanto el alumbre como la cal, a menudo adicionando polielectrolitos, se emplean más comúnmente para la coagulación.

La etapa de filtración en el proceso de coagulación-filtración normalmente se realiza en un sustrato, como arena, gravilla, grava o carbón de antracita. A menudo, para reducir la obstrucción, se usan varios medios con espacios intersticiales progresivamente menores. Un ejemplo es el **filtro rápido de arena** que consiste en una capa de arena sostenida por otras de partículas de gravilla, cuyas partículas son progresivamente de mayor tamaño al aumentar la profundidad. La sustancia que realmente filtra el agua es el material coagulado que se retiene en la arena. Según se elimina más material, el aumento del mismo eventualmente obstruye el filtro y debe ser extraído por contraflujo.

Una clase importante de sólidos que deben ser eliminados del agua residual consiste en sólidos suspendidos en el efluente secundario y que proviene principalmente del lodo que no fue removido en el proceso de sedimentación. Estos sólidos dan cuenta de una gran parte de la DBO en el efluente y pueden interferir en otros aspectos del tratamiento terciario de aguas residuales, como la obstrucción de las membranas en los procesos de tratamiento de agua por ósmosis inversa. La cantidad de material involucrada en este proceso puede ser bastante alta. Los procesos diseñados para remover los sólidos suspendidos a menudo eliminan 10-20 mg/L de material orgánico del efluente secundario del agua residual. Adicionalmente se elimina una pequeña cantidad de material inorgánico.

Copyrighted material

Procesos de filtración por membranas

La filtración a través de membranas bajo presión es un medio especialmente eficaz de eliminar sólidos e impurezas del agua. El agua purificada que pasa por una membrana es la fase permeada y la cantidad menor de material que no pasa por la membrana es la fase retenida. Las membranas normalmente operan por exclusión de tamaño. En la medida en que se usan membranas con aperturas menores, se excluyen partículas menores e incluso moléculas e iones, pero se requieren presiones superiores y se consume más energía. En orden decreciente de tamaño de los poros, los procesos comunes de membranas son la **microfiltración** > la **ultrafiltración** > la **nanofiltración** > y la **hiperfiltración**. Las membranas de microfiltración tienen poros de 0.1-2 µm de tamaño y los otros procesos usan membranas con poros progresivamente menores. En la Tabla 5.1 se resumen los principales tipos de procesos de membranas y sus usos, mientras que la ósmosis inversa se discute en la Sección 5.9.

Un problema común a todos los procesos de membrana es el planteado por la fase retenida, que concentra las sustancias que son eliminadas del agua (Van der Bruggen *et al.*, 2003a). En algunos casos, este material puede descargarse con las aguas residuales y la fase retenida, como es el caso de la desalinización del agua de mar por ósmosis inversa, donde puede retornarse al mar diluyéndola antes con la propia agua de mar para no dañar a los organismos con las elevadas concentraciones de sales si éstas se descargaran puntualmente. Otras opciones que dependen de la fuente del agua tratada, incluyen la evaporación del agua y la incineración del residuo, la recuperación de materiales de algunas aguas residuales industriales y la evacuación en acuíferos profundos de agua salina.

Tabla 5.1: Principales procesos de membrana usados para el tratamiento de agua

Proceso	Presión, atm	Contaminantes removidos
Microfiltración	< 5	Sólidos suspendidos, componentes emulsionados, bacterias, protozoos
Ultrafiltración	2-8	Macromoléculas con masas molares entre 5,000 y 100,000 (en función del tamaño de poro)
Nanofiltración	5-15	Moléculas con masas molares entre de 200 y 500 (en función del tamaño de poro)
Hiperfiltración	15-100	La mayoría de los solutos e iones; el agua salobre requiere presiones de ósmosis inversa de hasta 15 bar; la desalinización del agua de mar requiere presiones de hasta 100 bar

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

5.7 Remoción de calcio y otros metales

Las sales de calcio y magnesio, que generalmente están presentes en el agua como bicarbonatos o sulfatos, originan la dureza del agua. Una de las manifestaciones más comunes de la dureza del agua son los "grumos" insolubles que se forman por la reacción del jabón con los iones de calcio y magnesio. La formación de estas sales insolubles del jabón se discute en la Sección 4.10. Aunque los iones que causan la dureza del agua no forman productos insolubles con los detergentes, sí afectan adversamente su rendimiento. Por consiguiente, el calcio y el magnesio deben ser eliminados del agua formando complejos para que los detergentes funcionen adecuadamente.

Otro problema causado por el agua dura es la formación de depósitos minerales. Por ejemplo, cuando se calienta agua que contiene calcio, así como iones bicarbonato, se forma carbonato de calcio insoluble:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \qquad (5.7.1)$$

Este producto cubre las superficies de los sistemas de agua caliente, obstruyendo las cañerías y reduciendo la eficiencia de calentamiento. Las sales disueltas como los bicarbonatos y los sulfatos de calcio y de magnesio, pueden ser especialmente dañinas en el agua de alimentación de las calderas. Obviamente, la eliminación de la dureza del agua es esencial para muchos de sus usos.

Se usan varios procesos para ablandar el agua. A gran escala, como en las operaciones de ablandamiento del agua a nivel de comunidades, se usa el proceso de "soda"-cal. Este proceso involucra el tratamiento del agua con cal, $Ca(OH)_2$ y "soda", Na_2CO_3. El calcio precipita como $CaCO_3$ y el magnesio como $Mg(OH)_2$. Cuando el calcio está presente únicamente como "dureza de bicarbonato", puede removerse por la sola adición de $Ca(OH)_2$:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O \qquad (5.7.2)$$

Cuando el ión bicarbonato no está presente a niveles sustanciales, debe suplirse una fuente de CO_3^{2-} a un pH suficientemente alto como para prevenir la conversión de la mayor parte del carbonato en bicarbonato. Estas condiciones se obtienen por la adición de Na_2CO_3. Por ejemplo, el calcio presente como cloruro puede ser removido del agua por adición de carbonato de sodio:

$$Ca^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(s) + 2Cl^- + 2Na^+ \qquad (5.7.3)$$

Debe notarse que la eliminación de la dureza de bicarbonato da como resultado, a su vez, una remoción neta de sales solubles de la disolución, mientras que la eliminación de la dureza que no es de bicarbonato involucra la adi-

Copyrighted material

ción de por lo menos tantos equivalentes de material iónico como los que se eliminan.

La precipitación del magnesio como hidróxido requiere un pH superior que la precipitación del calcio como carbonato:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2(s) \qquad (5.7.4)$$

El alto pH requerido puede ser proporcionado por el ión básico del carbonato de sodio:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^- \qquad (5.7.5)$$

Algunas plantas de ablandamiento a gran escala con procesos de "soda"-cal hacen uso del carbonato de calcio que precipita como una fuente adicional de cal. El carbonato de calcio se calienta primero a, por lo menos, 425°C, para producir la cal viva, CaO:

$$CaCO_3 + \text{calor} \rightarrow CaO + CO_2(g) \qquad (5.7.6)$$

La cal viva es entonces "apagada" con agua para producir hidróxido de calcio:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (5.7.7)$$

El agua ablandada por las plantas de ablandamiento con "soda"-cal usualmente tiene dos defectos. Primero, debido a efectos de sobresaturación, parte del $CaCO_3$ y del $Mg(OH)_2$ normalmente permanecen en solución. Si no se eliminan, estos compuestos precipitarán posteriormente y causarán depósitos dañinos o enturbiamientos indeseables en el agua. El segundo problema resulta del uso de carbonato de sodio muy básico que da al agua un pH excesivamente alto, valores de pH de hasta 11. Para superar estos problemas, el agua debe recarbonatarse burbujeando CO_2 en ella. El dióxido de carbono convierte al carbonato de calcio y al hidróxido de magnesio ligeramente solubles a sus formas solubles de bicarbonato:

$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (5.7.8)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2CO_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (5.7.9)$$

El CO_2 también neutraliza el exceso de ión hidróxido:

$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^- \qquad (5.7.10)$$

El pH generalmente se lleva al intervalo de 7.5-8.5 por la recarbonatación. La fuente de CO_2 usada en el proceso de recarbonatación puede provenir de

Copyrighted material

la quema de combustible carbonoso. Frecuentemente se utiliza el gas de chimenea purificado de una planta térmica. El agua ajustada al pH, alcalinidad y concentración de Ca^{2+} cercanos a los de saturación de $CaCO_3$ se denomina *agua químicamente estabilizada*. Con esta agua, no hay precipitación de $CaCO_3$ en las cañerías de agua. Esta estabilización evita la obstrucción de las cañerías e impide la disolución de las capas protectoras de $CaCO_3$ de las superficies de las cañerías evitando la corrosión de los tubos de hierro o la alteración del pH de los tubos de concreto. El agua con concentración de Ca^{2+} muy por debajo de la saturación de $CaCO_3$ se llama *agua agresiva*.

El calcio puede removerse muy eficazmente del agua por la adición de ortofosfato:

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s) \qquad (5.7.11)$$

Debe señalarse que la formación química de un producto muy poco soluble, debido a la eliminación de solutos indeseables como los iones responsables de la dureza, el fosfato, el hierro y el manganeso, debe ser seguida por la sedimentación en un dispositivo adecuado. Frecuentemente, para la remoción completa de esos sedimentos deben agregarse coagulantes y emplear la filtración.

El agua puede purificarse por intercambio iónico, o sea, la transferencia reversible de iones entre la solución acuosa y un material sólido capaz de enlazarse con los iones. La eliminación de NaCl de una disolución por medio de dos reacciones de intercambio iónico, es una buena ilustración de este proceso. Primero el agua se pasa por un intercambiador sólido catiónico en su forma de ión hidrógeno, representado por $H^+{}^-\{Cat(s)\}$

$$H^+{}^-\{Cat(s)\} + Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^+{}^-(Cat(s)) + H^+ + Cl^- \qquad (5.7.12)$$

Luego, el agua se pasa por un intercambiador aniónico en forma de ión hidroxilo, representado por $OH^-{}^+\{An(s)\}$

$$OH^-{}^+\{An(s)\} + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl^-{}^+\{An(s)\} + H_2O \qquad (5.7.13)$$

Así, los cationes en la solución son reemplazados por el ión hidrógeno y los aniones por el ión hidroxilo y se obtiene agua como producto.

El ablandamiento del agua por intercambio iónico no requiere la eliminación de todos los solutos iónicos, sólo de los cationes responsables por la dureza del agua. Por consiguiente, generalmente sólo es necesario un intercambiador de cationes. Además, se usa la forma de sodio en lugar de la forma de hidrógeno del intercambiador de cationes, de forma que los cationes divalentes sean reemplazados por iones de sodio. A bajas concentraciones los iones de sodio son inocuos en el agua para la mayoría de los propósitos y el cloruro de sodio es una sustancia barata y conveniente para recargar los intercambiadores catiónicos.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Existen varios minerales con propiedades de intercambio iónico. Entre los minerales especialmente notables por sus propiedades de intercambio iónico están el silicato de aluminio o las zeolitas. Un ejemplo de zeolita que se ha usado comercialmente en el ablandamiento de agua es la glauconita, $K_2(MgFe)_2Al_6(Si_4O_{10})_3(OH)_{12}$. Las zeolitas sintéticas se preparan secando y moliendo el gel blanco que se produce al mezclar soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio.

El descubrimiento a mediados de los años treinta del Siglo XX de las resinas de intercambio iónico sintéticas, compuestas por polímeros orgánicos con grupos funcionales adjuntos, marcó el inicio de la tecnología moderna del intercambio iónico. En las Figuras 5.6 y 5.7 se muestran las fórmulas estructurales de intercambiadores iónicos sintéticos típicos. El intercambiador catiónico que se muestra en la Figura 5.6 se denomina **intercambiador catiónico fuertemente ácido** porque el grupo SO_3^--H^+ es un ácido fuerte.

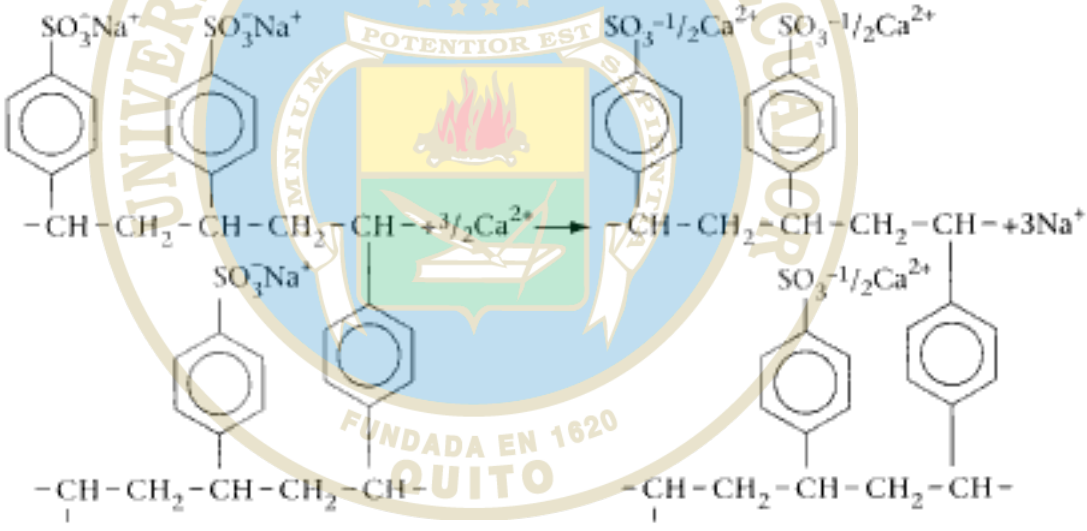


Figura 5.6 Intercambiador catiónico fuertemente ácido. Se muestra el intercambio del sodio por el calcio en el agua

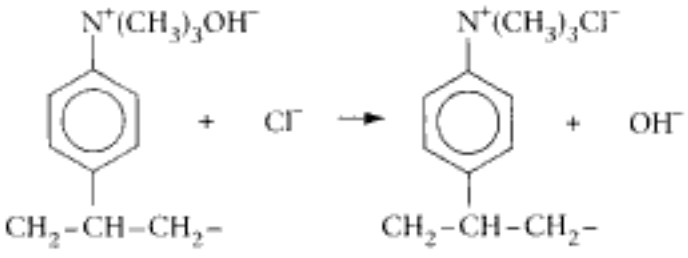


Figura 5.7 Intercambiador aniónico fuertemente básico. Se muestra el intercambio del cloruro por el ión hidroxilo

Copyrighted material

Cuando el grupo funcional que se enlaza con el catión es el grupo $-CO_2^-$, la resina de intercambio se llama un **intercambiador catiónico débilmente ácido**, porque el grupo de $-CO_2$-H es un ácido débil. En la Figura 5.7 se muestra un **intercambiador aniónico fuertemente básico**, en que el grupo funcional es un grupo de amonio cuaternario, $-N^+(CH_3)_3$. En la forma de hidróxido, $-N^+(CH_3)_3OH^-$, el ión hidroxilo se libera fácilmente, por lo que el intercambiador se clasifica como **fuertemente básico**.

La capacidad de ablandamiento de agua de un intercambiador iónico se muestra en la Figura 5.6, donde el ión sodio en el intercambiador se intercambia por el ión de calcio en solución. La misma reacción ocurre con el ión magnesio. El ablandamiento del agua por intercambio de cationes es ahora un proceso ampliamente usado, eficaz y barato. Sin embargo, en muchas áreas que tienen un flujo bajo de agua, no es probable que el ablandamiento por intercambio iónico del agua para uso doméstico pueda usarse extensamente sin algún deterioro de la calidad del agua, proveniente de la contaminación del agua residual por cloruro de sodio. Esta contaminación es el resultado de la necesidad periódica de regenerar el ablandador de agua con cloruro de sodio para desplazar los iones calcio y magnesio de la resina y sustituirlos por iones sodio:

$$Ca^{2+} - \{Cat(s)\}_2 + 2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na^+ - \{Cat(s)\} + Ca^{2+} + 2Cl^- \quad (5.7.14)$$

Durante el proceso de regeneración, debe usarse un exceso grande de cloruro de sodio —varios kilogramos (libras) para un ablandador doméstico de agua. Ello hace que puedan introducirse cantidades apreciables de cloruro de sodio disuelto en las aguas residuales por esta vía.

Los intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos se usan para la remoción de la dureza del agua. Los intercambiadores catiónicos débilmente ácidos que tienen el grupo $-CO_2H$ como grupo funcional, son útiles para eliminar la alcalinidad. La alcalinidad se manifiesta generalmente por la presencia de ión bicarbonato, una especie que es una base suficientemente fuerte para neutralizar el ácido de un intercambiador catiónico débilmente ácido.

$$2R\text{-}CO_2H + Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow [R\text{-}CO_2^-]_2Ca^{2+} + 2H_2O + 2CO_2 \quad (5.7.15)$$

Sin embargo, las bases débiles como el ión sulfato o el ión cloruro no son bastante fuertes para eliminar el ión hidrógeno del intercambiador de ácido carboxílico. Una ventaja adicional de estos intercambiadores es que pueden regenerarse casi estequiométricamente con ácidos fuertes diluidos, evitando así el problema de contaminación potencial causado por el uso de cloruro de sodio en exceso para regenerar los intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos.

Copyrighted material

La **quelación** o, como a veces se conoce, el secuestro, es un método eficaz de ablandar agua sin tener que eliminar realmente los iones calcio y magnesio de la solución. Se añade un agente formador de complejos que reduce en gran medida las concentraciones de los cationes hidratados libres, como se muestra por algunos de los ejemplos de cálculo en el Capítulo 3. Por ejemplo, produciendo quelatos del ión calcio con exceso de anión EDTA (Y^{4-})

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-} \tag{5.7.16}$$

se reduce la concentración de ión calcio hidratado, previniendo la precipitación de carbonato de calcio:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(s) \tag{5.7.17}$$

Las sales de polifosfato, el EDTA y el NTA (ver el Capítulo 3) son agentes quelantes que se usan normalmente para ablandar el agua. Para formar complejos de hierro se usan los polisilicatos.

Eliminación de hierro y manganeso

El hierro y el manganeso solubles se encuentran en muchas aguas subterráneas debido a las condiciones reductoras que favorecen el estado de oxidación +2, soluble, de estos metales (ver Capítulo 4). El hierro es, de los dos metales, el que se encuentra más comúnmente. En el agua subterránea el nivel de hierro raramente excede 10 mg/L y el de manganeso es raramente superior a 2 mg/L. El método básico para eliminar estos dos metales depende de su oxidación a estados de oxidación superiores insolubles, lo cual se consigue generalmente por aireación o aeración. La velocidad de oxidación depende del pH en ambos casos, de manera que un pH alto favorece la rapidez o velocidad de oxidación. La oxidación de Mn(II) soluble a MnO_2 insoluble es un proceso complicado, que parece estar catalizado por el MnO_2 sólido, el cual se sabe que adsorbe al Mn(II). Este Mn(II) adsorbido se oxida lentamente en la superficie del MnO_2.

El cloro y el permanganato de potasio se emplean a veces como agentes oxidantes para el hierro y el manganeso. Hay evidencias que indican que los agentes quelantes orgánicos con propiedades reductoras mantienen al hierro(II) en una forma soluble en el agua. En tales casos, el cloro es eficaz porque destruye los compuestos orgánicos y permite la oxidación del hierro(II).

En aguas con un nivel alto de carbonatos, pueden precipitar $FeCO_3$ y $MnCO_3$ directamente, aumentando el pH por encima de 8.5 por la adición de carbonato de sodio o de cal. Sin embargo, este enfoque es menos popular que la oxidación.

Frecuentemente, se encuentran niveles relativamente altos de hierro(III) y manganeso(IV) insolubles en el agua como material coloidal, que son difíciles

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

de eliminar. Estos metales pueden estar asociados con coloides húmicos o con material orgánico "peptizante" (proteínico o de derivados de proteínas, p. ej., aminoácidos), que se unen a óxidos metálicos coloidales, estabilizando el coloide.

Metales pesados como cobre, cadmio, mercurio y plomo se encuentran en las aguas residuales de varios procesos industriales y, debido a su toxicidad, sus concentraciones deben reducirse a niveles muy bajos antes de ser descargados a las aguas residuales. Se usan varias estrategias para la remoción de los metales pesados.

El *tratamiento con cal*, discutido antes en esta sección para la eliminación del calcio, precipita los metales pesados como hidróxidos insolubles, sales básicas o coprecipitados con el carbonato de calcio o el hidróxido de hierro(III). Este proceso no remueve completamente el mercurio, el cadmio y el plomo, por lo que su eliminación debe ayudarse con la adición de sulfuros (la mayoría de los metales pesados tienen afinidad por los sulfuros):

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS(s) \qquad (5.7.18)$$

La cloración fuerte es frecuentemente necesaria para romper los ligandos solubilizantes de los metales (ver el Capítulo 3). La precipitación con cal no permite normalmente la recuperación de los metales y, a veces, es indeseable desde el punto de vista económico.

La **electrodeposición** (reducción de iones metálicos a metal por electrones en un electrodo), la *ósmosis inversa* (ver la Sección 5.9) y el *intercambio iónico* se emplean frecuentemente para la eliminación de metales. La extracción con disolventes que emplea sustancias quelantes orgánicas solubles es también eficaz en la remoción de muchos metales. Puede emplearse la **cementación**, un proceso en el cual un metal se deposita por la reacción de su ión con un metal más fácilmente oxidable:

$$Cu^{2+} + Fe \text{ (trozo de hierro)} \rightarrow Fe^{2+} + Cu \qquad (5.7.19)$$

La adsorción en carbón activo o activado elimina eficazmente algunos metales del agua, a nivel de partes por millón. A veces se sorbe un agente quelante sobre las partículas de carbón para incrementar la remoción de metales.

Aún cuando no han sido diseñados específicamente para la eliminación de metales pesados, la mayoría de los procesos de tratamiento de aguas residuales remueven cantidades apreciables de los metales pesados más problemáticos que se encuentran en las aguas residuales. El tratamiento biológico de aguas residuales elimina eficazmente los metales del agua. Estos metales se acumulan en el lodo del tratamiento biológico, por lo que debe prestarse una cuidadosa atención a la evacuación, estabilización y disposición controlada del lodo.

Copyrighted material

Varios procesos de tratamiento físico-químico eliminan eficazmente los metales pesados de las aguas residuales. Uno de estos tratamientos es la precipitación con cal seguida por filtración con carbón activado o activo. Esta filtración también puede ser precedida por el tratamiento con cloruro de hierro(III) para formar un flóculo de hidróxido de hierro(III), que elimina eficazmente metales pesados. Similarmente el alumbre, que forma hidróxido de aluminio, puede agregarse antes de la filtración con carbón activo, aunque uno de los problemas de los precipitados de aluminio es que no se deshidratan fácilmente y, además, pueden ser tóxicos para diferentes especies si son depositados en suelos sin un control cuidadoso.

La forma del metal pesado tiene un fuerte efecto en la eficiencia de la eliminación de metales. Por ejemplo, el cromo(VI) es normalmente más difícil de remover que el cromo(III). La quelación puede prevenir la eliminación de metales por solubilización (ver el Capítulo 3).

Anteriormente, la remoción de los metales pesados era un beneficio marginal de los procesos de tratamiento de aguas residuales. En la actualidad, sin embargo, se está dando más consideración a los parámetros de diseño y operación que refuerzan específicamente la eliminación de los metales pesados como parte del tratamiento de las aguas residuales.

5.8 Eliminación de los compuestos orgánicos disueltos

Los compuestos orgánicos exóticos en el agua potable son sospechosos de contribuir al cáncer y otras enfermedades aún en niveles muy bajos o vestigiales. Los procesos de desinfección del agua que, por su naturaleza, involucran condiciones químicas bastante severas, particularmente procesos de oxidación, tienen tendencia a producir **subproductos de desinfección**. Algunos de éstos son compuestos orgánicos clorados producidos por la cloración de productos orgánicos en el agua, especialmente sustancias húmicas. La eliminación de los productos orgánicos a niveles muy bajos antes de la cloración se ha encontrado que es efectiva para prevenir la formación de sustancias tóxicas, como los trihalometanos. Otra clase de subproductos de desinfección consiste de compuestos orgánicos oxigenados como aldehídos, ácidos carboxílicos y oxi-ácidos.

Durante el tratamiento secundario de las aguas residuales se producen o persisten una variedad de compuestos orgánicos que deben ser considerados como factores o criterios para la descarga o la reutilización del agua tratada. Casi la mitad de éstos son sustancias húmicas (ver la Sección 3.17) con masas o pesos moleculares entre 1000-5000. Entre el resto se encuentran materiales extraíbles con éter, carbohidratos, proteínas, detergentes, taninos y ligninas. Los compuestos húmicos, debido a sus altos pesos moleculares y su carácter aniónico, influyen en algunos de los aspectos físicos y químicos

Copyrighted material

del tratamiento de aguas residuales. Los compuestos extraíbles con éter incluyen a muchos de los compuestos que son resistentes a la biodegradación y son de preocupación particular con respecto a la toxicidad potencial, carcinogenicidad y mutagenicidad. En los extractos con éter se encuentran muchos ácidos grasos, hidrocarburos de la clase de los n-alcanos, naftalenos, difenilmetano, difenilo, metilnaftaleno, isopropilbenceno, dodecilbenceno, fenol, ftalatos y trietilfosfatos.

El método estándar para la remoción del material orgánico disuelto es la adsorción en carbón activo o activado, un producto que se obtiene de una variedad de materiales carbonosos que incluyen la madera, la pulpa carbonizada, la turba y el lignito. El carbón se produce carbonizando anaerobiamente la materia prima por debajo de 600°C, a lo que sigue un paso de activación que consiste en una oxidación parcial. El dióxido de carbono puede emplearse como agente oxidante a 600-700°C:

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \tag{5.8.1}$$

o el carbono puede ser oxidado por el agua a 800-900°C:

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO \tag{5.8.2}$$

Estos procesos desarrollan la porosidad, aumentan el área superficial y dejan los átomos de C en estructuras que tienen afinidad por los compuestos orgánicos.

El carbón activado o activo se presenta en dos apariencias generales: carbón activado granulado, que consiste en partículas de 0.1-1 mm de diámetro y carbón activo en polvo, en el que la mayoría de las partículas tienen diámetro de 50-100 µm.

El mecanismo exacto por el que el carbón activado retiene los materiales orgánicos no se conoce. Sin embargo, una razón para la efectividad de este material como adsorbente se debe a su gran área superficial.

¡Un volumen de 28.4 L (un pie cúbico) de partículas de carbón en polvo puede tener un área combinada de poro y superficie de aproximadamente 256 km^2 (10 millas cuadradas)!

Aunque el interés en el uso del carbón activado en polvo para el tratamiento de aguas está aumentando, actualmente el carbono granular se usa más ampliamente. Puede emplearse en un lecho fijo a través del cual fluye el agua hacia abajo (flujo descendente). La acumulación de materia en forma de partículas requiere el lavado periódico. Un lecho expandido en el que las partículas se mantienen ligeramente separadas por el agua que fluye hacia arriba (flujo ascendente) puede usarse con una menor probabilidad de obstrucciones.

El costo económico del material, como se le llama en México y otros países de Latinoamérica, o coste como se le conoce en España, exige la regeneración del carbón, lo que se logra calentándolo a 950°C en una atmósfera de aire-vapor. Este proceso oxida los compuestos orgánicos adsorbidos pasán-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

dolos a la fase gaseosa y regenera la superficie del carbón, con aproximadamente un 10% de pérdida.

La eliminación de compuestos orgánicos también puede lograrse mediante polímeros sintéticos adsorbentes. Tales polímeros, como la "Amberlita" XAD-4 tienen superficies hidrófobas y atraen fuertemente a compuestos orgánicos relativamente insolubles, como los plaguicidas clorados. La porosidad de estos polímeros es de hasta 50% en volumen y su área superficial puede llegar a ser de 850 m^2/g. Se regeneran fácilmente usando disolventes como el isopropanol y la acetona. Bajo condiciones apropiadas de operación, estos polímeros remueven virtualmente todos los solutos orgánicos no iónicos. Por ejemplo, el fenol se reduce de 250 mg/L a menos de 0.1 mg/L por un tratamiento apropiado con Amberlita XAD-4.

La oxidación de compuestos orgánicos disueltos parece ser un proceso suficiente para su eliminación. Como agentes oxidantes, pueden usarse el ozono, el peróxido de hidrógeno, el oxígeno molecular (con o sin catalizadores), el cloro y sus derivados, el permanganato o los ferratos de hierro(VI). La oxidación electroquímica puede resultar efectiva en algunos casos. Los haces de electrones de alta energía producidos por los aceleradores de electrones de alto voltaje tienen también potencial para destruir los compuestos orgánicos.

Eliminación de herbicidas

Debido a su amplia aplicación y a su persistencia, los herbicidas han demostrado ser particularmente problemáticos para las fuentes de agua potable. Sus niveles varían con la estación y con las veces que son aplicados para controlar las malezas. Los más solubles, como los clorofenoxiésteres, son los que tienen mayor probabilidad de entrar en las fuentes de agua potable. Uno de los más molestos es la atrazina, que se manifiesta a menudo por su metabolito desetilatrazina. El tratamiento con carbón activado o activo es el mejor medio para eliminar herbicidas y sus metabolitos de las fuentes de agua potable. Un problema con el carbón activo es el de la precarga, en que la materia orgánica natural en el agua (como los compuestos húmicos), satura el carbón e impide la incorporación de compuestos orgánicos contaminantes como los herbicidas. Los pretratamientos para eliminar esta materia orgánica, como la floculación y la precipitación de esas sustancias húmicas, puede aumentar significativamente la eficacia del carbón activado para la remoción de herbicidas y otros compuestos orgánicos.

5.9 Remoción de compuestos inorgánicos disueltos

Para que el reciclaje completo del agua sea factible, es esencial la eliminación de los solutos inorgánicos disueltos. El efluente del tratamiento secundario de aguas residuales contiene generalmente 300-400 mg/L más de material

Copyrighted material

inorgánico disuelto que el suministro de agua municipal. Por consiguiente, es obvio que reciclar al 100% el agua sin la remoción de los compuestos inorgánicos causaría la acumulación de un nivel intolerable de material disuelto. Incluso cuando el agua no se destina para la reutilización inmediata, la eliminación de los nutrientes inorgánicos fósforo y nitrógeno, es muy deseable para reducir la eutrofización aguas abajo en una corriente hídrica. En algunos casos, la remoción de metales traza tóxicos es necesaria.

Uno de los métodos más obvios para eliminar los compuestos inorgánicos del agua es la destilación. Sin embargo, la energía requerida para la destilación es bastante alta, por lo que la destilación no es, en general, económicamente factible. Además, los materiales volátiles como el amoníaco y los compuestos olorosos son, en gran parte, arrastrados en el proceso de la destilación a menos que se tomen medidas preventivas especiales. La congelación produce un agua muy pura, pero es considerada antieconómica con la tecnología actual. El intercambio iónico y los procesos de membrana son los medios más rentables de remover los materiales inorgánicos del agua. Estos procesos se discuten a continuación.

Intercambio iónico

El método de intercambio iónico para ablandar el agua se describe en detalle en la Sección 5.7. El proceso de intercambio iónico usado para la eliminación de compuestos inorgánicos consiste en pasar el agua sucesivamente sobre un intercambiador catiónico sólido y otro aniónico, lo que reemplaza los cationes y los aniones por el ión hidrógeno y el ión hidroxilo, respectivamente, de manera que cada equivalente de sal es reemplazado por un mol de agua. Para la sal iónica hipotética MX, las reacciones son las siguientes, donde $^{-}\{Cat(s)\}$ representa el intercambiador catiónico sólido y $^{+}\{An(s)\}$ representa el intercambiador aniónico sólido:

$$H^{+}\,^{-}\{Cat(s)\} + M^{+} + X^{-} \rightarrow M^{+}\,^{-}\{Cat(s)\} + H^{+} + X^{-} \qquad (5.9.1)$$

$$OH^{-}\,^{+}\{An(s)\} + H^{+} + X^{-} \rightarrow X^{-}\,^{+}\{An(s)\} + H_2O \qquad (5.9.2)$$

El intercambiador catiónico se regenera con un ácido fuerte y el aniónico con una base fuerte.

La desmineralización por intercambio iónico produce generalmente agua de una calidad muy alta. Desafortunadamente, algunos compuestos orgánicos en el agua residual ensucian los intercambiadores iónicos y el crecimiento o desarrollo microbiano en ellos puede disminuir su eficiencia. Además, la regeneración de las resinas es costosa y los residuos concentrados de la regeneración requieren su evacuación, estabilización y disposición controlada, de manera que no se dañe el ambiente.

Copyrighted material

Electrodiálisis

La electrodiálisis consiste en aplicar una corriente directa a través de un reservorio o corriente de agua, separado en capas verticales por membranas alternadamente permeables a los cationes y aniones (Van der Hoek *et al.*, 1998). Los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. Cationes y aniones entran ambos en una capa de agua dejan la capa adyacente. Así, las capas de agua enriquecidas en sales se alternan con capas de las cuales se han eliminado o removido las sales. El agua en las capas enriquecidas se recircula hasta cierto grado, para prevenir la acumulación excesiva de salmuera. En la Figura 5.8 se muestran los principios involucrados en el tratamiento por electrodiálisis.

El ensuciamiento causado por varios materiales puede provocar problemas en el tratamiento del agua por ósmosis inversa. Aunque los iones relativamente pequeños que constituyen las sales disueltas en el agua residual pasan fácilmente a través de las membranas, los grandes iones orgánicos (proteínas, por ejemplo) y los coloides cargados migran hacia la superficie de las membranas, a menudo ensuciándolas u obstruyéndolas y reduciendo su eficiencia. Además, también el crecimiento o proliferación de microorganismos en las membranas puede ensuciarlas.

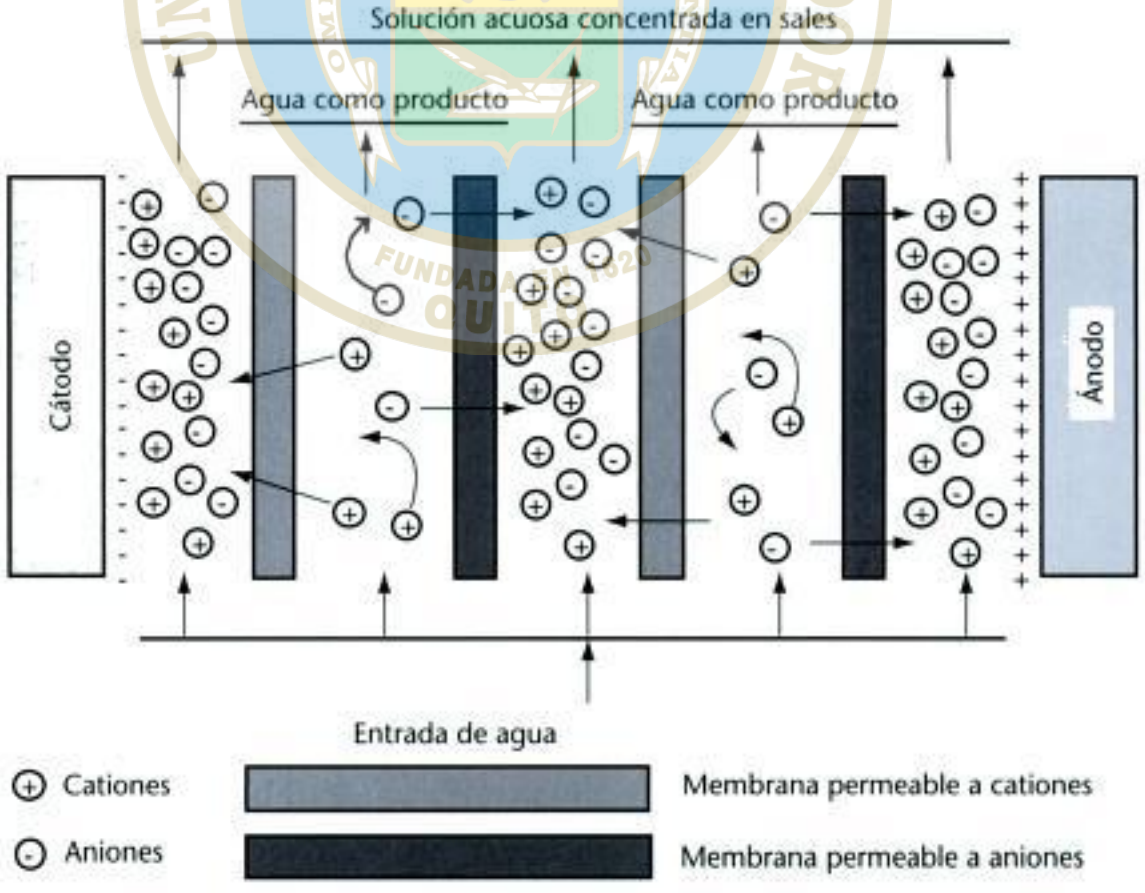


Figura 5.8 Aparato de electrodiálisis para la remoción o eliminación de material iónico del agua

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Experimentos con plantas piloto indican que la electrodiálisis tiene potencial para ser un método práctico y económico para eliminar o remover hasta un 50% de los compuestos inorgánicos disueltos del efluente secundario de las aguas residuales, después del tratamiento previo para eliminar las sustancias que producen ensuciamiento. Tal nivel de eficiencia permitiría el reciclaje repetido del agua sin que los materiales inorgánicos disueltos alcancen niveles inaceptables.

La ósmosis inversa

La **ósmosis inversa** es uno de los varios procesos de membrana conducidos bajo presión, para la purificación del agua, entre los que también se incluyen la nanofiltración, la ultrafiltración y la microfiltración (Van der Bruggen *et al.*, 2003b). La ósmosis inversa es una técnica muy útil y bien desarrollada para la purificación y desalinización del agua (Magara *et al.*, 2000). Como se ilustra en la Figura 5.9, consiste en forzar el agua a través de una membrana semipermeable que permite el paso del agua pero no de otro material. Este proceso, que no es una simple separación a través de tamices o ultrafiltración, depende de la sorción preferencial del agua en la superficie de una membrana porosa de acetato de celulosa o poliamida. El agua pura de la capa sorbida es forzada a través de los poros en la membrana bajo presión. Si el espesor de la capa de agua sorbida es **d**, el diámetro del poro para la separación óptima debe ser **2d**. El diámetro óptimo del poro depende del espesor de la capa de agua pura sorbida y puede ser varias veces el diámetro de las moléculas del soluto y del disolvente.

En un ejemplo de reciclaje propio de la práctica de la química verde, al tratar membranas gastadas de ósmosis inversas con permanganato de potasio, se reducen drásticamente sus propiedades de rechazo de sales, lo cual permite su uso en la filtración para eliminar del agua los sólidos en suspen-

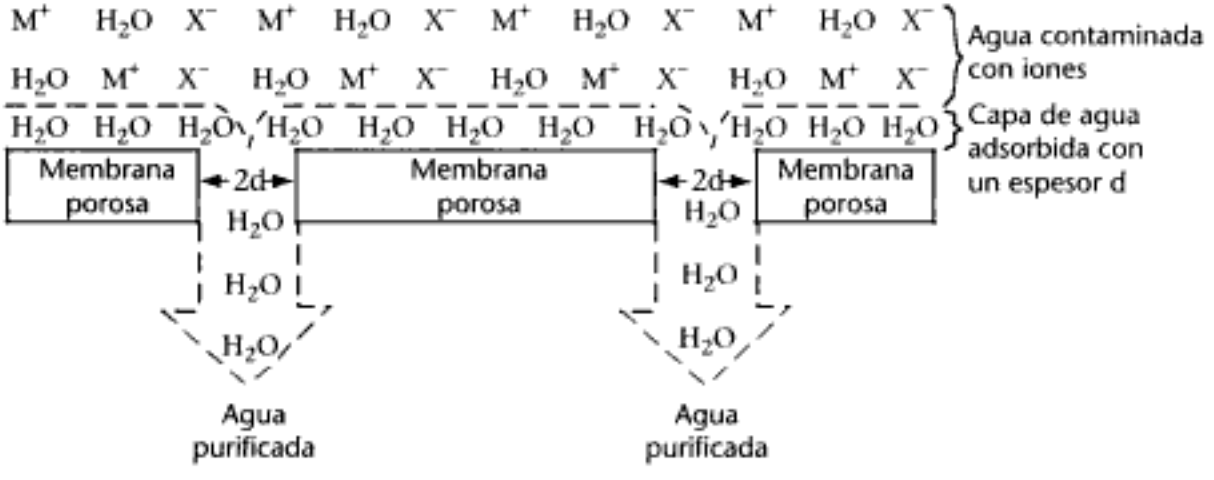


Figura 5.9 Eliminación de solutos del agua por ósmosis inversa

Copyrighted material

sión. Se han reportado reducciones en los sólidos suspendidos de aproximadamente 94% (Vera y Rodríguez-González, 2003).

La nanofiltración es un proceso de filtración de membrana a presión que no elimina los iones de sales monovalentes, que sí lo son por la ósmosis, pero puede ser eficaz en la remoción de la dureza (Ca^{2+}). La nanofiltración opera a presiones más bajas que la ósmosis inversa y requiere, por tanto, menos energía y menos gastos. Recientemente ha ganado popularidad como proceso de tratamiento de agua potable (Van der Bruggen y Vandecasteele, 2003).

Eliminación del fósforo

El tratamiento avanzado de aguas residuales o desechos líquidos requiere normalmente la remoción del fósforo para reducir el crecimiento de algas. Las algas pueden desarrollarse a niveles de PO_4^{3-} de sólo 0.05 mg/L, y la inhibición de su crecimiento requiere niveles por debajo de este nivel. Dado que las aguas residuales municipales contienen típicamente alrededor de 25 mg/L de fosfato (en forma de ortofosfatos, polifosfatos y fosfatos insolubles), la eficiencia de la eliminación del fosfato debe ser bastante alta para prevenir el crecimiento de algas. Esta remoción puede ocurrir en el proceso de tratamiento de las aguas residuales: (1) en el sedimentador primario; (2) en la cámara de aireación de la unidad de lodo activo o lodos activados o (3) después del tratamiento secundario.

El tratamiento de lodo remueve cerca del 20% del fósforo de las aguas residuales. Así, una fracción apreciable del fósforo principalmente biológico, se elimina con el lodo. Los detergentes y otras fuentes aportan cantidades importantes de fósforo a los efluentes residuales domésticos y una parte considerable del ión fosfato permanece en el efluente. Sin embargo, algunos compuestos residuales, como los carbohidratos de las plantas azucareras, son tan deficientes en fósforo que se requiere la adición de un suplemento de fósforo inorgánico al efluente residual para el desarrollo adecuado de los microorganismos que degradan estos residuos.

Bajo algunas condiciones de operación de las plantas de aguas residuales, se han observado remociones de fósforo mucho mayores que las normales. En estas plantas, caracterizadas por altos valores de oxígeno disuelto y alto pH en el tanque de aireación o aeración, se han logrado tasas de eliminación del 60-90% del fósforo, obteniéndose dos o tres veces el nivel normal de fósforo en el lodo. En un tanque de aireación, operado convencionalmente, de una planta de lodos activados o activos, el nivel de CO_2 es relativamente alto debido a su transformación por la biodegradación del material orgánico. Un nivel alto de CO_2 implica un medio de un pH relativamente bajo, debido a la presencia de ácido carbónico. La velocidad de aeración generalmente no se mantiene a un nivel muy alto porque el oxígeno se transfiere más eficazmente del aire cuando los niveles de oxígeno disuelto en el agua son relativamente bajos. Por consiguiente, la velocidad de aireación normalmente no

Copyrighted material

es bastante alta para desplazar suficiente dióxido de carbono disuelto y disminuir su concentración hasta niveles bajos. Así, el pH generalmente es suficientemente bajo para que el fosfato se mantenga principalmente en forma de ión $H_2PO_4^-$. Sin embargo, a una velocidad de aeración mayor, en una agua relativamente dura, el CO_2 se desplaza, el pH sube y ocurren reacciones como la siguiente:

$$5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s) + 4H^+ \qquad (5.9.3)$$

La hidroxiapatita precipitada u otra forma de fosfato de calcio se incorpora en el flóculo de lodo. La reacción 5.9.3 depende fuertemente del ión hidrógeno y un aumento en su concentración desplaza el equilibrio a la izquierda. Así, bajo condiciones anaerobias, cuando el lodo se vuelve más ácido debido a los altos niveles de CO_2, el calcio retorna a la solución.

Químicamente, el fosfato se elimina más comúnmente por precipitación. En la Tabla 5.2 se muestran algunos precipitantes comunes y sus productos. Los procesos de precipitación son capaces de remover por lo menos el 90-95% del fósforo a un costo razonable. La cal tiene como ventajas su bajo costo y la facilidad de regeneración. La eficiencia con que el fósforo es eliminado por la cal no es tan alta como se podría predecir por la baja solubilidad de la hidroxiapatita, $Ca_5OH(PO_4)_3$. Algunas de las posibles razones que explican este hecho, son la precipitación lenta de $Ca_5OH(PO_4)_3$, la formación de coloides que no sedimentan, la precipitación del calcio como $CaCO_3$ en ciertos intervalos de pH y el hecho de que el fosfato puede estar presente como fosfatos poliméricos (polifosfatos) que forman complejos solubles con el ión calcio.

La cal, $Ca(OH)_2$, es el producto químico más comúnmente usado para la eliminación del fósforo:

$$5Ca(OH)_2 + 3HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s) + 3H_2O + 6OH^- \qquad (5.9.4)$$

También puede removerse el fosfato de la solución por adsorción en algunos sólidos, particularmente en la alúmina previamente activada, Al_2O_3. Se han logrado con este método tasas de eliminación o remociones de hasta de un 99.9% de ortofosfato.

Tabla 5.2: Precipitantes químicos para el fosfato y sus productos

Precipitante(s)	Productos
$Ca(OH)_2$	$Ca_5OH(PO_4)_3$ (hidroxiapatita)
$Ca(OH)_2 + NaF$	$Ca_5F(PO_4)_3$ (fluorapatita)
$Al_2(SO_4)_3$	$AlPO_4$
$FeCl_3$	$FePO_4$
$MgSO_4$	$MgNH_4PO_4$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Remoción del nitrógeno

Después del fósforo, el nitrógeno es el nutriente de algas que se elimina más comúnmente en el tratamiento avanzado de aguas residuales. En la Tabla 5.3 se resumen las técnicas que se usan más a menudo para la remoción del nitrógeno. En las aguas residuales municipales generalmente el nitrógeno está presente como nitrógeno orgánico o amoníaco. El amoníaco es el producto primario del nitrógeno producido por la mayoría de los procesos de

Tabla 5.3: Procesos comunes para la eliminación de nitrógeno del agua residual (Sebastian, 1997)

Proceso	Principios y condiciones
Arrastre de amoníaco por aire	El ión amonio es el producto inicial de la biodegradación del residuo nitrogenado. Se remueve subiendo el pH a alrededor de 11 con cal y desprendiendo el gas amoníaco del agua por el aire en una torre de arrastre. La formación de incrustaciones, la congelación y la contaminación atmosférica son las principales desventajas
Intercambio de ión amonio	La clinoptilolita, una zeolita natural, elimina selectivamente el ión amonio por intercambio iónico: $Na^+\{\text{-clinoptilolita}\} + NH_4^+ \rightarrow NH_4^+\{\text{-clinoptilolita}\} + Na^+$ El intercambiador iónico se regenera con sales de sodio o de calcio
Biosíntesis	La producción de biomasa en el sistema de tratamiento de aguas residuales y su eliminación posterior del efluente dan lugar a una pérdida neta de nitrógeno del sistema
Nitrificación-desnitrificación	Este enfoque involucra la conversión de nitrógeno amoniacal a nitrato por bacterias bajo condiciones aerobias, $2NH_4^+ + 3O_2 \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} 4H^+ + 2NO_2^- + 2H_2O$ $2NO_2^- + O_2 \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} 2NO_3^-$ seguido por la producción de nitrógeno elemental (desnitrificación): $4NO_3^- + 5\{CH_2O\} + 4H^+ \xrightarrow[\text{desnitrificantes}]{\text{Bacterias}} 2N_2(g) + 5CO_2(g) + 7H_2O$ Típicamente, la desnitrificación se lleva a cabo en una columna anaerobia añadiendo metanol como fuente de carbono (agente reductor microbiano)
Cloración	La reacción del ión amonio y el hipoclorito (del cloro) tiene por resultado la desnitrificación por las siguientes reacciones químicas: $NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+$ $2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2(g) + 3H^+ + 3\,Cl^-\,H_2O$

Copyrighted material

tratamiento biológico de aguas residuales. Esto ocurre porque el costo o coste, como se le llama en España, de airear el agua residual para oxidar el amoníaco a nitrato mediante la acción de las bacterias nitrificantes es muy elevado. Si el proceso de lodos activados o lodo activo se opera bajo condiciones tales que el nitrógeno se mantiene en forma de amoníaco, éste puede arrastrarse en forma de gas NH_3 por el aire. Para que ocurra el desprendimiento del amoníaco, el nitrógeno amoniacal debe convertirse en gas volátil NH_3, lo que requiere un pH sustancialmente mayor que el pKa del ión NH_4^+. En la práctica, el pH se lleva hasta aproximadamente 11.5 por la adición de cal (lo que también sirve para eliminar el fosfato). El amoníaco se desprende del agua con el aire.

La nitrificación seguida por la desnitrificación es indiscutiblemente la técnica más eficaz para la remoción de nitrógeno de las aguas residuales. El primer paso es una conversión prácticamente completa de amoníaco y nitrógeno orgánico a nitrato, bajo condiciones fuertemente aerobias, que se logran por una aireación más extensa que la normal de las aguas residuales:

$$NH_4^+ + 2O_2 \text{ (Bacterias nitrificantes)} \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \qquad (5.9.5)$$

El segundo paso es la reducción de nitratos a gas nitrógeno. Esta reacción también se cataliza por bacterias y requiere de una fuente de carbono y un agente reductor como el metanol, CH_3OH (Van der Bruggen y Vandecasteele, 2003),

$$6NO_3^- + 5CH_3OH + 6H^+ \text{ (Bacterias desnitrificantes)} \rightarrow 3N_2(g) + 5CO_2 + 12H_2O \qquad (5.9.6)$$

El proceso de desnitrificación puede llevarse a cabo en un tanque o en una columna de carbón. En operaciones de nivel planta piloto se han logrado conversiones del 95% del amoníaco a nitrato y 86% del nitrato en nitrógeno.

5.10 Lodos

Quizás el problema de tratamiento de agua más urgente en este momento tiene que ver con el lodo colectado o producido durante el tratamiento del agua. Encontrar un lugar seguro para evacuar el lodo o un uso para el mismo, es una cuestión problemática, que se agrava por el número creciente de plantas de tratamiento de agua.

Antes del tratamiento, en las aguas residuales existe una cierta cantidad de lodo que debe segregarse. Este lodo incluye desechos humanos, basura molida y particulada, residuos orgánicos, cieno y material particulado inorgánico procedente de la escorrentía del agua de tormentas y desechos

Copyrighted material

orgánicos e inorgánicos de fuentes comerciales e industriales. Hay varios tipos principales de lodos generados en una planta de tratamiento de aguas residuales. El primero de éstos es el llamado lodo primario separado al inicio del tren de tratamiento. Después está el lodo orgánico o biomasa de los reactores de lodos activados o lodo activo, de filtros percoladores o de reactores biológicos rotatorios. El tercero es el lodo inorgánico proveniente de la adición de productos químicos, como el que se produce en la eliminación del fósforo (ver la Sección 5.9) u otras sustancias que están disueltas en el agua residual y que no son eliminadas por los microorganismos depuradores.

Habitualmente, todos estos lodos se someten a digestión o degradación anaerobia en un reactor diseñado para permitir que ocurra la acción bacteriana en ausencia de aire. Esto reduce la masa y el volumen del lodo e idealmente da lugar a la formación de un humus estabilizado y un gas rico en metano. También se destruyen en el proceso agentes portadores de enfermedades, como los organismos patógenos aerobios.

Después de la digestión, el lodo es generalmente acondicionado y espesado para concentrarlo, estabilizarlo y finalmente desecarlo. Pueden emplearse procesos relativamente baratos, como el espesamiento por gravedad, para lograr que el contenido de humedad baje hasta aproximadamente al 95%. Cuando el lodo se acondiciona químicamente, por la adición de hierro o sales de aluminio, cal o polímeros puede resultar difícil de secar y por ello se buscan aditivos que no generen lodos difíciles de deshidratar.

La desecación del lodo se emplea para convertirlo de un material esencialmente líquido a un sólido húmedo que no contiene más de aproximadamente 85% de agua. Esto puede lograrse con lechos de secado que consisten en capas de arena y grava. También pueden emplearse dispositivos mecánicos, incluso la filtración a vacío, la centrifugación y los filtros prensa. El calor generado a lo largo del proceso de digestión, puede usarse para ayudar al proceso de secado.

Finalmente, se requiere la evacuación del lodo. Hasta que fue prohibida por el Congreso de los Estados Unidos al final de la década de los años ochenta del Siglo XX, la evacuación de los lodos de aguas residuales en el océano era una práctica común. Actualmente, las dos alternativas principales para la disposición o evacuación del lodo son la dispersión en el terreno y la incineración.

Rico en nutrientes, el lodo de las aguas residuales contiene alrededor de 5% de N, 3% de P y 0.5% de K en peso seco y podría usarse para mejorar y acondicionar el suelo. El material húmico en el lodo mejora las propiedades físicas y la capacidad de intercambio catiónico del suelo. Sin embargo, la posible acumulación de metales pesados puede dar lugar a problemas en la medida en que se emplee el lodo en las tierras agrícolas. El lodo de las aguas residuales es un colector eficiente de metales pesados y puede contener niveles elevados de zinc, cobre, níquel y cadmio. Éstos y otros metales tienden a permanecer inmovilizados en el suelo por quelación con la materia orgánica, adsorción en minerales arcillosos y formando precipitados insolubles,

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

tales como óxidos o carbonatos. Sin embargo, el aumento en la aplicación de lodo en las tierras agrícolas ha causado niveles elevados de zinc y cadmio en las hojas y los granos de maíz. Por consiguiente, se ha aconsejado cautela en la aplicación intensa o prolongada del lodo de aguas residuales en los suelos. El control previo de la contaminación de metales pesados de fuentes industriales ha reducido grandemente el contenido de esos metales en el lodo y ha permitido que éste pueda ser usado más ampliamente en los suelos.

Un problema importante en el tratamiento de las aguas residuales puede surgir a partir de las corrientes secundarias de lodo. Éstas consisten en agua extraída del lodo por varios procesos de tratamiento. Los procesos de tratamiento de aguas residuales pueden dividirse en procesos de tratamiento de la corriente principal (clarificación primaria, tratamiento biológico —filtro percolador, lodo activo y/o reactor biológico rotatorio—) y los procesos de la corriente secundaria. Durante el tratamiento de la corriente secundaria, el lodo se deshidrata, estabiliza y desinfecta por una variedad de procesos, que incluyen espesamiento por gravedad, flotación por aire disuelto, digestión o degradación anaerobia, degradación aerobia, filtrado al vacío o con filtro prensa, centrifugación, tratamiento con lechos de arena secante, sedimentación en lagunas de lodos, oxidación con aire húmedo, filtración a presión y tratamiento "Purifax". Cada uno de éstos produce una corriente secundaria líquida como subproducto que se recircula a la corriente principal. Esta corriente secundaria contribuye a la demanda de oxígeno bioquímico y a los sólidos en suspensión de la corriente principal.

Como se dijo arriba, se produce una variedad de lodos químicos, procedentes de varios procesos de tratamiento de agua y procesos industriales. Entre los más abundantes de dichos lodos está el de alumbre, producido por la hidrólisis de las sales de Al(III) que se usan en el tratamiento de agua, que crea el hidróxido de aluminio gelatinoso:

$$Al^{3+} + 3OH^{-}(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s) \qquad (5.10.1)$$

Los lodos de alumbre tienen normalmente un 98% o más de agua y son muy difíciles de desecar.

También los compuestos de hierro(II) y los de hierro(III) se usan para la remoción de impurezas de las aguas residuales por precipitación de $Fe(OH)_3$. El lodo contiene $Fe(OH)_3$ en forma de precipitado esponjoso, que es difícil de desecar más allá del 10 o el 12% en sólidos.

La adición de cal, $Ca(OH)_2$, o cal viva, CaO, al agua se usa para aumentar el pH a aproximadamente 11.5 y causar la precipitación de $CaCO_3$, junto con los hidróxidos metálicos y los fosfatos. El carbonato de calcio se recupera fácilmente de los lodos de cal y puede ser recalcinado para producir CaO, que puede reciclarse usándolo en el mismo proceso.

Los lodos de hidróxidos metálicos se producen en la eliminación de metales como el plomo, cromo, níquel y zinc del agua residual aumentando

Copyrighted material

el pH a tal nivel que precipiten los hidróxidos correspondientes o los óxidos de metal hidratados. La evacuación de estos lodos es un problema importante debido a su contenido de metales pesados tóxicos. La recuperación de los metales es una alternativa atractiva para estos lodos.

Los microorganismos patógenos (causantes de enfermedades) pueden persistir en el lodo generado por el tratamiento de aguas residuales. Estos microorganismos incluyen bacterias como *Enterobacter* y *Shigella*, virus como los que causan las hepatitis y enterovirus, así como protozoos, como Entamoeba y Giardia y gusanos helmintos como Ascaris y Toxocara. Muchos de estos organismos presentan riesgos potenciales para la salud y hay riesgo de exposición pública cuando el lodo se aplica al suelo (Lewis y Gattie, 2002). Por consiguiente, es necesario tanto estar consciente de los microorganismos patógenos presentes en el lodo del tratamiento de las aguas residuales municipales como encontrar un medio de reducir los riesgos causados por su presencia.

Los organismos más significativos en el lodo de las aguas residuales municipales incluyen (1) indicadores de contaminación fecal, incluyendo los coliformes fecales y totales; (2) bacterias patógenas, como *Salmonellae* y *Shigellae*; (3) virus entéricos (intestinales), incluyendo los enterovirus y poliovirus y (4) parásitos, como *Entamoeba histolytica* y *Ascaris lumbricoides*.

Se recomiendan varias vías para reducir significativamente los niveles de patógenos en el lodo de las aguas residuales. La degradación aerobia de organismos anaerobios implica la agitación con aire del lodo por períodos de 40 a 60 días (los tiempos más largos se emplean con temperaturas bajas del lodo). El secado por aire involucra el drenaje y/o el secado del lodo líquido durante por lo menos tres meses en una capa de 20-25 centímetros de espesor. Esta operación puede realizarse en lechos de arena drenados o en estanques. La digestión o degradación anaerobia para organismos aerobios implica mantener el lodo en un estado anaerobio por períodos de tiempo que van desde 60 días a 20°C a 15 días a temperaturas por encima de 35°C. La formación de "composta" implica mezclar la torta de lodo parcialmente desecado con material voluminoso biodegradable, como virutas de madera o desechos municipales desmenuzados o de jardinería y permitir la acción de las bacterias para promover la descomposición a temperaturas que van hasta 45-65°C. Temperaturas superiores tienden a matar a las bacterias patógenas. Finalmente, los organismos patógenos pueden destruirse por estabilización con cal, en la cual se añade la cal suficiente para aumentar el pH del lodo a 12 o superior.

5.11 Desinfección del agua

El cloro es el desinfectante más comúnmente usado para matar las bacterias en el agua. Cuando el cloro se agrega al agua, se hidroliza rápidamente según la reacción

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \qquad (5.11.1)$$

Copyrighted material

que tiene la siguiente constante de equilibrio:

$$K = \frac{[H^+][Cl^-][HOCl]}{[Cl_2]} = 5.5 \times 10^{-4} \qquad (5.11.2)$$

El ácido hipocloroso, HOCl, es un ácido débil que se disocia según la reacción,

$$HOCl \; T \; H^+ + OCl^- \qquad (5.11.3)$$

con una constante de ionización de 2.7×10^{-8}. De lo anterior puede calcularse que la concentración de Cl_2 elemental es despreciable en el equilibrio a pH mayor que 3 cuando el cloro se agrega al agua a niveles por debajo de 1.0 g/L.

A veces las sales de hipoclorito sustituyen al gas cloro como desinfectante y, para ello, normalmente se usa hipoclorito de calcio, $Ca(OCl)_2$. Los hipocloritos son más seguros de manipular que el cloro gaseoso.

Las dos especies químicas formadas por el cloro en el agua, HOCl y OCl^-, se conocen como **cloro libre disponible**. El cloro libre disponible es muy eficaz para matar a las bacterias. En presencia de amoníaco, se forma monocloramina, dicloramina y tricloramina:

$$NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl \text{ (monocloramina)} + H_2O + H^+ \qquad (5.11.4)$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 \text{ (dicloramina)} + H_2O \qquad (5.11.5)$$

$$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 \text{ (tricloramina)} + H_2O \qquad (5.11.6)$$

A las cloraminas se les denomina **cloro combinado disponible**. La práctica de la cloración frecuentemente proporciona la formación de cloro combinado disponible que, aunque es un desinfectante más débil que el cloro libre disponible, se retiene más fácilmente como desinfectante a lo largo del sistema de distribución del agua. Demasiado amoníaco en el agua es considerado indeseable porque ejerce una demanda excesiva por el cloro.

Para relaciones molares Cl:N suficientemente altas en aguas que contienen amoníaco, algo de HOCl y OCl^- permanece sin reaccionar en la solución y se forma una pequeña cantidad de NCl_3. La proporción Cl:N a la que esto ocurre se llama **punto de ruptura**. La cloración más allá del punto de ruptura asegura la desinfección. Tiene la ventaja adicional de destruir los compuestos más comunes que causan olor y sabor en el agua.

A niveles moderados de NH_3-N (aproximadamente 20 mg/L), cuando el pH está entre 5.0 y 8.0, la cloración con una proporción en peso mínima de Cl respecto a NH_3-nitrógeno de 8:1 produce una desnitrificación eficaz:

$$NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+ \qquad (5.11.4)$$

$$2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2(g) + 3H^+ + 3Cl^- + H_2O \qquad (5.11.7)$$

Esta reacción se usa para eliminar el amoníaco contaminante de las aguas residuales. Sin embargo, pueden surgir problemas en la cloración de dese-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

chos orgánicos. Un subproducto típico es el cloroformo, que se produce por la cloración de sustancias húmicas en el agua.

El cloro se usa para tratar otros tipos de agua además del agua potable. Se emplea para desinfectar los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, como aditivo del agua en las torres de enfriamiento de las plantas de energía eléctrica y para controlar los microorganismos en el procesado o procesamiento de alimentos.

Dióxido de cloro

El **dióxido de cloro, ClO_2**, es un desinfectante eficaz de interés particular porque, en ausencia de impurezas de Cl_2, no produce trihalometanos como impurezas en el tratamiento de agua. En el agua ácida y neutra, respectivamente, las dos semi-reacciones para el ClO_2 actuando como oxidante son las siguientes:

$$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O \qquad (5.11.8)$$

$$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^- \qquad (5.11.9)$$

A valores de pH alrededor de la neutralidad, el dióxido de cloro en el agua permanece mayormente como ClO_2 molecular hasta que contacta un agente reductor con el cual reaccionar. El dióxido de cloro es un gas que reacciona violentamente con la materia orgánica y es explosivo cuando se expone a la luz. Por estas razones, no se almacena ni se envía a grandes distancias, sino que se genera *in situ* por procesos como la reacción del cloro gaseoso con el hipoclorito de sodio sólido:

$$2NaClO_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2ClO_2(g) + 2NaCl(s) \qquad (5.11.10)$$

Un alto contenido de cloro elemental en el producto puede requerir su purificación para prevenir las reacciones colaterales indeseables del Cl_2.

Como desinfectante del agua, el dióxido de cloro no clora u oxida el amoníaco u otros compuestos que contienen nitrógeno.

Además, existe alguna preocupación acerca de los posibles efectos en la salud de sus principales subproductos de degradación, ClO_2^- y ClO_3^-.

Ozono y otros oxidantes

El **ozono** es usado en ocasiones como desinfectante en lugar del cloro, particularmente en Europa. La Figura 5.l0 muestra los componentes principales de una planta de tratamiento de agua con ozono. Básicamente, el aire se filtra, se enfría, se seca y se le eleva su presión, para luego someterlo a una des-

Copyrighted material

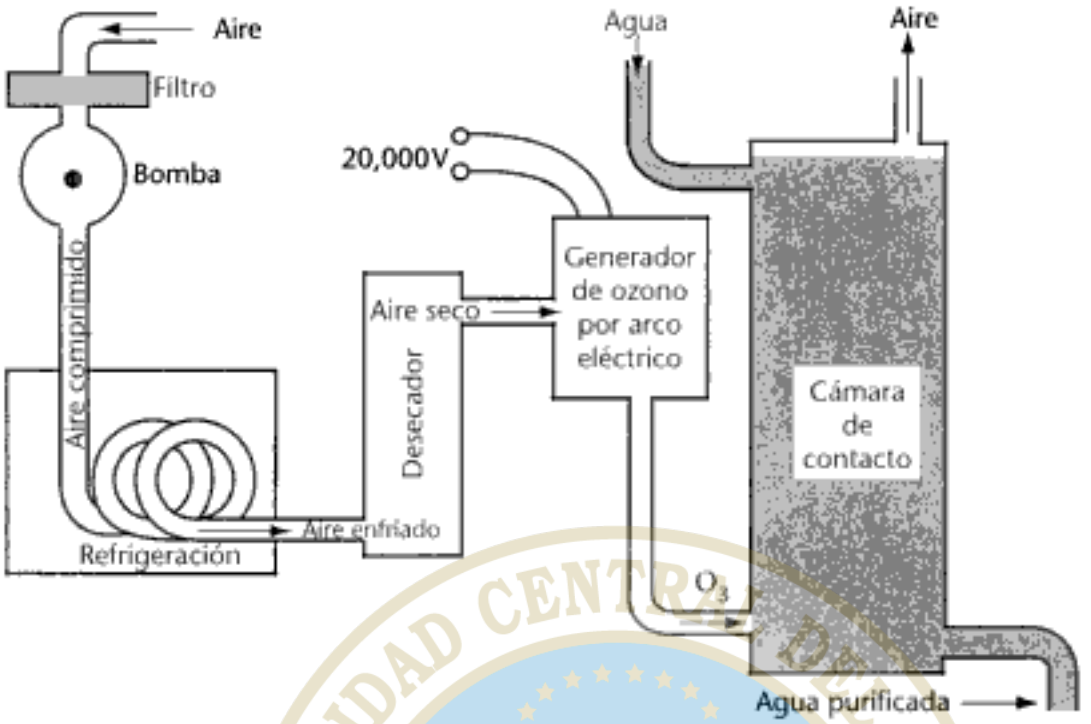


Figura 5.10 Diagrama esquemático de un sistema típico de tratamiento de agua con ozono

carga eléctrica de, aproximadamente, 20,000 V. El ozono producido se bombea entonces a una cámara de contacto donde el agua está en contacto con el ozono durante 10-15 minutos. La posible producción de compuestos tóxicos organoclorados en el proceso de cloración del agua ha incrementado el interés en la "ozonización" como se le conoce a este proceso en España el primero u "ozonación" como se nombra en México y otros países latinoamericanos. Además, el ozono es más destructivo frente a los virus que el cloro. Desafortunadamente, la solubilidad del ozono en el agua es relativamente baja, lo cual limita su poder desinfectante.

El ozono oxida los contaminantes del agua directamente a través de la reacción con O_3 e indirectamente generando el radical hidroxilo, HO, que es un reactivo oxidante fuerte (Von Gunten, 2003). La característica principal del ozono es la proporción en que se descompone espontáneamente en agua, según la reacción global

$$2O_3 \rightarrow 3O_2(g) \qquad (5.11.11)$$

Debido a la descomposición del ozono en el agua, debe agregarse cierta cantidad de cloro para mantener el poder desinfectante a lo largo del sistema de distribución del agua.

El hierro(VI) en forma de ión ferrato, FeO_4^{2-}, es un agente oxidante fuerte con excelentes propiedades desinfectantes. Tiene la ventaja adicional de eliminar metales pesados, virus y fosfatos. En el futuro, sin embargo, su aplicación a la desinfección podría ser limitada debido a los complejos que forma el hierro.

Copyrighted material

Otro oxidante que está siendo ampliamente usado como agente de limpieza y de blanqueo en los detergentes y que, debido a su capacidad oxidante, probablemente tiene también capacidades desinfectantes, es el percarbonato de sodio. Este sólido, comúnmente llamado **percarbonato**, se produce mezclando peróxido de hidrógeno, H_2O_2, con carbonato de sodio, Na_2CO_3, junto con los estabilizadores $MgSO_4$ y Na_2SiO_3, para producir un sólido estable con fórmula empírica aproximada $Na_2CO_3.1.5H_2O_2$, en la que el H_2O_2 puede estabilizarse por enlace de hidrógeno con el ión CO_3^{2-}. En el agua, este material libera oxígeno y actúa como agente blanqueador, "potenciador" del detergente y probablemente también bactericida.

5.12 Procesos naturales de purificación de aguas

Virtualmente todos los compuestos cuya eliminación se realiza en plantas de tratamiento convenientemente diseñadas, pueden ser absorbidos por, o degradados en, el suelo. De hecho, la mayoría de estos compuestos son esenciales para la fertilidad del suelo. El efluente residual puede proporcionar el agua que es esencial para el crecimiento de las plantas, además de los nutrientes —fósforo, nitrógeno y potasio— usualmente proporcionados por los fertilizantes. El agua residual también contiene elementos traza esenciales y vitaminas. Es más, la degradación de desechos orgánicos proporciona el CO_2 esencial para la producción fotosintética de la biomasa de las plantas.

El suelo puede considerarse como un filtro natural para las aguas residuales. La mayoría de los compuestos que forman la materia orgánica disuelta se degradan rápidamente en el suelo y, en principio, el suelo constituye un excelente sistema de tratamiento primario, secundario y terciario para el agua contaminada. El suelo tiene características físicas, químicas y biológicas que pueden permitir la desintoxicación, biodegradación, descomposición química y la fijación física y química de los contaminantes del agua residual. Son importantes varias características del suelo para determinar su uso para el tratamiento edáfico de estos desechos líquidos. Estas características incluyen su forma física, su capacidad de retención de agua, grado de aireación, contenido orgánico, características ácido-base y comportamiento redox. El suelo es un medio natural para varios organismos vivos que pueden influir en la biodegradación de los contaminantes que van en las aguas residuales, como las que contienen desechos industriales. De éstos, los más importantes son las bacterias, incluyendo las de los géneros Agrobacterium, Arthrobacteri, Bacillus, Flavobacterium y Pseudomonas. Los actinomicetos y los hongos son importantes en la degradación de la materia vegetal y pueden estar involucrados en la biodegradación de residuos. Otros organismos unicelulares que pueden estar presentes en o sobre el suelo son los protozoos y las algas. Animales que habitan en el suelo, como las lombrices de tierra, afectan a parámetros del suelo como la textura. El crecimiento de plantas en el

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

terreno puede influir en su potencial para el tratamiento a través de aspectos tales como la captación de desechos solubles y el control de la erosión.

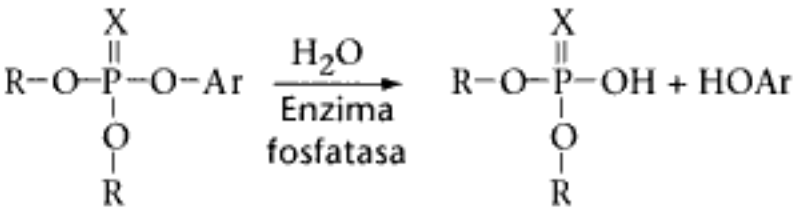
Las civilizaciones primitivas, como la china, usaban desechos orgánicos humanos para aumentar la fertilidad del suelo y todavía hoy esta práctica continúa. La capacidad del suelo de purificar el agua, ya fue notada hace más de un siglo. En 1850 y 1852, J. Thomas Way, químico consultor de la Real Sociedad Agrícola en Inglaterra, presentó dos artículos a la Sociedad titulados "Power of Soils to Absorb Manure", en los que describía experimentos con los que mostraba que el suelo era un intercambiador de iones. Sus trabajos produjeron mucha información práctica y teórica sobre el proceso de intercambio iónico.

Si los sistemas de tratamiento de suelos no se diseñan y operan adecuadamente, el olor puede devenir un problema insoportable. El autor de este libro recuerda haber llegado en automóvil a un pueblo pequeño, señalado algunos años antes como un lugar muy agradable y ser asaltado por un olor virtualmente intolerable. Los residentes, enfadados, señalaron como responsable a un gran sistema de irrigación por aspersión en un campo distante —desafortunadamente en contra del viento— que dispersaba estiércol líquido de cerdos como parte de una operación experimental de tratamiento de residuos. El experimento no tuvo éxito y fue abortado por los investigadores, probablemente antes de enfrentarse a la violencia de los residentes locales.

Tratamiento edáfico de agua residual industrial

Los desechos que pueden tratarse mediante el suelo son las sustancias orgánicas fácilmente biodegradables, particularmente las contenidas en las aguas residuales municipales y en el agua residual de algunas instalaciones industriales, como las procesadoras de alimentos. Sin embargo, mediante la aclimatación durante un período de tiempo largo, pueden desarrollarse cultivos bacterianos del suelo que son efectivos degradando compuestos, normalmente recalcitrantes, presentes en el agua residual industrial. Los microorganismos aclimatados se encuentran particularmente en sitios contaminados, como aquéllos donde el suelo ha sido expuesto al petróleo crudo durante muchos años.

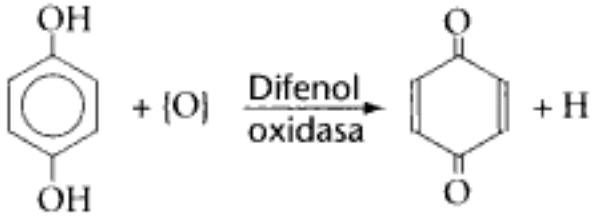
Los microorganismos en el suelo exhiben diversas actividades enzimáticas que les permiten degradar sustancias sintéticas. Incluso el suelo esterilizado puede mostrar actividad enzimática debido a las enzimas extracelulares secretadas por los microorganismos en el suelo. Algunas de éstas son las enzimas hidrolasas (ver el Capítulo 11), como las que catalizan la hidrólisis de los compuestos organofosforados mostrados por la reacción



(5.12.1)

Copyrighted material

donde R es un grupo alquílico, Ar es un grupo sustituyente que es frecuentemente arílico y X es S u O. Otro ejemplo de una reacción catalizada por enzimas del suelo es la oxidación de compuestos fenólicos por la difenol oxidasa:



(5.12.2)

El tratamiento edáfico es el más usado para los desechos de la refinación del petróleo y es aplicable al tratamiento de combustibles y desechos ocasionados por fugas de los tanques subterráneos de almacenamiento. También puede aplicarse a los desechos químicos orgánicos biodegradables, incluyendo algunos compuestos organohalogenados. El tratamiento edáfico no es adecuado para el tratamiento de desechos que contienen ácidos, bases, compuestos inorgánicos tóxicos, sales, metales pesados y compuestos orgánicos que son excesivamente solubles, volátiles o inflamables.

5.13 Reutilización y reciclado del agua

La reutilización y reciclado del agua se está haciendo mucho más común a medida que la demanda excede el suministro. La **reutilización no planificada** ocurre como resultado de la entrada de efluentes de desecho a fuentes de agua o que llegan a aguas subterráneas que están siendo captadas para suministro y, como consecuencia, llegan a un sistema de distribución de agua. Un ejemplo típico de reutilización no planificada del agua ocurre en Londres, que extrae agua del Río Támesis que puede haber atravesado, por lo menos una vez, otros sistemas de agua y que usa involuntariamente fuentes de agua subterránea recargadas con efluentes residuales de varias municipalidades. La **reutilización planificada** utiliza sistemas de tratamiento de agua residual diseñados deliberadamente para dar agua con los estándares requeridos para las aplicaciones subsecuentes. El término **reutilización directa** se refiere al agua que ha retenido su identidad en una aplicación anterior; la reutilización de agua que ha perdido su identidad se denomina **reutilización indirecta**. Es necesario hacer también la distinción entre reciclar y reutilizar. El **reciclado** ocurre internamente antes de que el agua se descargue. Un ejemplo es la condensación del vapor en una planta de energía, seguida del retorno del vapor a las calderas. La **reutilización** ocurre, por ejemplo, cuando el agua descargada por un usuario es tomada por otro usuario como fuente de agua.

Copyrighted material

La reutilización del agua continúa creciendo debido a dos factores principales. El primero de éstos es la falta de suministros de agua. El segundo es el amplio despliegue de modernos procesos de tratamiento de agua que refuerzan significativamente la calidad del agua disponible para su reutilización. Estos dos factores entran en vigor en las regiones semiáridas de los países con bases tecnológicas avanzadas. Por ejemplo, Israel, que depende de la irrigación para prácticamente toda su agricultura, reutiliza aproximadamente 2/3 del efluente del alcantarillado del país para la irrigación, mientras que los EEUUA, donde el agua es relativamente más abundante y disponible, sólo usa aproximadamente 2-3% de su agua para este propósito.

Debido a que el agua potable y el agua usada para procesar alimentos requiere de la más alta calidad de entre todas las grandes aplicaciones, la reutilización intencionada de agua potable es relativamente menos deseable, aunque extensamente practicada, bien involuntariamente o bien por necesidad. Esto hace que las tres aplicaciones con mayor potencial para la reutilización sean:

- Irrigación de tierras de cultivo, campos de golf y otras aplicaciones que requieren agua para el crecimiento de plantas y pastos. Ésta es la aplicación potencial más grande para el agua reutilizada y en la que pueden aprovecharse los nutrientes de las plantas presentes en el agua, particularmente nitrógeno y fósforo.
- Agua de enfriamiento y de proceso en aplicaciones industriales. Para algunas aplicaciones industriales, puede usarse agua de calidad relativamente baja, y el efluente secundario del alcantarillado es una fuente conveniente.
- Recarga del agua subterránea. El agua subterránea puede recargarse con agua reutilizada bien por inyección directa en un acuífero o aplicando agua en la tierra, seguido de la percolación en el acuífero. Esta última aplicación, sobre todo, aprovecha los procesos de biodegradación y sorción química del suelo y subsuelo para purificar aún más el agua.

La preocupación mayor con el agua reciclada es la presencia potencial de contaminantes nocivos. El agua se desinfecta rápidamente para eliminar bacterias que causan enfermedades. Los virus son más persistentes, pero también pueden eliminarse. Los contaminantes orgánicos a niveles muy bajos pueden causar daño y pueden ser muy difíciles de eliminar. Una clase especial de estos contaminantes son las especies con efecto endocrino, como las hormonas estrogénicas (ver la Sección 11.14). Éstas incluyen el 17β-estradiol, un estrógeno natural descargado con la orina y el etinil estradiol, un ingrediente de anticonceptivos orales, así como varios compuestos sintéticos que mimetizan a los estrógenos. Una de las primeras indicaciones de que las sustancias estrogénicas podrían ser un problema en el agua reciclada fue la observación realizada en el Reino Unido de que los peces masculinos colocados en el efluente de tratamiento de agua residual produjeron vitelogenina, una proteína del saco ovulatorio.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Es inevitable que continúe creciendo la reutilización y reciclado del agua. Esta tendencia aumentará cualitativa y cuantitativamente la demanda de un mejor tratamiento del agua. Además, requerirá una consideración más cuidadosa con respecto a los usos originales del agua, para minimizar su deterioro y reforzar la disponibilidad de su reutilización.

Literatura citada

Lewis, David L., Gattie, David K. 2002. "Pathogen Risks from Applying Sewage Sludge to Land". *Environmental Science and Technology*, **36**, 287A-293A.

Magara, Y., Kawasaki, M., Sekino, M., Yamamura, H. 2000. "Development of reverse osmosis membrane seawater desalination in Japan". *Water Science and Technology*, **41**, 1-8.

Martin, Reinhard, Gross, Birgit, Hadeler, Anneke. 2003. "Emerging Contaminants in Tertiary Treated Wastewater". *Chimia*, **57**, 31-32.

Ríos-Enríquez, M.A., Shahin, N., Durán-de-Bazúa, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M. 2004. "Solar Photocatalysis at the 49th Parallel. Optimization of the Heterogeneous Fenton-Oxidation of the Model Pollutant 2,4-Xylidine Using the Optimal Experimental Design Methodology". *Solar Energy*, **77**, 491-501.

Sebastian, Joseph. 1997. "Tertiary Treatment of Sewage for Reuse". *Chemical Engineering World*, **32**, 55-57.

Van der Bruggen, Bart, Lejon, Liesbeth, Vandecasteele, Carlo. 2003a. "Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Pcocesses". *Environmental Science and Technology*, **37**, 3733-3738.

Van der Bruggen, Bart, Vandecasteele, Carlo. 2003. "Removal of Pollutants from Surface Water and Groundwater by Nanofiltration: Overview of Possible Applications in the Drinking Water Industry". *Environmental Pollution*, 122, 435-445.

Van der Bruggen, Bart, Vandecasteele, Carlo, Van Gestel, Tim, Doyen, Wim, Leysen, Roger. 2003b. "A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production". *Environmental Progress*, **22**, 46-56.

Van der Hoek, J. P., Rijnbende, D. O., Lokin, C. J. A., Bonne, P. A. C., Loonen, M. T., Hofman, J. A. M. H. 1998. "Electrodialysis as an Alternative for Reverse Osmosis in an Integrated Membrane System". *Desalination*, **117**, 159-172.

Vera, José M., Rodríguez-González, Juan J. 2003. "Second Use for Old Reverse Osmosis Membranes: Wastewater Treatment". *Desalination*, **157**, 65-72.

Von Gunten, Urs. 2003. "Ozonation of Drinking Water: Part 1. Oxidation Kinetics and Product Formation". *Water Research*, **37**, 1443-1467.

Referencias complementarias

Adin, Avner, Asano, Takashi. 1998. "The Role of Physical Chemical Treatment in Wastewater Reclamation and Reuse". *Water Science and Technology*, **37**, 79-80.

Anónimo. 1998. *Design of Municipal Wastewater Treatment Plants-MOP 8*. 4a ed., Water Environment Federation, Alexandria, VA, EEUUA.

Copyrighted material

Ash, Michael, Ash, Irene. 1996. *Handbook of Water Treatment Chemicals*. Gower, Aldershot, Inglaterra.

AWWA. 1998. *Reverse Osmosis and Nanofiltration*. American Water Works Association, Denver, CO, EEUUA.

Balaban, Miriam, Ed. 1991. *Desalination and Water Re-use*, Hemisphere, Nueva York, EEUUA.

Brennan, A. 2001. "Waterworks: Research Accelerates on Advanced Water-Treatment Technologies as their Use in Purification Grows". Chemical *and Engineering News*, **79**, 32-38.

Britton, Gabriel. 1999. *Wastewater Microbiology*. Wiley-Liss, Nueva York, EEUUA.

Casey, T. J., Casey, J. T. 1997. *Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering*, John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Droste, Ronald, 1996. *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Faust, Samuel D., Aly, Osman M. Eds., 1997. *Chemistry of Water Treatment*. 2a ed., American Water Works Association, Denver, CO, EEUUA.

Hahn, Hermann H., Hoffmann, Erhard, Hallvard, Hildegaard. 1998. *Chemical Water and Wastewater Treatment V: Proceedings of the 7th Gothenburg Symposium 1998*. Springer, Nueva York, EEUUA.

Hammer, Mark J. 2004. *Water and Wastewater Technology*, 5a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Johnson, Andrew C., Sumpter, John P. 2001. "Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment". *Environmental Science and Technology* **35**, 4697-4703.

Kurbiel, J., Ed. 1991. *Advanced Wastewater Treatment and Reclamation*. Pergamon, Londres, Reino Unido.

Langlais, Bruno, Recknow, David A. Brink, Deborah R. Eds. 1991. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Mathie, Alton J. 1999. *Chemical Treatment for Cooling Water*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Mays, Larry W. 1999. *Water Distribution Systems Handbook*. McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Montgomery, James M. Consulting Engineers, 1985. *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, EEUUA.

Norman, Terry, Banuelos, Gary. 1999. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Nyer, Evan K. 1993. *Groundwater Treatment Technology*. 2a ed., van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUUA.

Rice, Rip G. 1999. *Ozone Drinking Water Treatment Handbook*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Roques, Henri, 1996. *Chemical Water Treatment: Principles and Practice*. VCH, Nueva York, EEUUA.

Singer, Philip C. 1999. *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*. American Water Works Association, Denver, CO, EEUUA.

Copyrighted material

Spellman, Frank R., Whiting, Nancy E. 1999. *Water Pollution Control Technology: Concepts and Applications*. Government Institutes, Rockville, MD, EEUUA.

Steiner, V. 1998. "UV Irradiation in Drinking Water and Wastewater Treatment for Disinfection". *Wasser Rohrbau*, **49**, 22-31.

Stevenson, David G. 1997. *Water Treatment Unit Processes*. Imperial College Press, Londres, Gran Bretaña.

Tomar, Mamta. 1999. *Laboratory Manual for the Quality Assessment of Water and Wastewater*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Vigil, Kenneth M. 2003. *Clean Water: An Introduction to Water Quality and Pollution Control*. 2a ed., Oregon State University Press, Corvallis, OR, EEUUA.

White, George C. 1999. *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Preguntas y problemas

1. Considere las reacciones de equilibrio y expresiones relacionadas tratadas en el Capítulo 3 ¿Cuántos moles de NTA deben agregarse a 1000 litros de agua que tiene un pH de 9 y contiene CO_3^{2-} a 1.00×10^{-4} M para prevenir la precipitación de $CaCO_3$? Considere un nivel de calcio total de 40 mg/L.
2. ¿Cuál es el propósito del paso de retorno de lodos en el proceso de lodos activos o activados?
3. ¿Cuáles son los dos procesos por los cuales el proceso de lodos activos o activados elimina el material carbonoso soluble de las aguas residuales?
4. ¿Por qué el agua dura es deseable como medio si se va a remover el fósforo por una planta de lodos activos o activados, que opera bajo condiciones de alta aeración o aireación?
5. ¿En qué difiere la ósmosis inversa de una simple separación por tamiz o del proceso de ultrafiltración?
6. ¿Cuántos litros de metanol se requerirían diariamente para eliminar el nitrógeno de una planta de tratamiento de aguas residuales de 200,000 L/día, que produce un efluente que contiene 50 mg/L de nitrógeno? Considere que el nitrógeno ha sido convertido a NO_3^- en la planta. La reacción de desnitrificación es la 5.9.6.
7. Discuta algunas de las ventajas del tratamiento físico-químico de aguas residuales en comparación con el tratamiento biológico. Indique algunas desventajas
8. ¿Por qué es necesaria la recarbonatación cuando el agua se ablanda por el proceso de "soda"-cal?
9. Considere que un efluente residual contiene 300 mg/L de $\{CH_2O\}$ biodegradable y que se procesa en una planta de tratamiento de aguas residuales de 200,000 L/día, que convierte el 40% del material residual en CO_2 y H_2O. Calcule el volumen de aire (a 25°C, 1 atm) requerido para esta conversión. Suponga que el O_2 se transfiere al agua con un 20% de eficiencia.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

10. Si toda la $[CH_2O]$ en la planta descrita en la pregunta 9 pudiera ser convertida en metano por medio de una digestión o reacción anaerobia, ¿cuántos litros de metano (a condiciones estándar de presión y temperatura, STP, por sus siglas en inglés) podrían producirse diariamente?
11. Suponiendo que la aeración o aireación del agua no produce la precipitación del carbonato de calcio, ¿cuál de los siguientes contaminantes no sería removido o eliminado por la aireación: Sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, metabolitos bacterianos olorosos volátiles, alcalinidad, hierro?
12. ¿En cuál de los siguientes suministros de agua sería más perjudicial la dureza moderadamente alta: Agua municipal; agua de irrigación; agua de alimentación de calderas; agua potable (con respecto a la toxicidad potencial)?
13. ¿Qué soluto se elimina habitualmente del agua por adición de sulfito o hidracina?
14. Un agua residual que contiene ión Cu^{2+} disuelto debe ser tratada para eliminar el cobre. ¿Cuál de los siguientes procesos *no* eliminaría al cobre en forma insoluble: Precipitación con cal; cementación; tratamiento con NTA; intercambio iónico; reacción con Fe metálico?
15. Haga coincidir cada contaminante del agua en la columna izquierda con el mejor método de remoción o eliminación en la columna derecha.

(a) Mn^{2+}	(1) Carbón activado o activo
(b) Ca^{2+} y HCO_3^-	(2) Aumento del pH agregando Na_2CO_3
(c) Compuestos de trihalometanos	(3) Adición de cal
(d) Mg^{2+}	(4) Oxidación

16. Una reacción de cementación emplea hierro para eliminar o remover el Cd^{2+} presente a un nivel de 350 mg/L de una corriente de agua residual. Dado que el peso atómico del Cd es 112.4 y el del Fe es 55.8, ¿cuántos kg de Fe se consumen para eliminar todo el Cd de 4.50×10^6 litros de agua?
17. Considere el agua potable municipal de dos tipos de fuentes diferentes, una que fluye, con una corriente bien aireada y una pesada carga de materia particulada y la otra un agua subterránea anaerobia. Describa las posibles diferencias en las estrategias de tratamiento del agua para estas dos fuentes.
18. En el tratamiento del agua para uso industrial, se considera a menudo el "uso secuencial del agua". ¿Qué se significa este término? Dé algunos ejemplos plausibles del uso secuencial de agua.
19. La biomasa activa se usa en el tratamiento secundario del agua residual municipal. Describa tres formas de soportar el aumento de la biomasa, poniéndola en contacto con el agua residual y exponiéndola al aire.
20. Usando reacciones químicas apropiadas para su ilustración, muestre cómo el calcio presente como una sal disuelta de HCO_3^- en el agua es más fácil de eliminar o remover que otras formas de dureza, como el $CaCl_2$ disuelto.
21. Haga coincidir el contaminante o impureza en la izquierda con un reactivo usado para tratarlo, de la lista de la derecha, abajo:

(A) Bacterias	1. Ozono
(B) BPC	2. $Al_2(SO_4)_3$
(C) H_2S	3. Carbón activado o activo
(D) Material coloidal	4. Aire

Copyrighted material

22. Haga coincidir el proceso o paso de tratamiento de agua en la lista de la derecha, con la sustancia que éste trata o elimina, en la izquierda.

(A) Oxígeno	1. Microorganismos vivos
(B) Calcio, Ca^{2+}	2. Fosfatos, PO_4^{3-}
(C) $\{CH_2O\}$	3. Hidracina (H_4N_2) o sulfitos (SO_3^{2-})
(D) Sólidos coloidales	4. $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$

23. Con respecto al tratamiento secundario del agua residual, de las siguientes, la afirmación verdadera es: (A) el proceso de lodos activos o activados es predominantemente un proceso físico/químico, (B) los filtros percoladores usan una masa de lodo biológico que se bombea continuamente encima del filtro, (C) es probable que el lodo en exceso del tratamiento de lodos activos o activados "sufra" el proceso representado por $2\{CH_2O\} \rightarrow CH_4 + CO_2$, (D) el proceso de lodos activos o activados se libra de todo el lodo tan pronto como se produce, (E) el filtro percolador es un proceso de tratamiento anaerobio (libre de oxígeno).

24. De las siguientes frases relativas a la desinfección del agua, la afirmación verdadera es (A) la desinfección con ozono es particularmente deseable porque el ozono persiste a lo largo del sistema de distribución de agua, (B) la desinfección con el ozono es conocida por producir subproductos orgánicos tóxicos, (C) se dejan en el agua que debe tratarse con cloro sustancias orgánicas para retener su capacidad de desinfección en el agua, (D) la principal desventaja de la cloración del agua es que el gas Cl_2 es el único agente de cloración eficaz, (E) el dióxido de cloro, ClO_2, es un desinfectante de agua eficaz que no produce trihalometanos de impureza en el tratamiento de agua.

25. De las siguientes, designe la técnica con menos probabilidad de reducir significativamente la concentración de metales pesados en el agua y explique su elección: (A) Cementación, (B) intercambio de aniones, (C) adición de S^{2-}, (D) tratamiento biológico del residuo, (E) cal.

26. De las siguientes, designe la técnica con mayor probabilidad de ser eficaz para reducir los niveles totales de iones disueltos (sales) en el agua y explique su elección: (A) Ósmosis inversa, (B) intercambio de cationes seguido de intercambio de aniones, (C) destilación (D) intercambio de iones como se practica para ablandar el agua, E) Electrodiálisis.

Copyrighted material

CAPÍTULO 6

Química ambiental de la geosfera

6.1 Introducción

La **geosfera** o parte sólida, es la parte de la Tierra en que viven los seres humanos y de la cual extraen la mayor parte de su alimento, minerales y combustibles. Si bien antaño se consideraba que la Tierra tenía una capacidad reguladora casi ilimitada contra las perturbaciones de la humanidad, ahora se sabe que la geosfera es bastante frágil y está expuesta a daños debido a las actividades humanas. Por ejemplo, cada año se minan o perturban de alguna manera algunos miles de millones de toneladas de material terrestre en la extracción de minerales y carbón. Existen dos fenómenos de contaminación atmosférica —el exceso de dióxido de carbono y la lluvia ácida (ver el Capítulo 8)— que tienen potencial para causar cambios importantes en la geosfera. Demasiado dióxido de carbono en la atmósfera puede causar un calentamiento global ("efecto invernadero") que podría alterar significativamente los patrones de lluvia y convertir áreas de la tierra actualmente productivas en regiones desérticas. El bajo pH característico de la lluvia ácida puede provocar cambios drásticos en las solubilidades y en las velocidades de oxidación-reducción de los minerales. La erosión causada por el cultivo intensivo de la tierra está lavando cada año inmensas cantidades de suelo superficial de las tierras fértiles de labranza. En algunas áreas de países industrializados, la geosfera ha sido el terreno para la descarga de productos químicos tóxicos. Finalmente, la geosfera provee sitios para la evacuación de los residuos nucleares de más de 400 reactores nucleares que han operado y siguen operando en todo el mundo. Puede verse fácilmente que la preservación de la geosfera en una forma conveniente para ser habitada por los seres humanos es uno de los mayores desafíos que enfrenta la humanidad.

La interfase entre la geosfera y la atmósfera en la superficie de la Tierra es muy importante para el medio ambiente. Las actividades humanas en la superficie de la tierra pueden afectar el clima, más directamente a través del cambio del **albedo** superficial, que se define como el porcentaje de radiación

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

solar incidente reflejado por un terreno o una superficie acuática. Por ejemplo, si el sol radia 100 unidades de energía por minuto a los límites exteriores de la atmósfera y la superficie de la tierra recibe 60 unidades por minuto del total y refleja 30 unidades hacia arriba, el albedo es 50 por ciento. Algunos valores típicos del albedo para diferentes áreas en la superficie de la tierra son: para bosques y selvas, 7-15%; para campos de cultivo de secano o de temporal, como se les conoce en México y otros países de Latinoamérica, arados, 10-15%; para desiertos, 25-35%; para la nieve fresca, 85-90%; para el asfalto, 8%. En algunas áreas fuertemente desarrolladas, la liberación antropogénica (producida por el hombre) de calor es comparable al calor recibido del sol. La liberación antropogénica de energía sobre los 60 kilómetros cuadrados de la Isla de Manhattan en los Estados Unidos de América es, en promedio, aproximadamente, 4 veces la energía solar que se recibe en el área; sobre los 3500 km^2 de Los Angeles la liberación antropogénica de energía es aproximadamente el 13% del flujo solar.

Uno de los impactos mayores de los seres humanos en la geosfera es la creación de áreas desérticas a través del mal uso de tierras con cantidades marginales de lluvia. Este proceso, llamado **desertificación**, se manifiesta por la reducción de los niveles de las aguas subterráneas, la salinización del suelo y el agua, la reducción de las aguas superficiales , la erosión inusualmente alta de los suelos y la desolación de la vegetación nativa. El problema es severo en algunas partes del mundo, particularmente en el Sahel de Africa (margen sur del Sahara), donde el desierto avanzó hacia el sur a una velocidad particularmente rápida durante el periodo 1968-73, contribuyendo a la inanición extendida en África durante los años ochenta. Áreas grandes, áridas, del occidente de los Estados Unidos están experimentando una cierta desertificación como resultado de las actividades humanas y de las sequías severas. Como las poblaciones de los estados occidentales crecen, uno de los mayores desafíos que enfrentan los residentes es prevenir la conversión adicional de tierras en desiertos.

La parte más importante de la geosfera para la vida en la Tierra es su capa superficial, el suelo. Es el medio en que crecen las plantas y virtualmente todos los organismos terrestres dependen de él para su existencia. La productividad del suelo depende fuertemente de las condiciones ambientales y contaminantes. Debido a la importancia del suelo, todo el Capítulo 7 se consagra a su química ambiental.

Con la población y la industrialización crecientes, uno de los aspectos más importantes del uso humano de la geosfera tiene que ver con la protección de las fuentes de agua. Los desechos mineros, agrícolas, químicos y radiactivos tienen todos el potencial para contaminar tanto las aguas superficiales como las aguas subterráneas. El lodo obtenido del tratamiento biológico de las aguas residuales aplicado al suelo puede contaminar el agua por la liberación de nitratos y metales pesados. Los vertederos de basura pueden ser igualmente fuentes de contaminación. Los lixiviados de

Copyrighted material

los depósitos sin impermeabilizar y las lagunas que contienen líquidos o lodos peligrosos pueden contaminar el agua potable, especialmente los mantos subterráneos.

Debe notarse, sin embargo, que muchos suelos tienen la capacidad para asimilar y neutralizar los contaminantes. Varios fenómenos químicos y bioquímicos en los suelos operan para reducir la naturaleza dañina de los contaminantes. Estos fenómenos incluyen los procesos de oxidación-reducción, la hidrólisis, las reacciones ácido-base, la precipitación, la sorción (ab, ad, de) y la degradación bioquímica. Algunos productos químicos orgánicos peligrosos pueden degradarse a productos no dañinos en el suelo y los metales pesados pueden ser sorbidos por éste. En general, sin embargo, deben ejercerse cuidados extremos en la evacuación de productos químicos, lodos u otros materiales potencialmente dañinos en el suelo, particularmente donde existe la posibilidad de contaminación del agua.

6.2 Naturaleza de los sólidos en la geosfera

La tierra se divide en capas, que incluyen el núcleo interior sólido rico en hierro, el núcleo exterior fundido, el manto terrestre y la corteza. La química ambiental trata principalmente de la **litosfera**, que consiste en el mantillo o manto exterior y la **corteza**. Esta última es la piel exterior de la Tierra, que es accesible a los seres humanos. Es sumamente delgada comparada con el diámetro de la Tierra y mide de 5 a 40 km de espesor.

La mayor parte de la corteza de tierra sólida consiste de rocas. Las rocas están compuestas por minerales, donde un **mineral** es un sólido inorgánico que existe en la naturaleza, con una estructura cristalina interior y una composición química definidas (Montgomery, 2003). Una **roca** es una masa cohesiva y sólida de un mineral puro o un agregado de dos o más minerales.

Clases de minerales

Aunque se conocen más de dos mil minerales, aproximadamente sólo 25 minerales **formadores de rocas** constituyen la mayor parte de la corteza terrestre. La naturaleza de estos minerales puede entenderse mejor con un conocimiento de la composición elemental de la corteza. El oxígeno y el silicio constituyen el 49.5% y el 25.7% de la masa de la corteza de la tierra, respectivamente. Por consiguiente, la mayoría de los minerales son silicatos como el cuarzo, SiO_2, o la ortoclasa, $KAlSi_3O_8$. Los otros elementos en la corteza de la tierra, en orden descendente de abundancia, son el aluminio (7.4%), el hierro (4.7%), el calcio (3.6%), el sodio (2.8%), el potasio (2.6%),

Copyrighted material

el magnesio (2.1%) y otros (1.6%). La Tabla 6.1 resume los tipos principales de minerales en la corteza terrestre.

Los minerales secundarios se forman por la alteración de la materia mineral original. Las arcillas son minerales de silicato, que contienen normalmente aluminio, y constituyen una de las clases más importantes de minerales secundarios. El olivino, la augita, la hornblenda, y los feldespatos forman todos arcillas En la Sección 6.5 se discuten en detalle las arcillas.

Tabla 6.1: Principales grupos de minerales en la corteza terrestre

Grupo de minerales	Ejemplos	Fórmula
Silicatos	Cuarzo	SiO_2
	Olivino	$(Mg.Fe)_2SiO_4$
	Feldespato de potasio	$KAlSi_3O_8$
Óxidos	Corindón	Al_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Carbonatos	Calcita	$CaCO_3$
	Dolomita	$CaCO_3.MgCO_3$
Sulfuros	Pirita	FeS_2
	Galena	PbS
Sulfuros	Yeso	$CaSO_4.2H_2O$
Haluros	Halita	NaCl
	Fluorita	CaF_2
Elementos nativos	Cobre	Cu
	Azufre	S

Evaporitas

Las **evaporitas** son sales solubles que precipitan de la solución bajo condiciones especialmente áridas, comúnmente como resultado de la evaporación del agua de mar. La evaporita más común es la **halita**, NaCl. Otras evaporitas minerales simples son la silvita (KCl), la tenardita (Na_2SO_4) y la anhidrita ($CaSO_4$). Muchas evaporitas son hidratos, incluso la bischofita ($MgCl_2.6H_2O$), el yeso ($CaSO_4.2H_2O$), la kieserita ($MgSO_4.H_2O$) y la epsomita ($MgSO_4.7H_2O$). Las sales dobles, como la carnalita ($KMgCl_3.6H_2O$), la cainita ($KMgClSO_4.^{11}/_4H_2O$), la glaserita ($K_3Na(SO_4)_2$), la polihalita ($K_2MgCa_2(SO_4)_4.2H_2O$) y la loeweita ($Na_{12}Mg_7(SO_4)_{13}.15H_2O$), son muy comunes entre las evaporitas.

La precipitación de las evaporitas de fuentes marinas y salmueras depende de varios factores. Entre éstos son importantes la concentración

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

de los iones de la evaporita en el agua y los productos de solubilidad de las sales de la evaporita. La presencia de un ión común disminuye la solubilidad; por ejemplo, el $CaSO_4$ precipita más fácilmente de una salmuera que contiene Na_2SO_4 que de una solución que no contiene ninguna otra fuente de sulfato. La presencia de otras sales que no tienen un ión común aumenta la solubilidad porque disminuye los coeficientes de actividad. Las diferencias de temperatura dan lugar a diferencias importantes en la solubilidad.

Los depósitos de nitrato que existen en las regiones cálidas y extremadamente secas del norte de Chile son químicamente únicos debido a la estabilidad de las sales de nitrato altamente oxidadas. La sal predominante, que se ha explotado por su contenido de nitrato para el uso en explosivos y fertilizantes, es el nitro de Chile, $NaNO_3$. También se encuentran en estos depósitos trazas de minerales altamente oxidados, tales como $CaCrO_4$ y $Ca(ClO_4)_2$, y algunas regiones contienen suficiente $Ca(IO_3)_2$ para servir como fuente comercial de yodo.

Sublimados volcánicos

Algunas sustancias minerales son gaseosas a las temperaturas magmáticas de los volcanes, movilizándose con los gases volcánicos. Estas sustancias se condensan cerca de las bocas de las fumarolas volcánicas, por lo que son llamadas **sublimados**. El azufre elemental es un sublimado común. Algunos óxidos, particularmente de hierro y silicio, se depositan como sublimados. La mayoría de los otros sublimados consiste en sales de cloruros y de sulfatos. Los cationes más comúnmente involucrados son los cationes monovalentes de amonio, sodio y potasio; así como los de magnesio, calcio, aluminio y de hierro. Los sublimados de fluoruro y de cloruro son las fuentes de HF y HCl gaseosos que se forman por sus reacciones a altas temperaturas con el agua, como la siguiente:

$$2H_2O + SiF_4 \rightarrow 4HF + SiO_2 \qquad (6.2.1)$$

Rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas

A temperaturas elevadas y en zonas profundas de la superficie de la Tierra, las rocas y la materia mineral se funden para producir una masa fundida llamada **magma**. El enfriamiento y solidificación del magma produce las **rocas ígneas**. Las rocas ígneas más comunes incluyen el granito, el basalto, el cuarzo (SiO_2), el piroxeno ($(Mg,Fe)SiO_3$), el feldespato ($(Ca,Na,K)AlSi_3O_8$), el olivino ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) y la magnetita (Fe_3O_4). Las rocas ígneas se forman bajo condiciones de deficiencia de agua, químicamente reductoras, a altas temperaturas y presiones. No obstante, las rocas ígneas cuando se exponen a la intemperie, se encuentran en presencia de humedad y de compuestos oxi-

Copyrighted material

dantes, a bajas temperaturas y presiones. Dado que tales condiciones son opuestas a las de la formación de las rocas ígneas, éstas no están en equilibrio químico con sus alrededores cuando están expuestas. Como resultado, tales rocas se desintegran por un proceso llamado **intemperismo o meteorización** (Rolls y Bland, 1998). Este proceso tiende a ser lento porque las rocas ígneas son a menudo duras, no porosas y de baja reactividad. La erosión del viento, el agua o los glaciares recoge materiales de las rocas y los deposita como **sedimentos** o **suelos**. El proceso llamado **petrificación**, corresponde a la conversión de los sedimentos en **rocas sedimentarias**. En contraste con las rocas ígneas originales, los sedimentos y las rocas sedimentarias son porosos, blandos y químicamente reactivos. El calor y la presión convierten las rocas sedimentarias en **rocas metamórficas**.

Las rocas sedimentarias pueden ser **rocas detríticas** que consisten en partículas sólidas erosionadas de las rocas ígneas como consecuencia del intemperismo; el cuarzo es el que con más probabilidad "sobrevive" al intemperismo y se transporta desde su posición original químicamente intacto. Un segundo tipo de rocas sedimentarias consiste en las **rocas sedimentarias químicas** producidas por la precipitación o la coagulación de los productos disueltos o coloidales producidos por el intemperismo. Las **rocas sedimentarias orgánicas** contienen residuos de plantas y restos de animales. Los minerales de carbonatos de calcio y magnesio - **caliza** o **dolomita** - son especialmente abundantes en las rocas sedimentarias. Ejemplos importantes de rocas sedimentarias son los siguientes:

- Roca arenisca producida a partir de partículas del tamaño de la arena de minerales como el cuarzo
- Conglomerados formados por partículas relativamente mayores de tamaño variable
- Esquistos formados por partículas muy finas de cieno o arcilla
- Calcita, $CaCO_3$, producida por la precipitación química o bioquímica del carbonato de calcio:
  $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(s)$
  $Ca^{2+} + 2HCO_3^- + h\nu$ (fotosíntesis de las algas) $\rightarrow$ {CH_2O} (biomasa) + $CaCO_3(s) + O_2(g)$
- Pedernal, que consiste en SiO_2 microcristalino.

El ciclo de las rocas

Los intercambios y las conversiones entre las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, así como los procesos involucrados, se describen por el **ciclo de las rocas**. Una roca de cualquiera de estos tres tipos puede transfomarse en cualquier otro tipo o cambiarse a una roca diferente del mismo tipo general mediante el ciclo de las rocas. Este ciclo de las rocas se ilustra en la Figura 6.1.

Copyrighted material

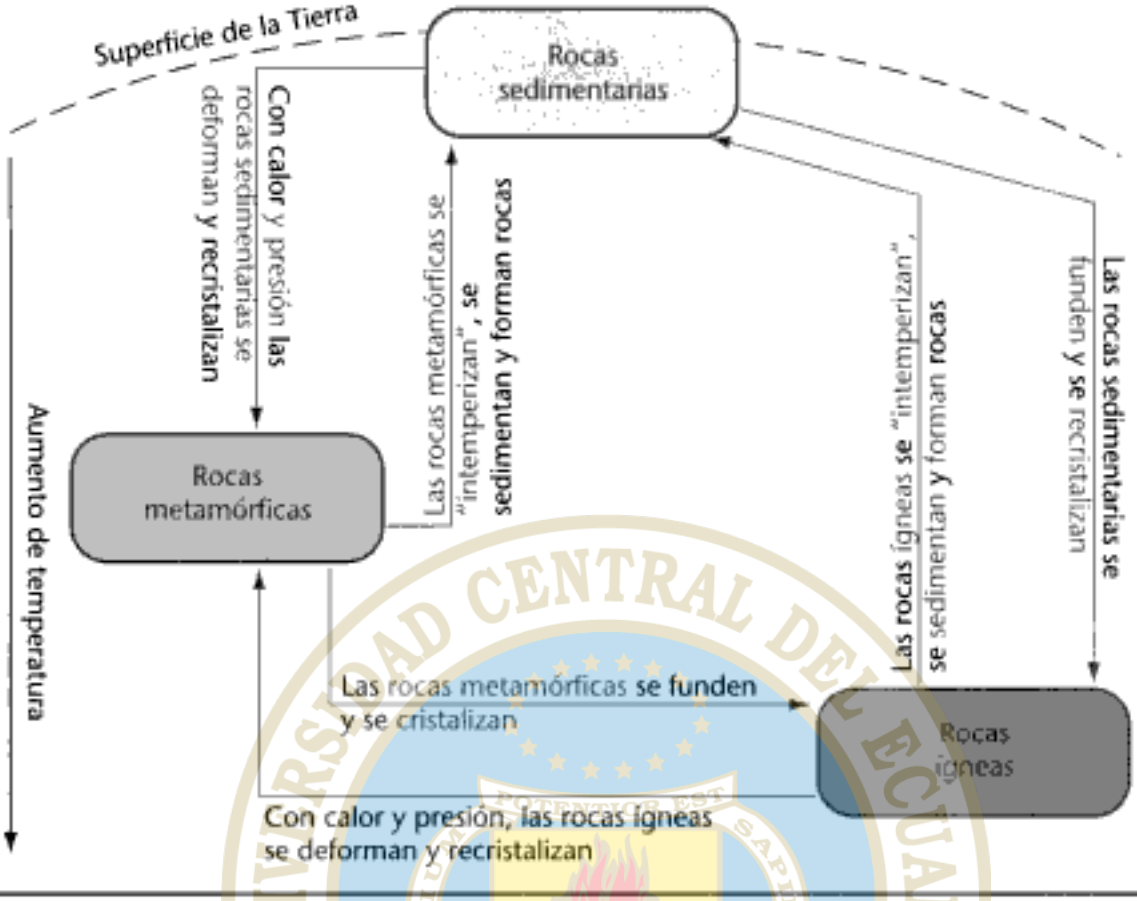


Figura 6.1 El ciclo de las rocas

Fases del intemperismo

El intemperismo está constituido por tres fases: la temprana, la **intermedia** y la **avanzada**. La fase de intemperismo a que un mineral está expuesto depende del tiempo; de las condiciones químicas, como la exposición al aire, al dióxido de carbono y al agua y de las condiciones físicas, tales como la temperatura, la presión y la combinación del agua y el aire.

Los minerales reactivos y solubles como los carbonatos, el yeso, el olivino, el feldespato y las sustancias ricas en hierro(II) sólo pueden "sobrevivir" el intemperismo temprano. Esta fase se caracteriza por condiciones secas, poca lixiviación, ausencia de materia orgánica, condiciones reductoras y tiempo limitado de exposición. El cuarzo, la vermiculita y las esmectitas pueden soportar la fase intermedia del intemperismo, que se manifiesta por la retención de sílice, sodio, potasio, magnesio, calcio y el hierro(II) no presente en los óxidos de hierro(II). Estas sustancias se movilizan en la fase avanzada del intemperismo, cuyas otras características son la lixiviación intensa por el agua fresca, valores de pH bajos, condiciones oxidantes (hierro(II) → hierro(III)), presencia de hidroxipolímeros de aluminio y dispersión de la sílice.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

6.3 Tectónica de placas, procesos internos, procesos superficiales

La geosfera tiene una forma física muy variada y constantemente en cambio. La mayor parte de la masa de la Tierra está contenida en varios continentes masivos separados por vastos océanos. Existen elevadas cordilleras montañosas en los continentes y, en algunos lugares, en el fondo del océano está a profundidades extremas. Los terremotos, que a menudo causan grandes destrucciones y pérdida de vidas y las erupciones volcánicas, que a veces lanzan suficiente material a la atmósfera como para causar cambios temporales en el clima, sirven como recordatorios de que la tierra es un cuerpo dinámico, "viviente", que continúa cambiando. Muchos de estos cambios pueden explicarse por la teoría de la tectónica de placas que describe el **ciclo tectónico** (Condie, 1997). Éste es un ciclo geológico en el que las **placas tectónicas**, que consisten en placas rígidas que descansan en una capa relativamente débil y parcialmente fundida, que es parte del manto superior de la tierra llamada la **astenosfera**, se mueven en relación una con las otras, el magma sube para formar nuevas rocas sólidas y las rocas sólidas litosféricas se hunden, fundiéndose y formando así nuevo magma. El ciclo tectónico se ilustra en la Figura 6.2.

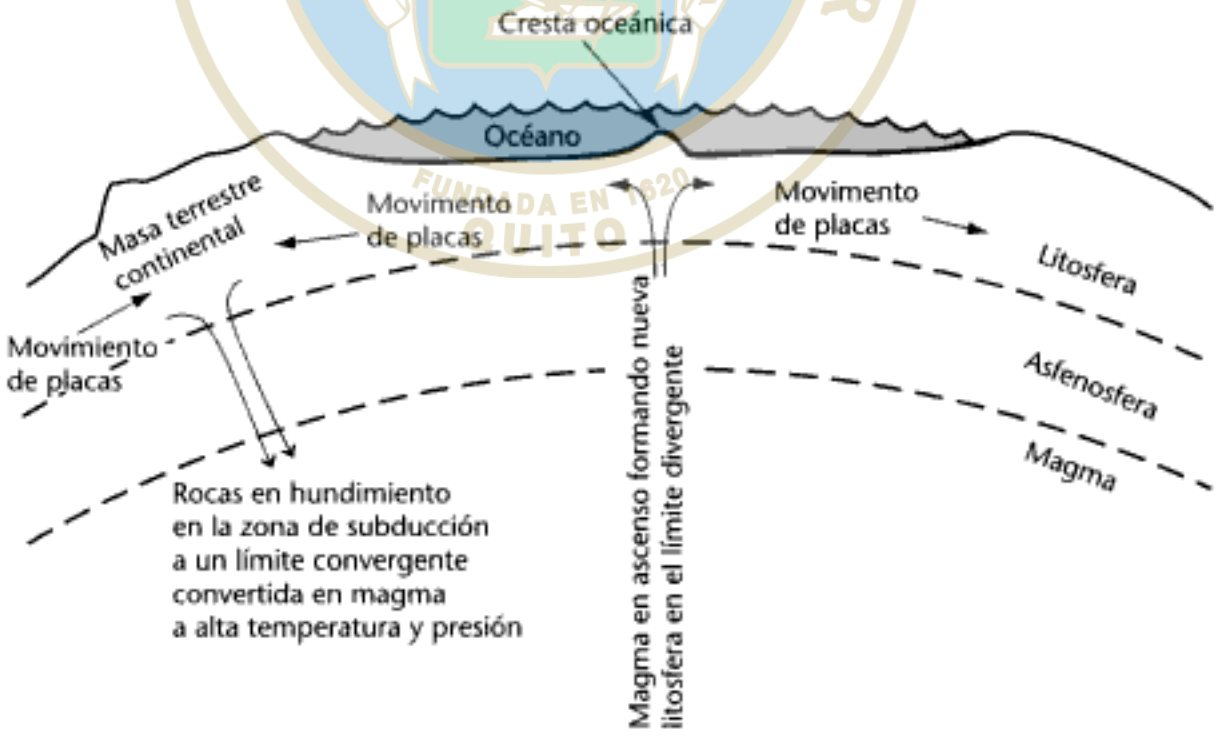


Figura 6.2 Ilustración del ciclo tectónico en el que el magma ascendente a lo largo de un límite donde dos placas divergen crea nueva litosfera en el fondo del océano y la roca que se hunde en una zona de subducción se funde para formar magma

Copyrighted material

La ciencia de la tectónica de placas explica los fenómenos a gran escala que afectan la geosfera, incluso la creación y el agrandamiento de los océanos en la medida en que el fondo de los océanos se abre y extiende, la colisión y separación de los continentes, la formación de las cadenas montañosas, las actividades volcánicas, la creación de islas de origen volcánico y los terremotos.

Existen algunos tipos principales de procesos relacionados con la configuración física de la geosfera que, al ocurrir, cambian esta configuración y tienen potencial para causar daños e incluso efectos catastróficos. Estos procesos pueden dividirse en dos categorías principales, los **procesos internos** que surgen de fenómenos localizados significativamente debajo de la superficie de la tierra, y los **procesos superficiales**, que ocurren en la superficie.

Hay dos procesos internos que se manifiestan —a veces espectacularmente y de manera muy perjudicial— en el medio donde habitan los seres humanos. El primero de éstos consiste en terremotos, temblores de tierra que son resultado del movimiento de masas de roca a lo largo de una línea de falla. En la Sección 6.9 se discuten los efectos dañinos de los terremotos. El segundo tipo principal de procesos internos consiste en volcanes, en los que la roca caliente fundida, partículas de roca y gases, son arrojados desde el subsuelo. Los efectos a menudo devastadores de los volcanes, se discuten en la Sección 6.10.

6.4 Los sedimentos

A partir de las rocas sedimentarias se forman vastas áreas de terreno, así como sedimentos de lagos y arroyos u otras corrientes de agua. Las propiedades de estas masas de material dependen fuertemente de sus orígenes y del transporte de materiales. El agua es el vehículo principal de transporte de sedimentos, aunque el viento también puede ser importante. Cientos de millones de toneladas de sedimentos son transportados por los mayores ríos del planeta cada año.

La acción del agua que fluye en los arroyos o ríos, cercena las orillas y lleva los materiales sedimentarios a grandes distancias. Los materiales sedimentarios pueden ser llevados por el agua que fluye en esas corrientes de agua, de las siguientes formas (Yang, 2002):

- **Carga disuelta** de minerales en solución formadores de sedimentos.
- **Carga suspendida** de materiales sedimentarios sólidos llevados en suspensión.
- **Carga del lecho** arrastrada a lo largo del fondo del cauce del arroyo o río.

El transporte del carbonato de calcio como bicarbonato de calcio disuelto proporciona un ejemplo directo de carga disuelta y es el tipo más prevale-

Copyrighted material

ciente de tal carga. El agua con un alto contenido de dióxido de carbono disuelto (normalmente presente como resultado de la acción bacteriana) en contacto con formaciones de carbonato de calcio contiene los iones Ca^{2+} y HCO_3^-. El agua que fluye conteniendo calcio a tal *dureza temporal* puede volverse más básica por pérdida de CO_2 a la atmósfera, por el consumo de este gas durante el desarrollo de las algas o el contacto con bases disueltas, lo que da lugar a la deposición de $CaCO_3$ insoluble:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \qquad (6.4.1)$$

La mayor parte del agua que fluye y que contiene carga disuelta, se origina en el subsuelo, donde el agua ha tenido la oportunidad de disolver minerales de los estratos de rocas a través de los cuales ha pasado.

La mayoría de los sedimentos es transportada por los ríos o arroyos como carga en suspensión, lo que resulta obvio, observando el "barro" en el agua que fluye de ríos que drenan áreas agrícolas o rocas finamente divididas en los arroyos alpinos alimentados por glaciares en deshielo.

Bajo condiciones normales, el cieno finamente dividido, la arcilla o la arena constituyen la mayor parte de la carga en suspensión, aunque se transportan partículas mayores en aguas que fluyen con rapidez. El grado y la velocidad de movimiento del material sedimentario en suspensión en las corrientes están en función de la velocidad de flujo de agua y de la velocidad de sedimentación de las partículas en suspensión.

La carga del lecho se mueve por el fondo de un río o arroyo por la acción del agua que "empuja" las partículas. Las partículas transportadas como carga del lecho no se mueven continuamente. La acción abrasiva de tales partículas es un factor importante en la erosión del arroyo o corriente de agua.

Típicamente, cerca de 2/3 partes de los sedimentos acarreados por un río o arroyo se transportan en suspensión; aproximadamente 1/4 parte en solución y la fracción remanente, relativamente pequeña, como carga del lecho. La capacidad de un arroyo de transportar sedimentos aumenta con la velocidad global del flujo del agua (masa por unidad de tiempo) y con la velocidad del agua (distancia por unidad de tiempo). Ambos factores son mayores bajo condiciones de inundación, por lo que las inundaciones son particularmente importantes en el transporte de sedimentos.

Los ríos o arroyos movilizan los materiales sedimentarios mediante la **erosión**, **transportan** los materiales junto con el flujo del río o arroyo y los liberan en forma sólida durante la **deposición**. Los depósitos de sedimentos llevados por los ríos o arroyos se llaman **aluviones**. Cuando las condiciones como la disminución de la velocidad de la corriente de agua comienzan a favorecer la deposición, las partículas mayores, más fácilmente depositables son liberadas primero. Esto produce un ordenamiento en el depósito, de tal manera que las partículas de tamaño y tipo similar tienden a encontrarse juntas en los depósitos aluviales. Se deposita mucho

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

sedimento en las llanuras de inundación donde los arroyos o ríos desbordan sus márgenes.

6.5 Las arcillas

Las arcillas son muy comunes e importantes en mineralogía. Además, en general, las arcillas son componentes inorgánicos predominantes de la mayoría de los suelos (ver el Capítulo 7) y son muy importantes en la retención de agua y en el intercambio catiónico de los nutrientes de las plantas. Todas las arcillas contienen silicatos y la mayoría contienen aluminio y agua. Físicamente, las arcillas consisten en granos muy finos que tienen estructuras en forma de hojas. Para el propósito de la discusión en este texto, la **arcilla** se define como un grupo de minerales secundarios microcristalinos que consisten en silicatos de aluminio hidratados que tienen estructuras en forma de hoja o lámina. Los minerales arcillosos se distinguen unos de otros por la fórmula química general, la estructura y las propiedades químicas y físicas. Los tres grupos principales de minerales arcillosos son los siguientes:

- Grupo de la montmorillonita, $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$
- Grupo de la illita, $K_{0-2}Al_4(Si_{8-6}Al_{0-2})O_{20}(OH)_4$
- Grupo de la caolinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Muchas arcillas contienen grandes cantidades de sodio, potasio, magnesio, calcio y hierro, así como cantidades traza de otros metales. Las arcillas fijan cationes como Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ y NH_4^+, lo que protege a los cationes de la lixiviación por el agua, pero los mantiene disponibles en el suelo como nutrientes de la plantas. Como muchas arcillas forman fácilmente suspensiones en el agua, existiendo como partículas coloidales, pueden ser lixiviadas desde el suelo o ser llevadas a capas inferiores del suelo.

El olivino, la augita, la hornblenda y el feldespato son todos minerales originarios formadores de arcillas. Un ejemplo es la formación de caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), a partir de feldespato de potasio ($KAlSi_3O_8$):

$$2KAlSi_3O_8(s) + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow$$
$$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 2K^+(aq) + 4H_4SiO_4(aq) \qquad (6.5.1)$$

Las estructuras en capas de las arcillas consisten en láminas de óxido de silicio que alternan con láminas de óxido de aluminio. Las láminas de óxido de silicio están constituidas por tetraedros en los que cada átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno. De los cuatro átomos de oxígeno en cada tetraedro, tres son compartidos con otros átomos de silicio que son componentes de otro tetraedro. Esta lámina u hoja se denomina **lámina tetraédrica**. El óxido de aluminio está contenido en una lámina octaédrica, así llamada porque cada átomo de aluminio está rodeado por seis átomos de

Copyrighted material

oxígeno en una configuración octaédrica. La estructura es tal que algunos de los átomos de oxígeno son compartidos entre los átomos de aluminio y otros son compartidos con la lámina tetraédrica.

Estructuralmente, las arcillas pueden clasificarse como **arcillas de dos capas** en las que los átomos de oxígeno son compartidos entre una lámina tetraédrica y otra octaédrica adyacente y **arcillas de tres capas** en que una lámina octaédrica comparte átomos de oxígeno con láminas tetraédricas a ambos lados. Estas capas compuestas por dos o tres láminas se llaman **capas unitarias**. Una capa unitaria de una arcilla de dos capas tiene típicamente alrededor de 0.7 nanómetros (nm) de espesor, mientras que el espesor de una arcilla de tres capas es mayor de 0.9 nm. La estructura de la arcilla caolinita, de dos capas, se representa en la Figura 6.3. Algunas arcillas, particularmente las montmorillonitas, pueden absorber grandes cantidades de agua entre las capas unitarias, un proceso que es acompañado por el hinchamiento de la arcilla.

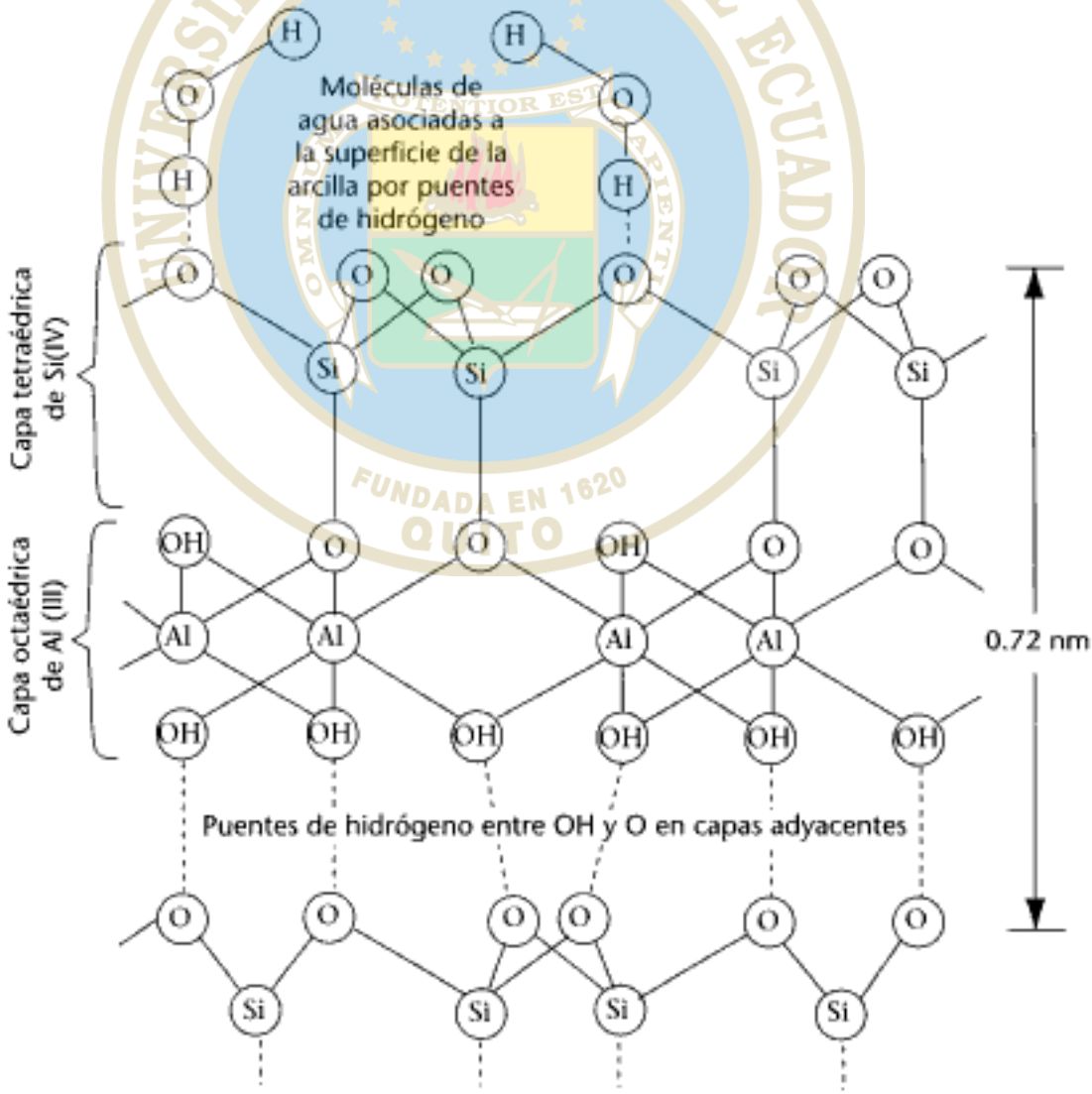


Figura 6.3 Representación de la estructura de la caolinita, una arcilla de dos capas

Copyrighted material

Como se describe en el Capítulo 2, los minerales de arcilla pueden adquirir una carga neta negativa por **reemplazo de iones**, en el que los iones Si(IV) y Al(III) son reemplazados por iones metálicos de tamaño similar pero de menor carga. La compensación para esta carga negativa debe hacerse por la asociación de cationes con las superficies de la capa de arcilla. Como estos cationes no necesitan unirse a sitios específicos en el retículo cristalino de la arcilla, pueden ser iones relativamente grandes, como K^+, Na^+ o NH_4^+. Estos cationes se llaman **cationes intercambiables** y son intercambiados por otros cationes en el agua. La cantidad de cationes intercambiables, expresada en miliequivalentes (cationes monovalentes) por 100 g de arcilla seca, se llama **capacidad de intercambio catiónico, CIC**, de la arcilla y es una característica muy importante de los coloides y sedimentos con capacidad de intercambio catiónico.

6.6 Geoquímica

La geoquímica trata de las especies químicas, las reacciones y los procesos en la litosfera y sus interacciones con la atmósfera y la hidrosfera. La rama de la geoquímica que explora las interacciones complejas entre los sistemas de roca/agua/aire/vida que determinan las características químicas del medio ambiente de la superficie es la **geoquímica ambiental** (Eby, 2004).

Obviamente, la geoquímica y su subdisciplina ambiental son áreas muy importantes de la química ambiental, con muchas aplicaciones relacionadas con el medio ambiente.

Aspectos físicos del intemperismo

El intemperismo, que fue definido en la Sección 6.2, se discute aquí como un fenómeno geoquímico. Las rocas tienden a ser meteorizadas más rápidamente cuando hay diferencias pronunciadas en las condiciones físicas —congelación y deshielo alternativos y periodos húmedos que alternan con períodos de sequía—. Otros factores mecánicos de meteorización, son el aumento y la disminución del tamaño de las partículas minerales con la hidratación y la deshidratación, así como el crecimiento de raíces a través de las grietas en las rocas. La temperatura está involucrada porque las velocidades del intemperismo químico (ver a continuación) aumentan con la temperatura.

Intemperismo químico

Como fenómeno químico, el intemperismo es el resultado de la tendencia del sistema roca/agua/mineral a alcanzar el equilibrio. Esto ocurre a través de los mecanismos químicos usuales de disolución/precipitación, reacciones ácido-base, formación de complejos, hidrólisis y oxidación-reducción.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El intemperismo ocurre de manera extremadamente lenta en aire seco pero es muchos órdenes de magnitud más rápido en presencia de agua. El agua, por sí misma, es una sustancia químicamente activa del intemperismo y mantiene en disolución, además, a agentes del intemperismo, de manera que puedan ser transportados a sitios químicamente activos en los minerales de las rocas y contactar con las superficies de los minerales a nivel molecular e iónico. Entre dichos agentes del intemperismo son relevantes el CO_2, el O_2, los ácidos orgánicos (incluyendo los ácidos húmico y fúlvico, ver la Sección 2.12), ácidos del azufre ($SO_2(aq)$, H_2SO_4) y ácidos del

nitrógeno (HNO_3, HNO_2). El agua proporciona una fuente de iones H^+ que son necesarios para que los gases ácidos actúen como tales según muestra la siguiente reacción:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{6.6.1}$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^- \tag{6.6.2}$$

El agua de lluvia está esencialmente libre de solutos minerales. Es ligeramente ácida normalmente debido a la presencia de dióxido de carbono disuelto o altamente ácida debido a los constituyentes que forman la lluvia ácida. Como resultado de su ligera acidez y la falta de alcalinidad y de sales disueltas de calcio, se dice que el agua de lluvia es químicamente agresiva hacia algunos tipos de materia mineral que descompone por procesos de intemperismo químico. Debido a este proceso, el agua de río tiene una concentración más alta de sólidos inorgánicos disueltos que el agua de lluvia.

Los procesos involucrados en el intemperismo químico pueden dividirse en las siguientes categorías principales:

- **Hidratación/deshidratación**, por ejemplo:

$$CaSO_4(s) + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O(s)$$

$$2Fe(OH)_3.xH_2O(s) \rightarrow Fe_2O_3(s) + (3 + 2x)H_2O$$

- **Disolución**, por ejemplo:

$$CaSO_4.2H_2O(s)\ (\text{agua}) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O$$

- **Oxidación**, como ocurre en la disolución de la pirita:

$$4FeS_2(s) + 15O_2(g) + (8 + 2x)H_2O \rightarrow$$

$$2Fe_2O_3.xH_2O + 8SO_4^{2-}(aq) + 16H^+(aq)$$

Copyrighted material

O en el ejemplo siguiente en que la disolución de un mineral de hierro(II) es seguida por la oxidación de hierro(II) a hierro(III):

$$Fe_2SiO_4(s) + 4CO_2(aq) + 4H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8CO_2 + 4H_2O$$

La segunda de estas dos reacciones puede ocurrir a cierta distancia de la primera, lo que resulta en el transporte neto del hierro desde su lugar original. El hierro, el manganeso y el azufre son los principales elementos que sufren oxidación como parte del proceso de intemperismo.

- **Disolución con hidrólisis**, como ocurre con la hidrólisis del ión carbonato cuando se disuelven los carbonatos minerales:

$$CaCO_3(s) + H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

La hidrólisis es el modo principal por el que los silicatos experimentan el intemperismo, como se muestra en la siguiente reacción de la forsterita:

$$Mg_2SiO_4(s) + 4CO_2 + 4H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$

El intemperismo de los silicatos produce silicio soluble en forma de especies como el H_4SiO_4 y minerales residuales que contienen silicio (minerales arcillosos).

- **Hidrólisis ácida**, Que es la responsable de la disolución de cantidades significativas de $CaCO_3$ y $CaCO_3.MgCO_3$ en presencia de agua rica en CO_2:

$$CaCO_3(s) + H_2O + CO_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$$

- **Formación de complejos**, como se ejemplifica por la reacción del ión oxalato, $C_2O_4^{2-}$ con el aluminio en la muscovita, $K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}(OH)_4$:

$$K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}(OH)_4(s) + 6C_2O_4^{2-}(aq) + 20\,H^+ \rightarrow 6AlC_2O_4^+(aq) + 6Si(OH)_4 + 2K^+$$

Las reacciones del intemperismo químico determinan en gran medida los tipos y las concentraciones de los solutos en las aguas superficiales y subterráneas. La hidrólisis ácida, especialmente, es el proceso predominante que libera elementos como Na^+, K^+ y Ca^{2+} de los minerales de silicato.

Copyrighted material

Aspectos biológicos del intemperismo

Los organismos pueden desempeñar un rol muy importante en los procesos de intemperismo y formación de los suelos. Los orificios en la superficie de las formaciones rocosas y cantos rodados en algunas áreas, acumulan agua, restos minerales y restos orgánicos. Esas cavidades pueden servir como sitios de ecosistemas en miniatura, que mantienen inicialmente cianobacterias, algas verdes, hongos, bacterias e insectos (Certini et al., 2002). Los ácidos orgánicos liberados por los organismos y la materia húmica producida por la degradación de la materia vegetal en los orificios tienden a disolver las rocas y agrandar las cavidades. Se liberan pequeños cristales de roca que eventualmente se desgastan y producen minerales secundarios, como las arcillas. Eventualmente, comienzan a crecer plantas vasculares en los ecosistemas en miniatura y se desarrollan suelos rudimentarios.

6.7 Las aguas subterráneas en la geosfera

El agua subterránea (Figura 6.4) es un recurso vital por derecho propio, que juega un papel crucial en los procesos geoquímicos, como la formación de minerales secundarios. La naturaleza, la calidad y la movilidad de las aguas

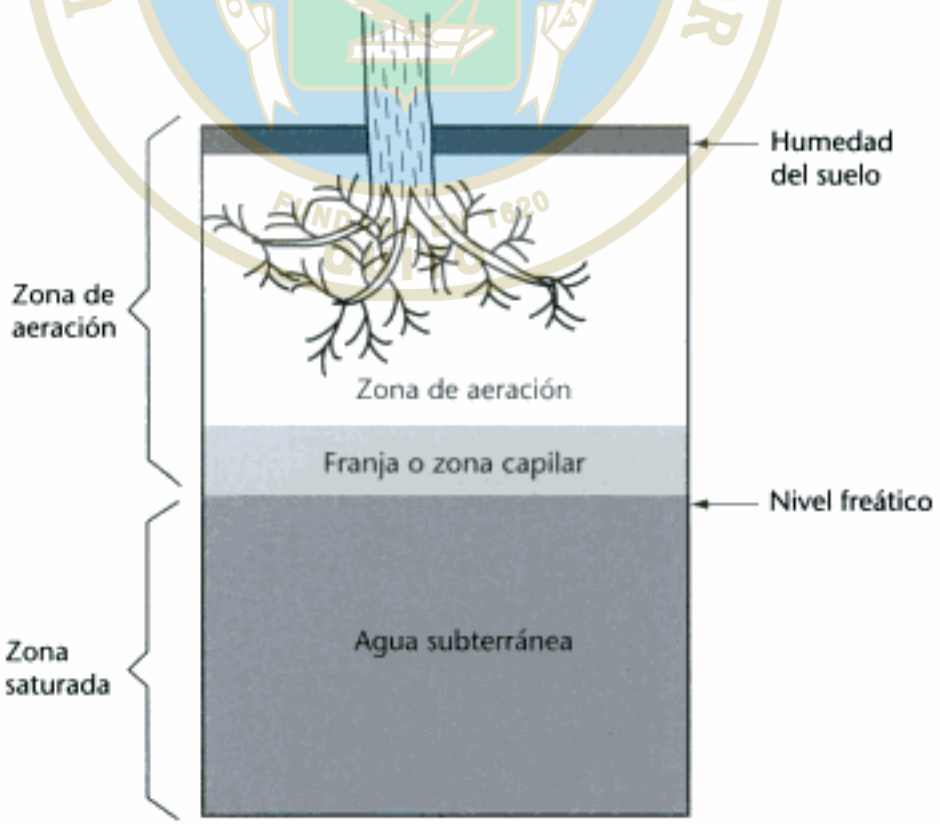


Figura 6.4 Algunos aspectos principales de la distribución del agua en el subsuelo

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

subterráneas dependen todas fuertemente de las formaciones rocosas en las que el agua es contenida. Físicamente, una característica importante de tales formaciones es su **porosidad**, que determina el porcentaje del volumen de roca disponible para contener agua. Otra característica física importante es la **permeabilidad**, que describe la facilidad de flujo del agua a través de la roca. La permeabilidad alta se asocia, normalmente, con una porosidad alta. Sin embargo, las arcillas tienden a tener permeabilidad baja incluso cuando un porcentaje grande de su volumen libre está lleno con agua.

La mayoría de las aguas subterráneas se origina como agua **meteórica**, es decir, procedentes de precipitaciones en forma de lluvia o nieve. Si el agua de esta fuente no se pierde por evaporación, transpiración o escorrentía de los ríos, puede infiltrarse en la tierra. Las cantidades iniciales de agua proveniente de la precipitación sobre un terreno seco son retenidas muy fuertemente, formando una película en las superficies y en los microporos de las partículas del suelo en un **cinturón de humedad del suelo**. A niveles intermedios, las partículas del suelo se cubren con películas de agua, pero el aire todavía está presente en los grandes poros vacíos del suelo. La región en la que esta agua se mantiene se llama la **zona insaturada** o **zona de aireación** y el agua presente en ésta es el agua vadosa. A mayores profundidades, en presencia de cantidades adecuadas de agua, todos los vacíos se llenan para producir una **zona de saturación**, cuyo nivel superior es el **nivel freático**. El agua presente en una zona de saturación se llama **agua subterránea**. Debido a su tensión superficial, el agua es llevada ligeramente arriba del nivel freático por los poros de tamaño capilar en el suelo en una región llamada la franja capilar.

El nivel freático (Figura 6.5) es crucial para explicar y predecir el flujo de pozos y manantiales y los niveles de arroyos y lagos. Es también un factor importante para determinar la extensión en que los contaminantes y productos químicos peligrosos del subsuelo pueden ser transportados por el agua. El nivel freático puede "mapearse" observando el nivel de equilibrio del agua en los pozos, el cual es esencialmente igual a la cima de la zona saturada. El agua freática normalmente no está a nivel, pero tiende a seguir



Figura 6.5 El manto freático y la influencia de los aspectos superficiales sobre él

Copyrighted material

los contornos generales de la topografía de la superficie. También varía con las diferencias en la permeabilidad y la infiltración del agua. La capa freática está a nivel superficial en la vecindad de los pantanos y frecuentemente sobre la superficie donde se encuentran lagos y arroyos. El nivel de agua en dichos reservorios puede ser mantenido por el manto freático. Los arroyos o reservorios **influentes** se localizan por encima de la capa freática; pierden agua hacia el acuífero subyacente y causan una combadura en el nivel freático bajo el agua superficial.

El **flujo** de las aguas subterráneas es una consideración importante para determinar la accesibilidad del agua para el uso y el transporte de contaminantes desde los sitios subterráneos de disposición controlada de residuos. Como varias partes de un cuerpo de agua subterránea están en contacto hidráulico, cualquier cambio en la presión en un punto tiende a afectar la presión y el nivel en otro punto. Por ejemplo, la infiltración de una fuerte lluvia muy localizada puede afectar el nivel freático en un punto distante de la infiltración. El flujo de agua subterránea ocurre como el resultado de la tendencia natural de la capa freática a nivelarse por la acción de la gravedad.

El flujo de aguas subterráneas es influenciado fuertemente por la permeabilidad de las rocas. Una roca porosa o muy fracturada es muy permeable relativamente, lo que significa que el agua puede migrar a través de los agujeros, fisuras y poros en esa roca. Debido a que puede extraerse agua de ella, a dicha formación se le denomina **acuífero**. En contraste, una **acuiclusa** es una formación de rocas que son demasiado impermeables o no fracturadas para producir aguas subterráneas. La roca impermeable en la zona no saturada puede retener agua que se infiltra desde la superficie para producir un nivel freático aislado que está encima del nivel freático principal y del que puede extraerse el agua o **manto freático elevado**. Sin embargo, las cantidades de agua que pueden extraerse de semejante formación son limitadas y el agua es vulnerable a la contaminación.

Agua de pozo

La mayoría de las aguas subterráneas, son explotadas por medio del uso de pozos perforados en la zona saturada. El uso y mal uso del agua de estas fuentes tiene varias implicaciones ambientales. En los Estados Unidos de América aproximadamente 2/3 partes del agua subterránea bombeada son consumidas para irrigación; se usan cantidades menores de agua subterránea para aplicaciones industriales y municipales.

Conforme se va extrayendo el agua el nivel freático en la vecindad del pozo desciende, creando una **zona de depresión**. En casos extremos el agua subterránea se agota severamente y los niveles de la superficie del terreno pueden incluso menguar (lo que es una razón por la que Venecia, en Italia, o la Ciudad de México son ahora muy vulnerables a las inundaciones). Las extracciones fuertes pueden dar lugar a la infiltración de contaminantes de

Copyrighted material

fuentes como tanques sépticos, vertederos de desechos municipales y de residuos peligrosos. Cuando el hierro(II) soluble o el manganeso (II) están presentes en el agua subterránea, la exposición al aire en las paredes del pozo puede producir la formación de depósitos de los óxidos insolubles de Fe(III) y Mn(IV) por medio de procesos catalizados por bacterias:

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(aq) + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 8H^+ \quad (6.7.1)$$

$$2Mn^{2+}(aq) + O_2(aq) + (2x + 2)H_2O \rightarrow 2MnO_2.xH_2O(s) + 4H^+ \quad (6.7.2)$$

A partir de estas reacciones los depósitos de hierro(III) y manganeso(IV) recubren las superficies desde las cuales el agua fluye hacia el pozo, siendo relativamente impermeable al agua. Los depósitos llenan los espacios que el agua debe recorrer para entrar al pozo, impidiendo seriamente el flujo del agua hacia dentro del pozo desde el acuífero. Esto crea grandes problemas de fuentes de captación de agua a municipios que usan agua subterránea como suministro de este elemento. Como resultado de este problema, puede requerirse la limpieza química o mecánica, la perforación de nuevos pozos o la adquisición de nuevas fuentes de agua.

6.8 Aspectos ambientales de la geosfera

La mayor parte del resto de este capítulo trata específicamente de los aspectos ambientales de la geología y de las interacciones humanas con la geosfera. Se discute cómo los fenómenos geológicos naturales afectan el medio ambiente a través de sucesos como erupciones volcánicas, que pueden arrojar tanta materia en forma de partículas y gas ácido a la atmósfera que pueden tener un efecto temporal en el clima global o terremotos masivos que quiebran la topografía de la superficie y perturban el flujo y la distribución de las aguas subterráneas y superficiales. También se discuten las influencias humanas en la geosfera y la fuerte conexión entre la geosfera y la antroposfera.

Regresando varios miles de millones de años a su formación a partir de una "esfera" de partículas de polvo colectadas del universo y mantenidas juntas por fuerzas gravitacionales, la Tierra ha sido testigo de constantes cambios y rupturas ambientales. Durante sus más tempranos eones, la Tierra era un lugar muy inhóspito para los seres humanos y, de hecho, para cualquier forma de vida. El calor generado por la compresión gravitacional de la Tierra primitiva y por los elementos radiactivos en su interior causó la licuación de gran parte de la masa del planeta. El hierro, de densidad relativamente alta, se hundió hacia el núcleo, mientras que los minerales más ligeros, fundamentalmente silicatos, se solidificaron y flotaron en la superficie.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Aunque en la escala de tiempo de una vida humana la tierra cambia casi imperceptiblemente, el planeta está de hecho en un estado de conmoción y cambio constante.

Se sabe que los continentes se formaron, se separaron y se desplazaron y que las formaciones de rocas producidas en los océanos antiguos fueron impelidas hacia la tierra continental, de forma que existen masas enormes de roca volcánica donde la actividad volcánica es ahora desconocida. Hoy las agitadas entrañas de la Tierra liberan fuerzas enormes que empujan la roca fundida a la superficie y mueven los continentes continuamente, lo que se evidencia por la actividad volcánica y por los terremotos que son resultado del movimiento de grandes masas de tierra unas en relación con las otras. La superficie de la Tierra está cambiando constantemente ya que se levantan nuevas cordilleras y las viejas se desgastan.

Los seres humanos han aprendido a trabajar con, contra y alrededor de los fenómenos y procesos naturales de la Tierra para explotar sus recursos y hacer que esos procesos y fenómenos trabajen para el beneficio de humanidad. Los esfuerzos de los seres humanos han sido moderadamente exitosos mitigando algunos de los mayores peligros planteados por los fenómenos geosféricos naturales, aunque tales esfuerzos han tenido a menudo consecuencias perjudiciales imprevistas, a veces muchos años después de ser aplicados por primera vez. La supervivencia de la civilización moderna y, de hecho, de la humanidad, dependerá de cuán inteligentemente los seres humanos trabajen con la Tierra. Es por eso que es tan importante para los seres humanos tener un entendimiento fundamental del medio ambiente geosférico.

Una consideración importante en la interacción humana con la geosfera es la aplicación de la ingeniería a la geología. La ingeniería geológica tiene en cuenta las características geológicas del suelo y las rocas en el diseño de los edificios, represas, carreteras y otras estructuras de una manera compatible con los estratos geológicos en los que ellos descansan. La ingeniería geológica debe considerar un gran número de factores geológicos que incluyen el tipo, la resistencia y las características de fractura de las rocas, la tendencia a que ocurran deslizamientos de tierra, la susceptibilidad a asentamientos y la probabilidad de erosión. La ingeniería geológica es una disciplina importante en la planificación del uso del suelo.

Peligros naturales

La Tierra presenta una variedad de peligros naturales para las criaturas que moran en ella. Algunos de éstos son el resultado de procesos interiores que surgen del movimiento de masas de tierra unas en relación con las otras y del calor e intrusiones de roca fundida desde abajo de la superficie. De tales peligros, los más comunes son los terremotos y los volcanes. Mientras que los procesos interiores tienden a forzar la materia hacia arriba, a menudo

Copyrighted material

con efectos perjudiciales, los procesos en la superficie son generalmente el resultado de la tendencia de la materia a buscar niveles más bajos. Tales procesos incluyen la erosión, los deslizamientos de tierra, las avalanchas, las corrientes de lodo y los hundimientos.

Varios riesgos naturales son el resultado de la interacción y el conflicto entre la tierra sólida y el agua líquida o sólida. El más obvio de tales riesgos consiste quizás en las inundaciones, cuando cae demasiada agua en forma de precipitaciones y busca los niveles más bajos a través del flujo de las corrientes. El viento puede unirse con el agua para aumentar los efectos destructivos, como la erosión de las playas y la destrucción de las construcciones en el litoral que resulta del agua de mar conducida por el viento. El hielo puede tener también algunos efectos importantes en la tierra sólida. La evidencia de tales efectos en la Edad de Hielo incluye las morrenas glaciales macizas formadas por la deposición de material sólido de los glaciares fundiéndose y los perfiles del paisaje tallados por las capas de hielo en su avance.

Peligros antropogénicos

Con demasiada frecuencia, los intentos de controlar y reformar la geosfera a las demandas humanas han sido perjudiciales para la geosfera y peligrosos para la vida y el bienestar de los seres humanos. Tales intentos pueden exacerbar los fenómenos naturales dañinos. Un ejemplo primordial de esta interacción ocurre cuando se hacen esfuerzos para controlar el flujo de los ríos enderezándolos y construyendo diques en sus márgenes. Los resultados iniciales pueden ser ilusoriamente favorables, pues un arroyo o río modificado puede existir durante décadas, fluir tranquilamente y mantenerse dentro de los confines impuestos por los seres humanos. Pero eventualmente es probable que las fuerzas de la naturaleza se sobrepongan a los esfuerzos de los seres humanos para controlarlas, como ocurre cuando una inundación récord rompe los diques y destruye las estructuras construidas en las áreas propensas a inundaciones. Los deslizamientos de montículos de materiales terrosos amontonados a partir de los trabajos mineros pueden ser muy destructivos. La destrucción de los pantanos en un esfuerzo para proporcionar tierras de labranza adicionales puede tener algunos efectos perjudiciales en la fauna y en la salud global de los ecosistemas.

6.9 Terremotos

Los terremotos normalmente surgen de procesos de tectónica de placas. Se originan a lo largo de los límites de éstas y ocurren por el movimiento del terreno que resulta de la liberación de energía que acompaña un desprendimiento abrupto de formaciones de rocas sujetas a tensiones a lo largo de una

Copyrighted material

falla. Básicamente, dos enormes masas de roca tienden a moverse una en relación con la otra, si bien están trabadas juntas a lo largo de una línea de falla. Esto causa deformación de las formaciones rocosas, lo que se incrementa con el aumento de la tensión. Eventualmente, la fricción entre los dos cuerpos es insuficiente para mantenerlos inmovilizados en el lugar y ocurre el movimiento a lo largo de una falla nueva o ya existente. Liberadas de restricciones en su movimiento, las rocas experimentan un rebote elástico haciendo temblar la tierra (Keller, 1996).

La ubicación del movimiento inicial a lo largo de una falla que causa un terremoto se llama el **foco** del terremoto. El lugar de la superficie directamente encima del foco es el **epicentro**. La energía se transmite desde el foco por **ondas sísmicas**. Las ondas sísmicas que viajan a través del interior de la tierra se llaman **ondas corporales o de cuerpo** y las que atraviesan la superficie, **ondas de superficie**. Las ondas de cuerpo se clasifican además en **ondas P**, que son vibraciones de compresión resultado de la compresión y expansión alternas de material geosférico y **ondas S**, que consisten en ondas transversales, que se manifiestan por oscilaciones laterales de material. Los movimientos de estas ondas son detectados por un **sismógrafo**, a menudo a grandes distancias del epicentro. Los dos tipos de ondas se mueven a velocidades diferentes, las ondas P se mueven más rápidamente. Por los tiempos de llegada de los dos tipos de ondas a diferentes localizaciones sismográficas, es posible localizar el epicentro de un terremoto.

Las pérdidas de vidas y la destrucción de propiedades por los terremotos los hace ser uno los fenómenos naturales más dañinos. Los efectos destructivos de un terremoto se deben a la liberación de energía que se mueve desde el foco del temblor en forma de ondas sísmicas. Se han perdido literalmente millones de vidas en los terremotos del pasado y los daños de un terremoto en una área urbana desarrollada pueden llegar fácilmente a miles de millones de dólares. Ejemplos, son los terremotos masivos ocurridos en Egipto y Siria en 1201 D.C., que produjeron más de un millón de muertes, el de Tangshan, China, en 1976, que mató aproximadamente 650,000 personas y el terremoto de 1989 en Loma Prieta, California, que costó aproximadamente 7 mil millones de dólares. Los terremotos pueden causar efectos secundarios catastróficos, especialmente las grandes y destructivas ondas oceánicas, llamadas **tsunamis** o maremotos (se discuten más adelante).

Al terror de los terremotos se agrega su falta de "previsibilidad". Un terremoto puede golpear a cualquiera hora, durante la calma de las horas nocturnas o en el medio de las horas de tráfico congestionado. Aunque la predicción exacta de los terremotos es incierta hasta ahora para los investigadores, los lugares donde los terremotos pueden ocurrir más probablemente se conocen mucho mejor. Éstos se localizan en líneas que corresponden a los límites a lo largo de los cuales chocan las placas tectónicas y se mueven unas en relación con las otras, acumulando tensiones que se liberan de repente cuando ocurren los terremotos. Tales límites entre placas son lugares de preexistencia de fallas y rupturas. De vez en

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

cuando, sin embargo, un terremoto ocurre dentro de una placa, lo que lo hace más masivo y destructor porque, para que ocurra, debe romperse la gruesa litosfera.

La escala de los terremotos puede estimarse por el grado de movimiento que causan y por su carácter destructivo. El primero se denomina la **magnitud** de un terremoto y se expresa normalmente por la **escala de Richter**. La escala de Richter no tiene límite superior y cada incremento de una unidad en la escala refleja un aumento de diez veces en la magnitud. Varios cientos de miles de terremotos con magnitudes de dos a tres en esta escala, ocurren cada año; son detectados por los sismógrafos, pero no son percibidos por los seres humanos. Los terremotos menores van de cuatro a cinco en la escala de Richter, mientras que los terremotos que causan daños tienen una magnitud mayor a, aproximadamente, cinco. Los grandes terremotos, que ocurren alrededor de una o dos veces por año, registran más de ocho en la escala de Richter.

La **intensidad** de un terremoto es una estimación subjetiva de su efecto destructivo potencial. En la escala de intensidad de Mercalli, un terremoto de intensidad III se siente igual que el paso de vehículos pesados; uno con intensidad de VII hace difícil mantenerse en pie, daña al yeso que recubre las paredes y provoca la caída de los ladrillos sueltos, mientras que un temblor con una intensidad de XII causa destrucción casi total, lanza objetos hacia arriba y desplaza enormes masas de material terroso. La intensidad no se correlaciona exactamente con la magnitud.

La distancia del epicentro, la naturaleza de los estratos subyacentes y los tipos de estructuras afectados pueden todos dar por resultado variaciones en intensidad del mismo terremoto. En general, las estructuras construidas sobre lecho de roca sobrevivirán con mucho menos daño que aquéllas construidas sobre material pobremente consolidado. El desplazamiento del terreno a lo largo de una falla puede ser sustancial. Por ejemplo, durante el terremoto de San Francisco en 1906, el desplazamiento fue de hasta seis metros a lo largo de la falla de San Andrés. Tales desplazamientos pueden romper las tuberías y destruir las carreteras. Las ondas de superficie altamente destructivas pueden sacudir las estructuras vulnerables hasta separarlas.

El temblor y el movimiento de tierra son los medios más obvios por los que los terremotos causan daños. Además de hacer temblar el terreno, los terremotos pueden fracturarlo, hacer que se hunda o que se levante. La **licuefacción** es un fenómeno importante que ocurre durante los terremotos en terrenos pobremente consolidados y en los cuales el nivel freático es alto. La licuefacción es el resultado de la separación de las partículas del suelo acompañada por tal infiltración de agua que el terreno se comporta como un fluido.

Otro fenómeno devastador es el de los **tsunamis**, grandes olas oceánicas que son el resultado del movimiento del fondo del océano inducido por terremotos (Dudley y Lee, 1998). Los tsunamis, que barren el litoral a veloci-

Copyrighted material

dades de hasta 1000 km/h, han destruido muchas casas y han cobrado muchas vidas, a menudo a grandes distancias del epicentro del terremoto. Este efecto ocurre cuando un tsunami se acerca a tierra y forma enormes olas, algunas tan altas como de 10-15 metros, o aún más altas. El 1 de abril de 1946, un terremoto fuera de la costa de Alaska generó un tsunami que se estimó tenía más de 30 metros de altura y mató a 5 personas en un faro cercano. Aproximadamente 5 horas después un tsunami generado por el mismo terremoto alcanzó a Hilo, Hawai y mató a 159 personas con una ola que excedía los 15 metros de alto. El 27 de marzo de 1964, el terremoto de Alaska generó un tsunami de más de 10 metros de altura que golpeó un carguero anclado en Valdez, sacudiéndolo como una astilla. Milagrosamente, nadie en el carguero resultó muerto, pero 28 personas en el muelle murieron. En 2005, el tsunami provocado por un terremoto en Indonesia causó daños incalculables en varios países del Golfo Índico, tanto en vidas humanas como en daños materiales.

Se han hecho progresos significativos en el diseño de estructuras resistentes a los terremotos. Como evidencia de lo anterior, durante un terremoto en Niigata, Japón, en 1964, algunos edificios se inclinaron sobre sus lados debido a la licuefacción del suelo subyacente ¡Pero permanecieron estructuralmente intactos! Otras áreas de estudio que pueden hacer disminuir el impacto de los terremotos son la identificación de áreas susceptibles a los terremotos, desalentando el desarrollo en tales áreas y educando al público sobre los peligros del terremoto. La predicción exacta sería una tremenda ayuda en la disminución de los efectos de terremotos, pero hasta ahora esto no ha tenido, en general, éxito. El mayor reto es la posibilidad de prevenir los grandes terremotos. Una posibilidad poco probable sería detonar explosivos nucleares en lugares profundos, a lo largo de una línea de falla para liberar la tensión antes de que se acumule hasta un nivel excesivo. Se ha considerado también la inyección de un fluido para facilitar el deslizamiento a lo largo de una falla.

6.10 Volcanes

Además de los terremotos, el otro proceso principal subterráneo que tiene el potencial para afectar el ambiente masivamente consiste en emisiones de roca fundida (lava), gases, vapores, cenizas y partículas debido a la presencia de magma cerca de la superficie de la tierra. Este fenómeno se denomina **volcán** (Figura 6.6). Los volcanes pueden ser muy destructivos y perjudiciales al medio ambiente (de Boer y Sanders, 2001).

Los volcanes adquieren una variedad de formas que está más allá del alcance de este capítulo cubrir en detalle. Básicamente, se forman cuando el magma sube a la superficie, lo cual ocurre frecuentemente en zonas de subducción que se crean donde una placa es empujada por debajo de otra (ver

Copyrighted material

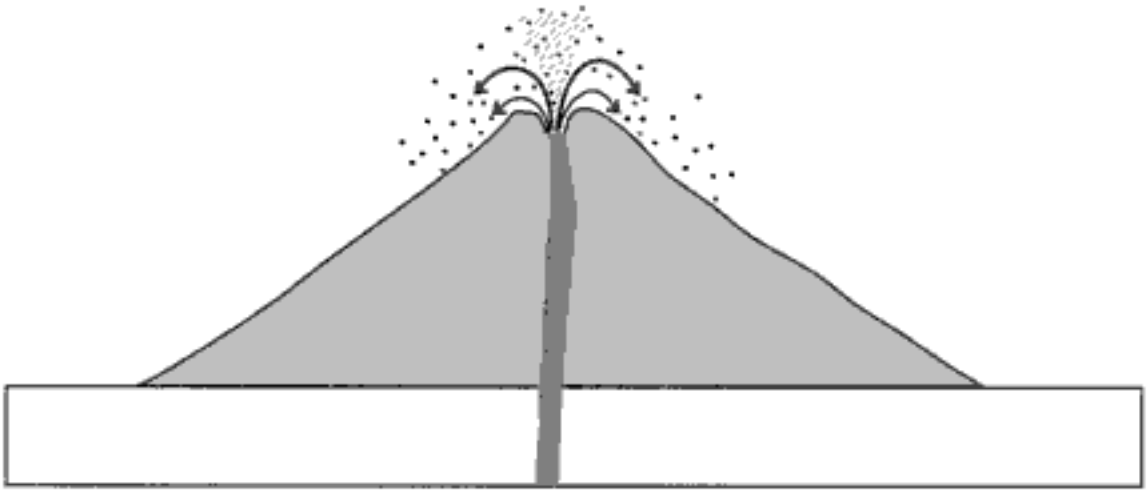


Figura 6.6 Los volcanes se presentan en muchas apariencias y formas. Un volcán clásicamente formado es un cono de escoria formado por la eyección de roca y lava, llamados materiales piroclásticos, que se emiten desde el volcán para formar un cono relativamente uniforme

la Figura 6.2). El movimiento descendente del material sólido litosférico lo somete a altas temperaturas y presiones que causan que las rocas que contiene se fundan y suban a la superficie en forma de magma. El magma fundido o **lava** que brota de un volcán a temperaturas comúnmente mayores de 500°C y a menudo tan altas que alcanzan los 1,400°C, es una de las manifestaciones más comunes de la actividad volcánica. Algunos de los efectos más dañinos para la salud y el medio ambiente de las erupciones volcánicas están causados por los gases y materia en forma de partículas arrojados a la atmósfera.

El 18 de mayo de 1980, el Mount St. Helens (monte Santa Elena), un volcán en el Estado de Washington hizo erupción, expulsando aproximadamente 1 kilómetro cúbico de material. Esta explosión masiva extendió ceniza por encima de la mitad de los Estados Unidos de América causando aproximadamente mil millones de dólares en daños y matando a 62 personas, muchas de las cuales nunca fueron encontradas. Se han registrado muchos desastres volcánicos a lo largo de la historia. Quizás el mejor conocido de éstos es la erupción del Monte Vesubio en el año 79 D.C., que sepultó la ciudad romana de Pompeya con ceniza volcánica.

Los flujos de lava destruyen todo a su paso, causan incendios en edificios y bosques y los entierran bajo rocas que se enfrían y se vuelven sólidas. A menudo más peligrosos que un flujo de lava son los materiales piroclásticos producidos por los volcanes y que consisten en fragmentos de roca y lava. Algunas de estas partículas son grandes y potencialmente muy dañinas, pero tienden a caer muy cerca del respiradero. Las cenizas y el polvo pueden ser transportados por grandes distancias y, en casos extremos, como fue el caso en la antigua Pompeya, puede sepultar grandes áreas a cierta profundidad con efectos devastadores. La explosión del volcán Tambora en Indonesia, en

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

1815, expulsó cerca de 30 kilómetros cúbicos de materia sólida. La eyección de tanto sólido a la atmósfera tuvo un efecto tan devastador en el clima global que el año siguiente fue conocido como "el año sin verano", causando penalidades y hambre extendidas debido a los escasos rendimientos globales de las cosechas.

Un tipo especial de material piroclástico particularmente peligroso se conoce como **nuée ardente**. Este término, del francés "nube ardiente", se refiere a una mezcla densa de gases tóxicos calientes y partículas finas de ceniza que alcanza temperaturas de 1000°C y puede fluir cuesta abajo de un volcán a velocidades hasta de 100 km/h. En 1902, se produjo una **nuée ardente** por la erupción del Mont Pelée (monte Pelado) en Martinica en el Caribe. De 40,000 personas en el pueblo de St. Pierre, el único sobreviviente fue un prisionero aterrorizado, escudado del intenso calor por el calabozo en que había sido encarcelado.

Uno de los fenómenos volcánicos más espectaculares y potencialmente dañinos es una **erupción freática**, que ocurre cuando el agua que se infiltra es supercalentada por el magma caliente y causa que un volcán literalmente explote. Esto ocurrió en 1883 cuando el deshabitado Krakatoa en Indonesia explotó con una liberación de energía del orden de 100 megatones de TNT. El polvo fue arrojado 80 kilómetros en la estratosfera y se notó un refrescamiento climático perceptible a lo largo de los 10 años siguientes. Como en el caso de los terremotos, las erupciones volcánicas pueden causar tsunamis devastadores. El Krakatoa produjo un tsunami de 40 metros de altura que mató de 30 a 40 mil personas en las islas circundantes.

6.11 Movimiento superficial de la tierra

Los perfiles geológicos de la superficie se forman por el movimiento ascendente de materiales de la corteza terrestre. Con la exposición al agua y al oxígeno, los ciclos de congelación y deshielo, los organismos y otras influencias en la superficie, los perfiles de la superficie están sujetos a dos procesos que determinan en gran medida el paisaje —el intemperismo y la erosión. Como se señaló antes en este capítulo, el intemperismo consiste en la ruptura física y química de la roca, mientras que la erosión es la eliminación y movimiento de productos del intemperismo por la acción del viento, el agua líquida y el hielo. El intemperismo y la erosión actúan juntos en la ruptura de las rocas y el movimiento de los productos. Los productos del intemperismo eliminados por la erosión se depositan eventualmente como sedimentos y pueden sufrir diagénesis y litificación para formar rocas sedimentarias.

La subsidencia ocurre cuando el nivel de la superficie de la tierra se hunde en un área significativa. La evidencia más espectacular de subsidencia se manifiesta como grandes agujeros que pueden formarse mas bien de repente, tragando a veces árboles, automóviles e incluso edificios enteros en

Copyrighted material

el proceso. En conjunto, se causa mucho más daño por la subsidencia gradual y menos extrema que puede dañar las estructuras mientras va ocurriendo o producir la inundación de áreas cerca del nivel del agua. Este hundimiento es causado frecuentemente por la extracción de agua o petróleo del subsuelo. Nuevamente, la Ciudad de México es un triste ejemplo de este ecocidio.

Los **movimientos de masas** son el resultado de la gravedad actuando sobre las rocas y el suelo en la superficie de la tierra. Esto produce una tensión cizallante en los materiales térreos localizados en pendientes que pueden exceder la resistencia al cizallamiento del material y producir deslizamientos y fenómenos relacionados que involucran el movimiento descendente de materiales geológicos. Dichos fenómenos se ven afectados por varios factores, que incluyen la naturaleza de los materiales y, por consiguiente, su resistencia, la pendiente de la cuesta y el grado de saturación con agua. Normalmente, un evento específico comienza el movimiento de masa. Esto puede ocurrir cuando la excavación hecha por los seres seres humanos produce pendientes, por la acción de lluvias torrenciales o por los terremotos.

Uno de los procesos más comunes en la superficie que puede afectar adversamente a los seres seres humanos consiste en los **deslizamientos de tierra** que ocurren cuando el suelo u otros materiales sin consolidar se deslizan cuesta abajo (Goodwin, 1997). Los fenómenos relacionados incluyen la caída de rocas, corrientes de lodo y avalanchas de nieve. Como se muestra en la Figura 6.7, un deslizamiento consiste típicamente en un desprendi-

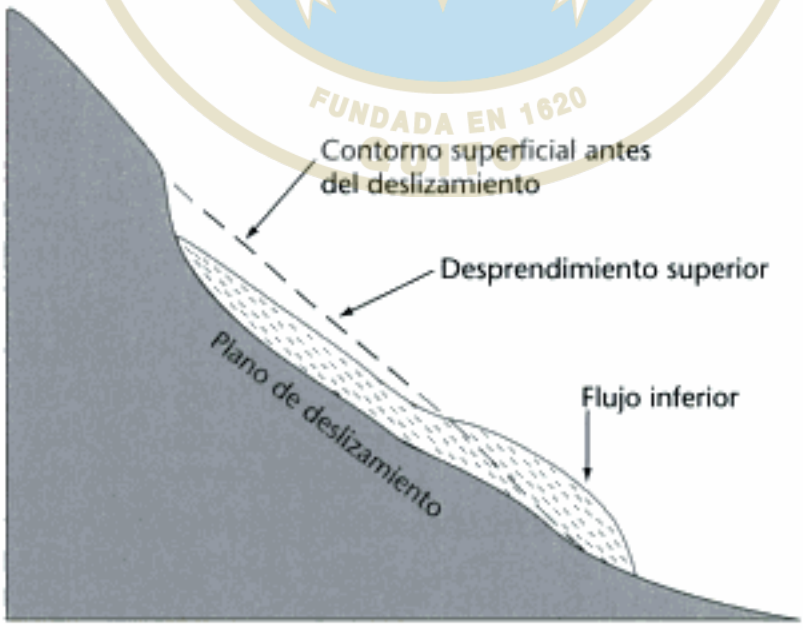


Figura 6.7 Un deslizamiento ocurre cuando la tierra se mueve a lo largo de un plano de deslizamiento. Típicamente, un deslizamiento de tierra consiste en un desprendimiento superior y un flujo más bajo. El último sirve para estabilizar el deslizamiento y cuando es perturbado, como cuando se hacen cortes a través de él para construir un camino, la tierra puede deslizarse más lejos

Copyrighted material

miento superior que está impedido de deslizarse más, debido a una masa de material acumulada en un flujo menor situado abajo. La Figura 6.7 ilustra lo que normalmente pasa en un deslizamiento de tierra, cuando una masa de tierra se mueve a lo largo de un plano de deslizamiento bajo la influencia de la gravedad. La estabilidad del material terroso en una ladera depende del balance entre la masa del material de la ladera y la fuerza de la resistencia al esfuerzo cortante del material de la ladera. Hay una tendencia a que la tierra se mueva a lo largo de los planos de deslizamiento. Además del material terroso en sí mismo, el agua, la vegetación y las estructuras construidas por los seres seres humanos pueden incrementar la fuerza motriz que lleva a un deslizamiento. La resistencia al esfuerzo cortante es, por supuesto, una función del material geológico a lo largo del plano de deslizamiento y también puede afectarse por otros factores, como la presencia de varios niveles de agua y el grado y los tipos de vegetación que crecen en la superficie.

La tendencia a la formación de los deslizamientos se ve afectada por varios factores externos. El clima es importante porque influye en la acumulación de agua que a menudo precede a un deslizamiento, así como la presencia de plantas que también pueden influir en la estabilidad del suelo. Aunque pueda parecer que las raíces de las plantas deben estabilizar el suelo, la capacidad de algunas de ellas para agregar una masa significativa a la ladera por la acumulación de agua y para desestabilizar el suelo, incrementando la infiltración de agua puede tener un efecto opuesto. La perturbación de la tierra por caminos u otras construcciones puede causar deslizamientos. La tierra puede aflojarse por los terremotos, causando los deslizamientos.

La pérdida de vidas y propiedades por causa de los deslizamientos de tierra puede ser sustancial. En 1970 una devastadora avalancha de suelo, barro y rocas iniciada por un terremoto se deslizó desde el monte Huascaran en Perú y mató a unas 20,000 personas. Algunas veces los efectos son indirectos; en 1963, un total de 2600 personas perecieron cerca de la Presa Vaiont, en Italia, cuando un súbito deslizamiento llenó el depósito detrás de la presa con material terroso. Aunque la presa resistió, el agua desplazada de su lugar se derramó por encima de sus apoyos, formando una ola de 90 metros de altura, destruyendo las estructuras y vidas en su camino.

Aunque a menudo ignorada por los urbanizadores, la tendencia a los deslizamientos es predecible y puede usarse para determinar las áreas en que no deben construirse casas y otras estructuras. Los mapas de estabilidad de laderas basados en el grado de pendiente, la naturaleza de los estratos geológicos subyacentes, las condiciones climáticas y otros factores pueden usarse para valorar el riesgo de deslizamientos. La evidencia de la tendencia de un terreno a deslizarse, puede observarse a partir de los efectos en las estructuras existentes, como paredes que han perdido su alineación, grietas en los cimientos, postes que se inclinan. La posibilidad de deslizamientos puede minimizarse moviendo material de la parte superior a la parte inferior de una cuesta, evitando la carga sobre la misma y evitando medidas que puedan cambiar el grado y las vías de infiltración del agua en los materiales de la

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

pendiente. En los casos donde el riesgo no es demasiado severo pueden construirse muros de contención que reducen los efectos de los deslizamientos de tierra.

Pueden tomarse varias medidas para prevenir los deslizamientos. Las simples observaciones visuales de cambios en la superficie pueden ser indicativas de un deslizamiento de tierra inminente.

Medidas más sofisticadas incluyen a medidores de inclinación y aparatos que detectan las vibraciones que acompañan a los movimientos de los materiales terrosos.

Además de los deslizamientos, hay otros tipos de movimientos de masa que tienen el potencial para ser dañinos. Los corrimientos de rocas ocurren cuando éstas caen por pendientes tan pronunciadas que, al menos, en una parte del tiempo, el material que cae no está en contacto con el terreno, acumulándose en el fondo de la caída como un talud detrítico.

Un evento mucho menos espectacular es el deslizamiento en el cual el movimiento es lento y gradual. La acción de las heladas (levantamiento por heladas) es una forma común de deslizamiento. Aunque normalmente no es una amenaza para la vida, en un período de tiempo dado puede arruinar los cimientos y desalinear las carreteras y líneas férreas, dando lugar con frecuencia a daños importantes en las propiedades.

En los terrenos helados permanentemente en climas árticos como Alaska y Siberia se presentan problemas especiales. En dichas áreas el terreno puede permanecer helado permanentemente, deshelándose sólo hasta poca profundidad durante el verano. Esta condición del terreno es llamada **permafrost**.

El permafrost plantea problemas particulares para la construcción, especialmente donde la presencia de una estructura pueda resultar en un deshielo tal que la estructura descanse en una charca de escombros saturada de agua encima de una superficie resbaladiza de agua y suelo congelados. La construcción y el mantenimiento de carreteras, vías férreas y oleoductos, como el oleoducto Trans-Alaska, en Alaska, pueden volverse muy difíciles en presencia de permafrost.

Algunos tipos de suelos, particularmente las llamadas arcillas expansivas, se expanden y encogen marcadamente según se saturan con agua y se secan, respectivamente. Aunque en esencia nunca son amenazas para la vida, el movimiento de estructuras y los daños causados a éstas por arcillas expansivas pueden ser muy altos. Aparte de los daños donde ocurren inundaciones y terremotos catastróficos ¡El coste o costo monetario causado por la acción de los suelos expansivos excede al de los terremotos, deslizamientos, inundaciones y erosión costera combinados!

Los **sumideros** son un tipo de movimiento de tierra que resulta cuando la superficie de la tierra cae en una cavidad del subsuelo. Raramente dañan a las personas, pero pueden causar daños espectaculares a las propiedades. Las cavidades que producen los sumideros pueden formarse por la acción del agua que contiene dióxido de carbono disuelto sobre la caliza (ver el Capítulo 2); pérdida de agua subterránea durante una sequía o por bombeo

Copyrighted material

intenso, removiendo así el soporte que mantenía previamente al suelo y a las rocas sin colapsar; flujo de agua subterránea intenso y otros factores que remueven el material sólido de los estratos del subsuelo.

6.12 Fenómenos asociados a corrientes, arroyos y ríos

Un **arroyo o río o corriente** consiste en agua que fluye a través de un cauce. El área de terreno de la cual se extrae el agua que fluye en un arroyo es la **cuenca de drenaje**. El tamaño de un arroyo se define por su **caudal**, que es el volumen de agua que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo. El caudal y el **gradiente**, grado de inclinación de la pendiente de un arroyo, determinan la **velocidad** de la corriente.

Los procesos internos elevan masas de tierra y cadenas de montañas, que a su vez son conformadas por la acción de los arroyos. Los arroyos o ríos o corrientes cortan las cadenas montañosas, crean valles, forman planicies y producen grandes depósitos de sedimento, desempeñando así un papel importante en dar forma al medio ambiente geosférico. Los arroyos o ríos desarrollan espontáneamente codos y curvas, cortando las partes exteriores de las márgenes del arroyo y depositando materiales en las partes internas. Estos perfiles curvos de los arroyos o ríos se conocen como meandros. Si no se le interrumpe, un arroyo o río forma **meandros** a través de un valle según un modelo que cambia constantemente. El corte de material por el arroyo y la deposición de sedimentos forman, eventualmente, un área generalmente llana. Durante los tiempos de crecida del arroyo, éste deja sus márgenes, inundando partes o todo el valle y crea así una **llanura de inundación**.

Una **inundación** ocurre cuando un arroyo o corriente de agua desarrolla una crecida tal que abandona sus márgenes y se derrama hacia la llanura de inundación. Se puede argumentar que las inundaciones son los fenómenos más comunes y perjudiciales de la superficie en la geosfera. Aunque son eventos naturales y en muchos aspectos beneficiosos, las inundaciones causan daños a las estructuras localizadas en su trayecto y la severidad de sus efectos viene incrementada en gran medida por las actividades humanas. China es un ejemplo con sus enormes ríos y las catástrofes que causan.

Varios factores determinan la ocurrencia y severidad de las inundaciones. Uno de éstos es la tendencia de áreas geográficas en particular a recibir grandes cantidades de lluvia en periodos cortos de tiempo. Una de dichas áreas se localiza en el medio de los Estados Unidos de América donde el aire caliente, cargado de humedad, del Golfo de México es llevado hacia el norte durante los meses de primavera para chocar con el aire frío de aquellas latitudes; el enfriamiento resultante del aire húmedo puede ocasionar lluvias torrenciales, lo que tiene por resultado severas inundaciones. Además de la estación y la geografía, las condiciones geológicas tienen un fuerte efecto en el poten-

Copyrighted material

cial de inundaciones. La lluvia que cae en una superficie empinada tiende a escurrirse rápidamente, creando inundaciones. Una cuenca colectora puede contener cantidades relativamente masivas de lluvia si consiste en materiales porosos, permeables, que permiten una velocidad sustancial de infiltración, suponiendo que no está ya saturada. Las plantas en una cuenca tienden a hacer lento el escurrimiento y a aflojar el suelo, posibilitando una infiltración adicional. A través del proceso de transpiración, por el cual las plantas llevan el agua del suelo, a través de las raíces y tallos a las hojas, las plantas liberan agua en forma de vapor de las hojas a la atmósfera rápidamente, permitiendo que el suelo absorba más humedad.

Se usan varios términos para describir las inundaciones. Cuando el estadio de un arroyo o río, es decir, la elevación de la superficie del agua, excede el nivel de las márgenes, se dice que el arroyo está en el estadio de inundación. El estadio más alto alcanzado define la **cresta** de la inundación. Las **inundaciones río arriba** ocurren cerca de la afluencia de la cuenca de drenaje, normalmente como resultado de lluvias intensas. Mientras que las inundaciones río arriba afectan normalmente arroyos y cuencas más pequeñas, las **inundaciones río abajo** ocurren en los ríos mayores que drenan grandes áreas. La fusión de la nieve de primavera y las lluvias primaverales fuertes y prolongadas, que a menudo ocurren juntas, causan las inundaciones aguas abajo.

Las inundaciones se hacen más intensas por fracciones más altas y mayores velocidades de escorrentía, que pueden ambos agravarse por las actividades humanas. Esto puede entenderse comparando una cuenca de drenaje con vegetación con una que haya sido mayormente desprovista de vegetación y pavimentada. En el primer caso, la vegetación retiene la lluvia, como cuando se tiene una cubierta de yerba. Así el agua de inundación potencial se retarda, el lapso de tiempo en que ésta entra en un arroyo se extiende y se infiltra en la tierra una mayor proporción del agua. En el segundo caso, se infiltra menos lluvia, el escurrimiento tiende a alcanzar el arroyo o río rápidamente y a ser descargado en un periodo de tiempo más corto, llevando así a una inundación más severa. Estos factores se ilustran en la Figura 6.8.

La respuesta convencional a la amenaza de inundaciones es controlar un río, particularmente por la construcción de riveras elevadas llamadas diques. Además de levantar las riveras para contener un arroyo, el cauce puede enderezarse y ahondarse para aumentar el volumen y la velocidad del flujo de agua, un proceso llamado **canalización**. Estas medidas, aunque eficaces para las inundaciones comunes, pueden exacerbar las inundaciones extremas, confinando y aumentando el flujo de agua río arriba de tal manera que se sobrepasa la capacidad de manejar el agua río abajo. Otra solución es construir presas para crear embalses para el control de inundaciones aguas arriba. Normalmente tales embalses son instalaciones multipropósitos diseñadas para el suministro de agua, la recreación y para controlar el flujo del río para la navegación, además del control de inundaciones. Los embalses construi-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

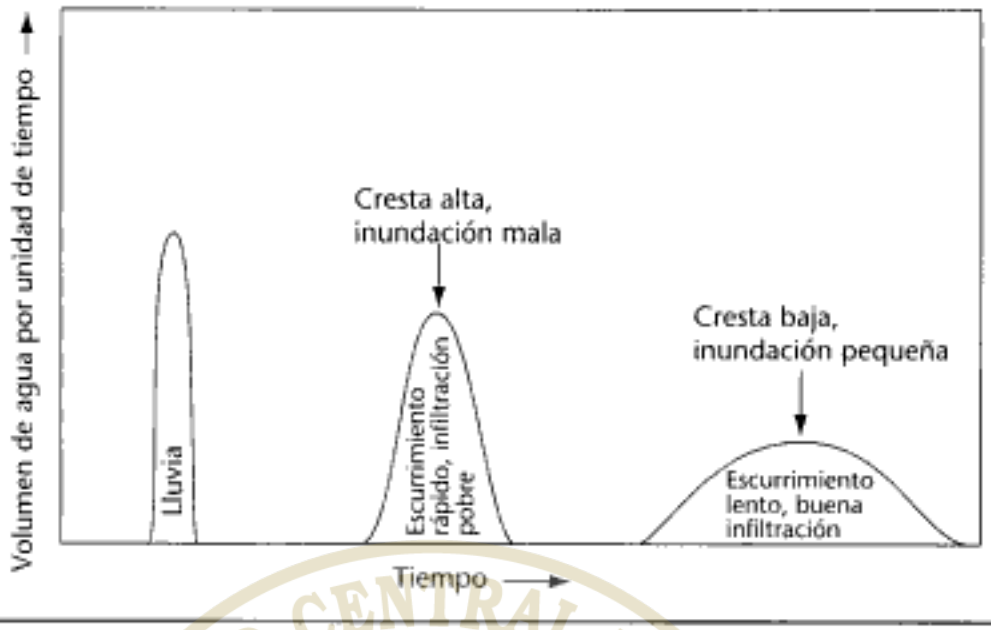


Figura 6.8 Influencia del escurrimiento en las inundaciones

dos para control de inundaciones en las décadas recientes han sido razonablemente exitosos. Hay, sin embargo, conflictos en los fines para sus usos. Idealmente, un embalse para el control de inundaciones debe permanecer mayormente vacío hasta que se necesite para contener un gran volumen de agua de inundación, un enfoque que es obviamente inconsistente con otros usos. Otra preocupación es la de exceder la capacidad del embalse o el fallo de la represa, el último caso puede llevar a inundaciones catastróficas.

6.13 Fenómenos en la interfase tierra/océano

La interfase costera entre las masas de tierra y el océano es una área importante de actividad ambiental. La tierra a lo largo de este límite está bajo el ataque constante de las olas y corrientes del océano, por lo que la mayoría de las áreas costeras está siempre cambiando. La estructura más común de la costa se muestra en sección en la Figura 6.9. La playa, que consiste de sedimentos, como arena formada por la acción de las olas en la roca costera, es una área inclinada que es inundada periódicamente por las **olas del océano**.

La **berma** es un área relativamente nivelada, que se extiende desde aproximadamente la marca de la marea alta hasta las dunas que delinean el borde de la playa hacia la tierra y que usualmente no es bañada por las aguas del océano. El nivel del agua a que está sujeta la playa varía con las mareas. Debido a la acción del viento la superficie del agua está en un movimiento constante en forma de ondulaciones llamadas **olas oceánicas**. Cuando estas olas alcanzan las aguas someras a lo largo de la playa, "tocan fondo" y se transforman en **olas rompedoras**, caracterizadas por las cimas encrespadas.

Copyrighted material

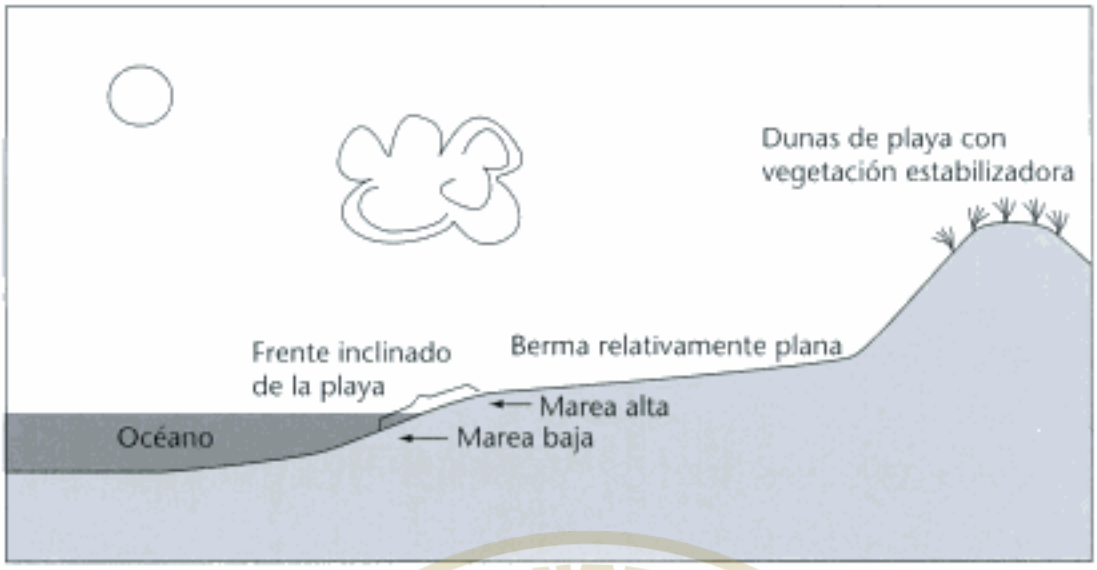


Figura 6.9 Sección transversal de la interfase océano/tierra a lo largo de una playa

Estas olas rompedoras que se estrellan en una playa le dan mucho de su encanto, pero también pueden ser sumamente destructivas.

Los litorales exhiben una variedad de perfiles. Valles empinados tallados por la actividad glacial y luego llenados por el agua de mar que se eleva, constituyen los **fiordos** a lo largo de la costa de Noruega. Los valles que anteriormente estaban en tierra y ahora están llenos de agua de mar constituyen los **valles anegados**. Los **estuarios** se establecen donde el agua salada de la marea se mezcla con el agua dulce que fluye.

La erosión es un perfil constante de un litoral. La arena no compacta de la playa puede ser desplazada fácilmente —a veces espectacularmente, a través de grandes distancias en cortos periodos de tiempo— por la acción de las olas. Arena, gránulos y roca en forma de guijarros redondeados chocan constantemente contra la costa por la acción de las olas, ejerciendo una acción abrasiva constante llamada **molienda**. Esta acción aumenta por los efectos de intemperismo químico del agua de mar en que el contenido de sal puede desempeñar un papel importante.

Algunas de las alteraciones más llamativas a los litorales ocurren durante las tormentas, como huracanes y tifones. La presión baja que acompaña las tormentas severas tiende a succionar el agua del océano hacia arriba. Este efecto, usualmente combinado con vientos fuertes que soplan en la costa y coincidiendo con la pleamar, pueden causar que el agua del océano sobrepase la berma en una playa y ataque las dunas o arrecifes tierra adentro. Semejante **ola de tormenta** puede eliminar grandes cantidades de playa, dañar las áreas de dunas y puede arrasar estructuras construidas imprudentemente muy cerca de la orilla. Una ola de tormenta asociada con un huracán arrasó la mayoría de las estructuras en Galveston, Texas, en 1900 y se cobró 6000 vidas. Una preocupación importante con respecto a las tormentas cos-

Copyrighted material

teras es la pérdida de playas, que son muy apreciadas por su valor recreativo (Douglas, 2002).

Una parte especialmente vulnerable de la costa consiste en islas de barrera, que son franjas largas y bajas de tierra aproximadamente paralelas a la costa a cierta distancia del litoral. Las olas de tormenta pueden arrasar completamente las islas de barrera, destruyéndolas parcialmente y desplazándolas. Muchas viviendas construidas imprudentemente en las islas de barrera, como los bancos exteriores de Carolina del Norte han sido destruidas por olas de tormenta durante los huracanes.

Amenaza de los niveles crecientes del mar

Gran número de personas viven a un nivel cercano o, en algunos casos, inferior al nivel del mar. Como resultado de esto, cualquier aumento significativo en el nivel del mar, temporal o permanente, plantea riesgos importantes a vidas y propiedades. Un evento de este tipo ocurrió el 1 de febrero de 1953, cuando altas mareas y vientos fuertes se combinaron para romper el sistema de diques que protege gran parte de Holanda del agua del mar. Aproximadamente, un sexta parte del país se inundó, el agua llegó hasta 64 kilómetros tierra adentro, matando aproximadamente 2000 personas y dejando aproximadamente 100,000 sin casa.

Aunque casos aislados de inundaciones por el agua de mar, causadas por combinaciones de fenómenos climáticos y mareas continuarán ocurriendo, una amenaza mucho más duradera se plantea por los aumentos a largo plazo en el nivel del mar. Éstos podrían ser el resultado del calentamiento global debido a las emisiones de gases invernadero que se discuten más adelante. Varios factores podrían elevar los niveles del océano hasta alturas destructivas, también como resultado del calentamiento por efecto invernadero. La simple expansión del agua oceánica calentada podría elevar los niveles del mar en aproximadamente 1/3 m durante el próximo siglo. La fusión de glaciares, como los de los Alpes, probablemente ha elevado el nivel del océano aproximadamente en 5 centímetros durante el último siglo y el proceso continúa. La mayor preocupación, sin embargo, es que el calentamiento global podría causar que la gran capa de hielo del Antártico Occidental se funda, lo que elevaría el nivel del mar unos 6 metros. En febrero y marzo de 2002, una masa de hielo más grande que el estado de Rhode Island se desprendió de la Península Antártica, generando temores acerca de que la capa de hielo Antártica pueda estarse fundiendo con relativa rapidez.

La medición del nivel del mar es una tarea difícil porque los niveles de la superficie de la tierra van cambiando. La tierra cubierta más recientemente con los glaciares de la Edad de Hielo, en áreas como Escandinavia todavía está "saltando atrás" de la inmensa masa de los glaciares, por lo que los niveles del mar medidos por aparatos fijados en el terreno parecen estar realmente cayendo varios milímetros por año en dichas localidades. Una

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

situación opuesta existe en la costa oriental de América del Norte, donde la tierra fue empujada hacia fuera y levantada alrededor del borde de la enorme capa de hielo que cubrió Canadá y el norte de los Estados Unidos hace aproximadamente 20,000 años y que ahora se está reasentando. Factores como estos ilustran las ventajas de la tecnología de satélites, notablemente exacta, que se usa ahora para medir los niveles del mar.

6.14 Fenómenos en la interfase tierra/atmósfera

La interfase entre la atmósfera y la tierra es un límite de intensa actividad ambiental. Los efectos combinados del aire y el agua tienden a causar cambios significativos en los materiales de la tierra en esta interfase. La capa superior de la tierra expuesta es especialmente susceptible al intemperismo físico y químico. Aquí, el aire oxidante cargado de oxígeno hace contacto con la roca, formada originalmente bajo condiciones reductoras, haciendo que ocurran reacciones de oxidación. El ácido presente de forma natural en el agua de lluvia como CO_2 disuelto o presente como ácido sulfúrico, sulfuroso, nítrico o clorhídrico contaminantes, puede disolver porciones de algunos tipos de rocas. Los organismos como los líquenes, que consisten en hongos y algas que crecen simbióticamente en las superficies de las rocas, aspirando dióxido de carbono, oxígeno o nitrógeno del aire, pueden crecer en las superficies de las rocas, en el límite de la atmósfera y la geosfera, dando lugar a un intemperismo adicional (Chen et al., 2000).

Uno de los agentes más significativos que afecta a los sólidos expuestos de la geosfera en el límite atmósfera/geosfera es el viento (Seppala, 2004). Éste consiste en aire que se mueve principalmente de forma horizontal erosionando los sólidos y actuando como agente para depositar sólidos en las superficies de la geosfera. La influencia del viento es especialmente pronunciada en áreas secas. Un factor principal en la erosión del viento es la **abrasión**, en que las partículas sólidas de arena y roca arrastradas por el viento tienden a desgastar las rocas y suelos expuestos. La arena y el suelo sueltos, sin consolidar, pueden ser eliminados en grandes volúmenes por el viento, un proceso llamado **deflacción**.

La potencialidad del viento para mover la materia se ilustra por la formación de grandes depósitos de **loess**, que consiste en suelo finamente dividido transportado por el viento. Las partículas de loess son típicamente de varias decenas de micrómetros de tamaño, suficientemente pequeñas para ser llevadas a grandes distancias por el viento. Los depósitos de loess que se originaron con materia compuesta por roca molida hasta una harina fina por los glaciares de la Edad de Hielo son especialmente comunes. Este material se depositó primero en los valles de los ríos por las aguas de inundación resultantes de los glaciares en deshielo, y luego (después de secarse) fue desplazado a cierta distancia de los ríos por vientos fuertes.

Copyrighted material

Unos de los perfiles más comunes de la geosfera creados por el viento son las **dunas**, que consisten en un montón de escombros, normalmente arena, dejados caer cuando el viento reduce la velocidad. Cuando una duna empieza a formarse, forma una obstrucción que retarda aún más el viento, de manera que caen más sedimentos. El resultado es que en presencia de viento cargado de sedimentos, pueden formarse rápidamente dunas de varios metros de alto o incluso mayores. Al formarse una duna, las partículas más pesadas, más gruesas se asientan primero de forma que la materia en las dunas se ordena según el tamaño, tal como los sedimentos depositados por arroyos que fluyen. En las áreas en que los vientos son prevalentemente en una dirección, como es el caso habitualmente, las dunas muestran una forma típica, como se ilustra en la Figura 6.10. El lado de pendiente más pronunciada, llamado **cara de deslizamiento**, está a sotavento.

Algunos de los efectos ambientales de las dunas resultan de su tendencia a migrar con los vientos predominantes. La migración de una duna ocurre cuando el viento sopla la materia por la cara de pendiente suave y ésta cae por la cara de deslizamiento. Las dunas migratorias de arena han inundado bosques, las dunas del polvo en las áreas agrícolas afectadas por las sequías han llenado las cunetas de los caminos, aumentando severamente los costos de mantenimiento.



Figura 6.10 Forma y migración de una duna, determinados por la dirección prevaleciente del viento

6.15 Efectos del hielo

El poder del hielo para alterar la geosfera se demuestra ampliamente por los restos de la pasada actividad glacial en la Edad de Hielo. Las grandes áreas de la superficie de la tierra que una vez estuvieron cubiertas con capas de hielo

Copyrighted material

glacial de 1 o 2 kilómetros de espesor, evidencian cómo los hielos tallaron la superficie, dejaron montones macizos de roca y gravilla y ricos depósitos de agua dulce. El peso enorme de los glaciares comprimió la superficie de tierra y, en algunos lugares, se está encogiendo aún, unos 10,000 años después de que los glaciares se retiraron. Hoy la influencia del hielo en la superficie de la Tierra es mínima y hay preocupación sustancial de que la fusión de los glaciares por el calentamiento provocado por el efecto invernadero eleve los niveles del mar a tal altura que las áreas costeras se inunden.

Los glaciares se forman a latitudes y altitudes suficientemente elevadas donde la nieve no llega a fundirse completamente en verano. Esto ocurre cuando la nieve se compacta durante miles y miles de años, de manera que el agua congelada se convierte en cristales de hielo verdadero. Masas enormes de hielo con áreas de varios miles de kilómetros cuadrados o más, a menudo de alrededor de 1 kilómetro de espesor, se encuentran en las regiones polares y se llaman **glaciares continentales**. Groenlandia y el Antártico están cubiertos por glaciares continentales. Los glaciares **alpinos** ocupan los valles montañosos.

Los glaciares en una ladera fluyen como consecuencia de su masa. Esta velocidad de flujo es normalmente de sólo unos metros por año, pero puede alcanzar varios kilómetros por año. Si un glaciar fluye al mar, pueden desprenderse masas de hielo en forma de **icebergs** (montañas de hielo). A este proceso se le conoce en inglés como "calving" porque "nacen" o se desprenden montañas de los icebergs como ovejas o cabras de sus madres. El hielo puede también perderse por fusión a lo largo de los bordes. Los procesos, por los cuales se pierde hielo se denominan **ablación**.

El hielo glacial afecta la superficie de la geosfera tanto por erosión como por deposición. Es fácil imaginar que una masa fluida de hielo glacial es muy eficaz raspando la superficie encima de la que fluye, un proceso llamado **abrasión**. La presencia en los glaciares de las rocas congeladas, que pueden actuar como herramientas para tallar la superficie de la roca y el suelo subyacentes, se añade al efecto erosivo. Mientras que la abrasión tiende a desgastar las superficies de la roca produciendo un polvo fino, pueden desprenderse pedazos más grandes de roca de la superficie encima de la cual fluye el glaciar y ser llevados junto con el hielo glacial.

Cuando el hielo glacial se funde, la roca que se ha ido incorporando es dejada atrás; este material es llamado **till**, palabra en inglés para la mezcla no estratificada de arcilla, arena, grava y rocas entremezcladas, producto de los arrastres de glaciares, mientras que si ha sido llevado a cierta distancia por el agua que escapa del glaciar en fusión, entonces se llama **deyección**. Los montones de roca dejados por los glaciares que se funden producen estructuras únicas llamadas **morrenas**.

Aunque los efectos de los glaciares que se han descrito son las manifestaciones más espectaculares de la acción del hielo en la geosfera, a un nivel mucho menor el hielo puede tener algunos efectos muy sustanciales. La congelación y la expansión del agua en los poros y en las pequeñas fisuras en la

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

roca son contribuyentes importantes a los procesos de intemperismo físico. Los ciclos de congelación/deshielo también son muy destructivos para algunos tipos de estructuras, como los edificios de piedra.

6.16 Efectos de las actividades humanas

Las actividades humanas tienen efectos profundos en la geosfera. Tales efectos pueden ser obvios y directos, como la minería a cielo abierto o la reestructuración de vastas áreas para proyectos de construcción, como caminos y presas. O los efectos pueden ser indirectos, como bombear tanta agua de los acuíferos subterráneos que el suelo se hunda, o abusar tanto del suelo que éste ya no pueda soportar bien la vida de las plantas y se erosione. Como fuente de minerales y otros recursos usados por el hombre, la geosfera se excava, se hacen túneles, se desmonta, se reestructura y está sujeta a muchos otros tipos de vejaciones. A menudo, el terreno es perturbado severamente , lo cual acarrea que el aire pueda contaminarse con partículas de polvo durante los trabajos mineros y el agua pueda incorporar compuestos contaminantes solubles. Muchos de estos efectos, como la erosión del suelo causada por las actividades humanas, se tratan en otras partes de este libro.

Extracción de los recursos de la geosfera: La minería de superficie

Muchas actividades humanas en la geosfera están asociadas con la extracción de recursos de la corteza terrestre. Esto se hace de varias maneras, la más perjudicial de las cuales puede ser la minería de superficie. Ésta se emplea en los Estados Unidos de América y muchos otros países para extraer virtualmente toda la roca, grava y arena gruesa, bastante más de la mitad del carbón y numerosos otros recursos. La minería de superficie, hecha adecuadamente, con prácticas de restauración apropiadas, causa un daño mínimo y puede usarse incluso para mejorar la calidad de la superficie, como en la construcción de depósitos superficiales, en lugares donde se han extraído rocas o arena gruesa. En tiempos anteriores, antes de que las leyes estrictas de restauración tuvieran efecto, la minería de superficie, particularmente la de carbón, dejó grandes áreas de tierra marcadas con cicatrices, desprovistas de vegetación y sujetas a erosión.

En la minería de superficie se emplean varias estrategias. La arena y la arena gruesa localizadas bajo el agua se extraen **dragando** con dragas de cable o canjilones atados a grandes transportadores. En la mayoría de los casos, los recursos están cubiertos con una **capa** de material terroso que no contiene ninguno de los recursos que se buscan. Este material debe ser eliminado como desecho. La **minería a pozo abierto** es, como su nombre lo

Copyrighted material

indica, un procedimiento en el que la grava, la piedra de construcción, la mena de hierro y otros materiales, simplemente se excavan de un gran agujero en la tierra. Algunos de estos agujeros, como varios de los que se ha extraído mena de cobre en los Estados Unidos de América, tienen un tamaño verdaderamente enorme.

El método mejor conocido (a veces muy impactante) de minería de superficie es la **minería a cielo abierto**, en el que las franjas de sobrecapa son eliminadas por dragas y otros equipos pesados de movimiento de tierra para exponer las vetas de carbón, roca de fosfato u otros materiales. Se usa el equipo pesado para eliminar una franja de sobrecapa, y entonces el mineral expuesto es eliminado y transportado. La sobrecarga de una franja paralela es entonces eliminada y colocada sobre la franja previamente explotada y, así, el procedimiento se repite numerosas veces. Las prácticas antiguas dejaban la sobrecapa como terraplenes relativamente empinados y propensos a la erosión. En un terreno altamente inclinado, la sobrecapa se elimina en terrazas progresivamente más altas y se coloca en la terraza inmediatamente inferior.

Efectos ambientales de la minería y la extracción de minerales

Algunos de los efectos ambientales de la minería de superficie se han mencionado anteriormente. Aunque la minería de superficie es considerada más a menudo por sus efectos ambientales, la minería subterránea también puede tener varios efectos, algunos de los cuales no son inmediatamente claros y pueden ser demorados durante décadas. Las minas subterráneas tienen una tendencia a derrumbarse, ocasionando subsidencia severa. La minería perturba los acuíferos de aguas subterráneas. El agua que rezuma a través de las minas y las colas de las minas (residuos líquidos o en suspensión) pueden llegar a contaminarse. Uno de los efectos más comunes y perjudiciales de la minería en el agua ocurre cuando la pirita, FeS_2, normalmente asociada con el carbón, se expone al aire y se oxida a ácido sulfúrico por la acción bacteriana para producir el agua ácida de mina (ver el Capítulo 3). Algunos de los efectos ambientales más perjudiciales de la minería son el resultado del procesado o procesamiento de los materiales extraídos. Normalmente, la mena es sólo parte, a menudo una parte pequeña, del material que debe excavarse. Se emplean varios procesos de **beneficio** para separar la fracción útil de mineral, dejando un residuo de **colas o jales, como se les conoce en México**. La exposición ambiental de las colas, produce varios efectos adversos. Por ejemplo, los residuos dejados por el beneficio del carbón a menudo están enriquecidos en pirita, FeS_2 que se oxida microbiológicamente y químicamente para producir escurrimientos ácidos dañinos (agua ácida de mina). Las colas del mineral de uranio usadas imprudentemente como material de relleno han contaminado edificios con el gas radón radiactivo.

Copyrighted material

6.17 Contaminación del aire y la geosfera

La geosfera puede ser una fuente importante de contaminantes atmosféricos. De esas fuentes contaminantes de la geosfera, la actividad volcánica es una de las más comunes. Las erupciones volcánicas, fumarolas, aguas termales y géiseres pueden emitir gases tóxicos y ácidos, como monóxido de carbono, cloruro de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los gases invernadero que tienden a aumentar el calentamiento global —dióxido de carbono y metano— pueden provenir de fuentes volcánicas. Las erupciones volcánicas masivas pueden inyectar grandes cantidades de materia en forma de partículas en la atmósfera. La increíblemente enorme erupción en 1883 del volcán Krakatoa en las Indias Orientales expulsó aproximadamente 2.5 kilómetros cúbicos de materia sólida a la atmósfera, algunos de los cuales penetraron en la estratosfera. Este material permaneció en la atmósfera un tiempo suficientemente largo como para circunvalar la tierra varias veces, causando ocasos rojos y una disminución mensurable de la temperatura a nivel mundial.

La erupción en 1982 del volcán El Chichón o Chichonal en el sur de México demostró la importancia del tipo de materia partículada, con capacidad para influenciar el clima. La materia emitida por esta erupción era extraordinariamente rica en azufre, por lo que se formó un aerosol de ácido sulfúrico y persistió en la atmósfera durante aproximadamente tres años, tiempo durante el cual la temperatura media global disminuyó en varias décimas de grado debido a la presencia de ácido sulfúrico atmosférico. En contraste, la erupción del Monte St. Helens en el Estado de Washington dos años antes tuvo un efecto apenas perceptible en el clima, aunque la cantidad de material que lanzó a la atmósfera fue aproximadamente igual que la de El Chichón. El material de la erupción del Monte St. Helens tenía comparativamente poco azufre, por lo que los efectos climáticos fueron mínimos.

Los procesos térmicos de fundición que se usan para convertir las fracciones metálicas de las menas a formas utilizables han causado varios problemas severos de contaminación atmosférica que han afectado la geosfera. Muchos metales están presentes en las menas como sulfuros y la fundición puede liberar grandes cantidades de dióxido de azufre, así como partículas que contienen metales pesados como arsénico, cadmio o plomo. La contaminación resultante de ácido y metales pesados en los terrenos aledaños, puede causar severos daños a la vegetación, por lo que ocurre una erosión devastadora. Un ejemplo de lo dicho, corresponde al área de una gran fundición de níquel en Sudbury, Ontario, Canadá, la cual ha sido despojada de vegetación. Zonas muertas similares han sido producidas por fundiciones de cobre en Tennessee y en Europa oriental, incluyendo la antigua Unión Soviética.

El suelo y su cultivo producen cantidades significativas de emisiones atmosféricas. El suelo anegado, particularmente el cultivado con arroz,

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

genera cantidades importantes de metano, un gas invernadero. La reducción microbiana de nitrato en el suelo libera óxido nitroso, N_2O, a la atmósfera. Sin embargo, el suelo y la roca también pueden eliminar contaminantes atmosféricos. Se cree que los microorganismos del suelo son los responsables de la pérdida en la atmósfera de cierta cantidad de monóxido de carbono, que algunos hongos y bacterias pueden metabolizar. Las rocas de carbonato, como el carbonato del calcio, $CaCO_3$, pueden neutralizar el ácido sulfúrico atmosférico y los gases ácidos.

Masas de aire atmosféricas pueden llegar a estar atrapadas y estancadas bajo condiciones de una inversión de temperatura en la cual la circulación vertical del aire está limitada por la presencia de una capa relativamente cálida de aire que recubre una capa más fría a nivel del suelo. Los efectos de las inversiones pueden agravarse por condiciones topográficas que tienden a limitar la circulación del aire. La Figura 6.11 muestra semejante condición en la que las cadenas montañosas circundantes limitan el movimiento horizontal del aire. Los contaminantes atmosféricos pueden ser forzados a ascender por una cadena montañosa desde un área contaminada a altitudes significativamente más altas que las que de otra manera alcanzarían. Debido a este "efecto chimenea," los contaminantes aéreos pueden alcanzar bosques de pino de las montañas que son particularmente susceptibles al daño de los contaminantes aéreos como el ozono, que se forma junto con la niebla fotoquímica.



Figura 6.11 Perfiles topográficos, como cadenas montañosas confinantes, pueden actuar en conjunto con las inversiones de temperatura para aumentar los efectos de la contaminación atmosférica

Copyrighted material

6.18 Contaminación del agua y la geosfera

La contaminación del agua se trata en detalle en otra parte de este libro. Gran parte de la contaminación del agua proviene de las interacciones de aguas subterráneas y de superficie con la geosfera. Esos aspectos se tratan brevemente aquí.

La relación entre el agua y la geosfera es mutua. La geosfera puede dañarse severamente por la contaminación del agua. Esto ocurre, por ejemplo, cuando los contaminantes del agua producen sedimentos contaminados, como los contaminados por metales pesados o BPC. En algunos casos, la geosfera sirve como fuente de contaminantes del agua. Los ejemplos incluyen el ácido producido por los sulfuros metálicos expuestos en la geosfera o los productos químicos sintéticos desechados inadecuadamente en los vertederos.

Las fuentes de contaminación del agua se dividen en dos categorías principales. La primera de éstas consiste en **fuentes puntuales** que entran al medio ambiente por un solo punto de entrada, que se identifica fácilmente. Un ejemplo de una fuente puntual sería una fuga de agua de alcantarillado. Las fuentes puntuales tienden a ser aquéllas directamente identificadas por sus orígenes de actividades humanas. Las fuentes no puntuales de contaminación son aquéllas que se reparten en áreas más extensas. El agua contaminada con fertilizante proveniente de la tierra agrícola fertilizada o el agua contaminada con exceso de álcali lixiviado de tierras alcalinas son ejemplos de estas fuentes. Las fuentes no puntuales son relativamente más difíciles de identificar y controlar. Los contaminantes asociados con la geosfera son normalmente fuentes no puntuales.

Una fuente de la geosfera especialmente habitual y perjudicial de contaminantes de agua consiste en sedimentos arrastrados por el agua desde el suelo al fondo de los cuerpos de agua.

Muchos de estos sedimentos se originan de terrenos agrícolas que han sido perturbados de tal manera que las partículas de suelo son erosionadas y trasladadas desde el terreno hacia el agua. La manifestación más común del material sedimentario en el agua es la opacidad, que afecta seriamente la estética del agua. Este fenómeno es muy común en zonas rurales de países con economías emergentes.

El material sedimentario depositado en canales o depósitos puede obstruirlos y eventualmente hacerlos inapropiados para el suministro de agua.

El sedimento suspendido en el agua de suministro, puede obstruir los filtros y aumentar significativamente los costos del tratamiento del agua. El material sedimentario puede devastar el hábitat de la fauna, reduciendo las fuentes de alimento y arruinando los sitios de anidamiento La turbidez en el agua puede disminuir severamente la fotosíntesis reduciendo así la productividad primaria necesaria para sostener las cadenas de alimentos de los ecosistemas acuáticos.

Copyrighted material

6.19 Evacuación y disposición de desechos y la geosfera

La geosfera recibe muchos tipos y grandes cantidades de desechos. Su habilidad para hacer frente a tales desechos con daño mínimo es una de sus características más importantes y depende de los tipos de desechos evacuados en ella. En el terreno o en los basureros se deposita una variedad de desechos, desde grandes cantidades de desechos municipales relativamente inocuos hasta cantidades mucho menores de desechos radiactivos potencialmente letales. Éstos se tratan brevemente en esta sección.

Desechos municipales

El método más habitual actualmente para la evacuación de los desechos sólidos municipales —basura doméstica— son los **vertederos controlados** (Figura 6.12), que consisten en desechos amontonados encima del terreno o en una depresión como un valle, compactados y cubiertos a intervalos frecuentes con suelo. Este enfoque permite cubrir frecuentemente los desechos de forma que se minimicen la pérdida de basura volátil, la contaminación del agua y otros efectos indeseables, siempre que sean bien diseñados, construidos y operados y clausurados adecuadamente.

Un vertedero clausurado apropiadamente puede emplearse en usos beneficiosos, como área recreativa ya que debido a los asentamientos, la producción de gas y otros factores, las superficies de los vertederos no son convenientes generalmente para la urbanización. Los vertederos controlados modernos son preferibles a los basureros abiertos que fueron antes la forma más común de evacuación de los desechos municipales (Hernández-Cano y Durán-de-Bazúa, 2004).



Figura 6.12 Estructura de un vertedero controlado

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Aunque los desechos municipales son mucho menos peligrosos que los residuos químicos, los primeros plantean aún algunos riesgos. A pesar de las prohibiciones contra la evacuación en los vertederos de disolventes, baterías de plomo de almacenamiento y otros compuestos potencialmente peligrosos en los vertederos, materiales que plantean algunos riesgos ambientales encuentran la forma de entrar y pueden contaminar sus alrededores.

Los vertederos producen emisiones tanto gaseosas como acuosas. La biomasa en estos sitios reduce rápidamente el oxígeno por la biodegradación aerobia de los microorganismos en el vertedero

$$\{CH_2O\}(biomasa) + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (6.19.1)$$

emitiendo dióxido de carbono. En un periodo de varias décadas los materiales biodegradables enterrados experimentan biodegradación anaerobia

$$2\{CH_2O\} \rightarrow CO_2 + CH_4 \qquad (6.19.2)$$

liberando metano, así como dióxido de carbono. Aunque a menudo impráctico y demasiado caro, es deseable recuperar el metano como combustible y algunos grandes vertederos controlados son fuentes importantes de metano. Cuando no se recupera, como el metano liberado es un gas invernadero contribuye a los problemas de calentamiento global. Además, puede plantear riesgos de explosión importantes para las estructuras construidas en los vertederos si no se controla su disposición.

Aunque se produce en cantidades mucho menores que el metano, el sulfuro de hidrógeno, H_2S, también es generado por la biodegradación anaerobia. Este gas es tóxico y tiene mal olor. En un vertedero controlado diseñado apropiadamente, las descargas de sulfuro de hidrógeno son pequeñas y el gas tiende a oxidarse antes de alcanzar la atmósfera en cantidades importantes.

El agua que se infiltra en los vertederos controlados, ya sea pluvial o por escorrentías, disuelve los materiales de los desechos evacuados y se escapa como **lixiviado**. El lixiviado contaminado es el mayor problema individual de contaminación potencial de los sitios de evacuación de desechos, por lo que es importante minimizar, tanto su producción, como su difusión a través del subsuelo, diseñando vertederos de forma que mantengan la infiltración de agua tan baja como sea posible. La degradación anaerobia de la biomasa produce ácidos orgánicos que dan al lixiviado una tendencia a disolver solutos solubles en ácido, como los metales pesados. El lixiviado puede infiltrarse en las aguas subterráneas, lo que plantea severos problemas de contaminación. Esto se minimiza situando los vertederos controlados encima de formaciones de arcilla poco permeable o depositando capas de arcilla en el vertedero antes de poner en él los desechos. Además, pueden colocarse revestimientos de polímeros sintéticos impermeables en el fondo del vertedero. Estos recubrimientos se conocen en México como "geomembranas" y, aunque costosos, son excelentes aislantes de los lixi-

Copyrighted material

viados, permitiendo recolectarlos y "regarlos" sobre los desechos para promover una mayor y más rápida conversión microbiana de los residuos. En las áreas de lluvias considerables, la infiltración en el vertedero excede su capacidad de retener el agua por lo que el lixiviado fluye afuera. Para prevenir la contaminación del agua corriente abajo, este lixiviado debe ser controlado y tratado.

Los residuos químicos peligrosos se depositan en **vertederos seguros** que se diseñan para prevenir el escurrimiento y la contaminación de la geosfera con productos químicos tóxicos evacuados en ellos. Semejante vertedero o "sitio de disposición controlada", como se les conoce en México, está equipado con una variedad de medidas para prevenir la contaminación de las aguas subterráneas y de la geosfera circundante. La base del vertedero se hace de arcilla compactada que es grandemente impermeable al lixiviado. Encima del revestimiento de arcilla se coloca el revestimiento de polímero impermeable. La superficie del vertedero se cubre con un material diseñado para reducir la infiltración de agua y se diseña con pendientes que minimizan también la cantidad de agua que percole hacia adentro. Para recoger y tratar el lixiviado se instalan sistemas elaborados de desagüe.

El asunto más urgente relativo a la evacuación de desechos en la geosfera involucra los desechos radiactivos. La mayoría de estos son residuos de **bajo nivel**, que incluyen productos químicos radiactivos de laboratorio y productos farmacéuticos desechados, filtros usados en los reactores nucleares y resinas de intercambio iónico usadas para eliminar pequeñas cantidades de radionúclidos del agua de enfriamiento de reactores nucleares. Evacuados en vertederos diseñados apropiadamente, tales desechos plantean riesgos mínimos.

Los desechos radiactivos de **alto nivel** son de mayor preocupación, principalmente los productos de fisión de reactores de energía nuclear y los subproductos de la fabricación de armas nucleares. Muchos de estos residuos se guardan actualmente como soluciones en tanques, muchos de los cuales han sobrepasado sus vidas útiles y plantean riesgos de fugas, en sitios como la instalación nuclear federal en Hanford, Washington, donde se generó plutonio en grandes cantidades durante los años posteriores a la Segunda Guerra Mundial. En el futuro, tales desechos deberán almacenarse en la geosfera de manera tal que no planteen riesgos. Se han hecho numerosas propuestas para su evacuación, incluyendo la disposición en formaciones salinas, en zonas de subducción en el fondo del mar y en capas de hielo. Los sitios más prometedores parecen ser aquéllos en las formaciones pobremente permeables de roca ígnea. Entre éstos están los basaltos que son tipos de roca ígnea fuertes, vítreos, que se encuentran en la planicie del río Columbia. El granito y las tobas soldadas por piroclásticos, fundidas por las altas temperaturas de erupciones volcánicas anteriores, también son posibles sitios para evacuar residuos nucleares y mantenerlos aislados por decenas de miles de años.

Copyrighted material

Literatura citada

Certini, G., Corti, G., Ugolini, F. C., De Siena, C. 2002. Rock Weathering Promoted by Embryonic Soils in Surface Cavities. *European Journal of Soil Science*, **51**, 139-146.

Chen, J., Blume, H.-P., Beyer, L. 2000. Weathering of Rocks Induced by Lichen Colonization - A Review. *Catena*, **39**, 121-146().

Condie, Kent C. 1997. *Plate Tectonics and Crustal Evolution*, 4a ed., Butterworth-Heinemann, Newton, MA, EEUUA.

de Boer, Jelle Z., Sanders, Donald T. 2001. *Volcanoes in Human History: The Far Reaching Effects of Major Eruptions*. Princeton University Press, Princeton, NJ, EEUUA.

Douglas, Scott L. 2002. *Saving America's Beaches: The Causes of and Solutions to Beach Erosion*. World Scientific Publishing Company, River Edge, NJ, EEUUA.

Dudley, Walter, Lee Min. 1998. *Tsunami!*. 2a ed., University of Hawaii Press, Honolulu, HI, EEUUA.

Eby, G. Nelson. 2004. *Principles of Environmental Geochemistry*. Thomson-Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, EEUUA.

Goodwin, Peter. 1997. *Landslides, Slumps, and Creep*. Franklin Watts Publishing Co., Nueva York, EEUUA.

Hernández-Cano, Graciela, Durán-de-Bazúa, Carmen. 2004. Aprovechamiento integral del biogás de rellenos sanitarios activos y clausurados. Vol. 4. Serie Química ambiental de las sustancias y los residuos peligrosos. Pub. UNAM, Facultad de Química, PIQAyQA. ISBN 970-32-1969-1. México D.F. México.

Keller, Edward A. 1996. *Active Tectonics: Earthquakes, Uplift, and Landscape*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Montgomery, Carla W. 2003. *Environmental Geology*. 6a ed., McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Rolls, David, Bland, Will J. 1998. *Weathering: An Introduction to the Basic Principles*, Edward Arnold Publishing Co., Nueva York, EEUUA.

Seppala, M. K. 2004. *Wind As a Geomorphic Agent in Cold Climates*. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Yang, Chih Ted. 2002. *Sediment Transport: Theory and Practice*. Krieger Publishing Company, Melbourne FL, EEUUA.

Referencias complementarias

American Geological Institute Staff. 2001. *Environmental Geology*. McGraw-Hill Higher Education, Burr Ridge, IL, EEUUA.

Bell, Frederick G. 1998. *Environmental Geology: Principles and Practice*. Blackwell Science, Malden, MA, EEUUA.

Bennett, Matthew R., Doyle, Peter. 1997. *Environmental Geology: Geology and the Human Environment*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Berthelin, J. Ed. 1991. *Diversity of Environmental Biogeochemistry*. Elsevier Science Publishing, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Brownlow, Arthur H. 1996. *Geochemistry*. 2a ed., Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Chamley, Herve, 2003. *Geosciences, Environment and Man*. Elsevier, Nueva York, EEUUA.

Chen, Wai-Fah, Scawthorn, Charles S. Eds. 2002. *Earthquake Engineering Handbook*. CRC Press, Boca Raton FL, EEUUA.

Coch, Nicholas K., 1995. *Geohazards: Natural and Human*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Colley, H. 1999. *Introduction to Environmental Geology*. Stanley Thornes Publishing Ltd., Cheltenham, Glucestershire, U.K. (Reino Unido).

de Boer, Jelle Zeilinga, Sanders, Donald T. 2001. *Volcanoes in Human History: The Far Reaching Effects of Major Eruptions*. Princeton University Press, Princeton, NJ, EEUUA.

Donnelly, Karen J. 2003. *Ice Ages of the Past and the Future*. The Rosen Publishing Group, Nueva York, EEUUA.

Erickson, Jon. 2002. *Environmental Geology: Facing the Challenges of Our Changing Earth*. Facts on File Inc., Nueva York, EEUUA.

Faure, Gunter. 1998. *Principles and Applications of Geochemistry: A Comprehensive Textbook for Geology Students*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Foley, Duncan, McKenzie, Garry D., Utgard, Russell O. 1999. *Investigations in Environmental Geology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Gorsuch, Joseph W., Kramer, James R., La Point, Thomas W. 2003. *Environmental Transport, Fate, Effects, and Models: Papers from Environmental Toxicology and Chemistry. 1983 to 2002*, Society of Environmental Toxicology & Chemistry, Pensacola, FL, EEUUA.

Hamblin, W. Kenneth, Christiansen, Eric H., 2003. *Earth's Dynamic Systems*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Issar, Arie S. 2003. *Climate Changes During the Holocene and Their Impact on Hydrological Systems*. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Keller, Edward A. 2002. *Essentials of Environmental Geology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Keller, Edward A. 2001. *Introduction to Environmental Geology*. 2a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Langmuir, Donald. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, N.J., EEUUA.

Lundgren, Lawrence W. 1999. *Environmental Geology*. 2a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., EEUUA.

Marshall, Clare P., Fairbridge, Rhodes Whitmore, Eds. 1998. *Encyclopedia of Geochemistry (Encyclopedia of Earth Sciences)*. Kluwer Academic Publishing Co., Hingham, MA, EEUUA.

Merritts, Dorothy J., De Wet, Andrew, Menking, Kirsten. 1998. *Environmental Geology: An Earth System Science Approach*. W. H. Freeman & Co., Nueva York, EEUUA.

Milne, Antony. 2000. *Doomsday: The Science of Catastrophe*. Greenwood Publishing Group, Westport CT, EEUUA.

Copyrighted material

Nathanson, Jerry A. 2002. *Basic Environmental Technology: Water Supply, Waste Management, and Pollution Control*. 4a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Ottonello, Giulio. 1997. *Principles of Geochemistry*. Columbia University Press, Nueva York, EEUUA

Pipkin, Bernard W., Trent, D. D. 1997. *Geology and the Environment*. West/Wadsworth, Belmont, CA, EEUUA.

Skinner, H. Catherine W., Berger, Anthony R. Eds. 2003. *Geology and Health: Closing the Gap*, Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Soliman, Mostafa M., Lamoreaux, Philip E., Memon, Bashir A. Eds. 1997. *Environmental Hydrogeology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Spray, Sharon L., McGlothlin, Karen L. 2002. *Global Climate Change*, Rowman & Littlefield Publishers, Incorporated, Lanham, MD, EEUUA.

Tobin, Graham A., Montz, Burrell E. 1997. *Natural Hazards: Explanation and Integration*. Guilford Publications, Nueva York, EEUUA.

Preguntas y problemas

1. De las siguientes frases, la que no es una manifestación de desertización es (razone la respuesta): (A) Niveles declinantes de aguas subterráneas, (B) salinización del suelo y del agua, (C) producción de depósitos de MnO_2 y $Fe_2O_3.H_2O$ a partir de procesos anaerobios, (D) disminución de las aguas superficiales, (E) erosión anormalmente alta del suelo.
2. Dé un ejemplo de cómo opera cada uno de los siguientes fenómenos químicos o bioquímicos para reducir la naturaleza perjudicial de los contaminantes (razone la respuesta): (A) los procesos de oxidación-reducción, (B) la hidrólisis, (C) las reacciones ácido-base, (D) la precipitación, (E) la adsorción, (F) la degradación bioquímica.
3. ¿Por qué los silicatos y los óxidos predominan entre los minerales de la Tierra?
4. Dé la característica común de los minerales con las fórmulas siguientes: NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4.2H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$, $KMgClSO_4.{}^{11}/_4H_2O$, $K_2MgCa_2(SO_4)_4.2H_2O$.
5. Explique cómo están relacionados los siguientes términos: intemperismo, roca ígnea, roca sedimentaria, suelo.
6. Haga corresponder lo siguiente:

A. Roca metamórfica	1. Producido por la precipitación o coagulación de productos del intemperismo disueltos o coloidales
B. Rocas sedimentarias	2. Contienen residuos de plantas y restos de animales
C. Rocas detríticas	3. Formado por la acción del calor y la presión en la roca sedimentaria
D. Roca orgánica sedimentaria	4. Formado a partir de partículas sólidas erosionadas de las rocas ígneas como consecuencia del intemperismo

Copyrighted material

7. ¿Dónde se origina la mayor parte del agua fluida que contiene carga disuelta? ¿Por qué tiende a venir de esa fuente?
8. ¿Qué papel podrían desempeñar los contaminantes del agua en la producción de carga disuelta y en la precipitación de minerales secundarios a partir de ésta?
9. Tal como se definió en este capítulo ¿Los iones involucrados en el reemplazo de iones son iguales que los cationes intercambiables? Si no es así ¿Por qué no?
10. Especule acerca de cómo el agua presente en suelos pobremente consolidados podría sumarse al daño causado por los terremotos.
11. ¿En qué sentido los volcanes pueden contribuir a la contaminación atmosférica? ¿Qué posibles efectos puede tener esto en el clima?
12. Explique cómo el bombeo excesivo de aguas subterráneas podría afectar adversamente a los ríos o arroyos, particularmente con respecto al flujo de arroyos o ríos pequeños.

13. ¿Qué tres elementos son los que experimentan con más probabilidad la oxidación como parte del proceso de intemperismo químico? Dé reacciones de ejemplo de cada uno de ellos.
14. Haga corresponder lo siguiente:

A. Aguas subterráneas	1. Agua de precipitación en forma de lluvia o nieve
B. Agua vadosa	2. Agua presente en una zona de saturación
C. Agua meteórica	3. Agua retenida en la zona insaturada o zona de aireación o aeración
D. Agua en la franja capilar	4. Agua captada algo por encima del nivel de agua a causa de la tensión superficial

15. Grandes áreas de la parte central de Kansas en los EEUUA tienen inmensos depósitos de halita ¿Qué es la halita? ¿Qué dice esta observación sobre la historia geológica del área?
16. ¿Cuál es la diferencia entre intemperismo y erosión? Sugiera vías mediante las cuales la contaminación atmosférica puede contribuir a ambos fenómenos.
17. Una manera en que el carbón y otros combustibles fósiles pueden usarse sin contribuir a niveles más altos del gas invernadero dióxido de carbono en la atmósfera es a través del "secuestro" del carbono, bombeando el dióxido de carbono en los estratos minerales. Explique con una reacción química cómo podrían usarse las formaciones de calcita o piedra caliza (carbonato de calcio) para este propósito. Sugiera cómo esto podría causar problemas en la superficie.
18. Se encuentran a menudo depósitos de minerales de hierro donde las aguas subterráneas fluyen a la superficie. Use una reacción química para explicar esta observación.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

CAPÍTULO 7

El suelo y la producción de alimentos

7.1 Suelo y agricultura

El suelo y las prácticas agrícolas están fuertemente unidos al destino del medio ambiente. Algunas de estas consideraciones se tratan en este capítulo junto con una discusión sobre la erosión y la conservación del suelo. El cultivo del suelo y las prácticas agrícolas pueden influir en las otras esferas, especialmente en la atmósfera y en la hidrosfera. Aunque este capítulo trata principalmente del suelo, el tema de la agricultura se introduce en general para una perspectiva más amplia.

Agricultura

La **agricultura**, producción de alimentos por medio del cultivo de cosechas y la cría de ganado, mantiene la más básica de las necesidades humanas. Ninguna otra industria, en este caso agroindustria, impacta tanto el ambiente como lo hace la agricultura, aunque es absolutamente esencial para el mantenimiento de la elevada población humana que hay ahora en la Tierra. El desplazamiento de plantas nativas, la destrucción del hábitat de la fauna, la erosión, la contaminación por plaguicidas o pesticidas y otros aspectos ambientales de la agricultura tienen un gran impacto. La supervivencia de la humanidad en la Tierra demanda que la práctica agrícola sea tan benigna ambientalmente como sea posible. Por otro lado, el crecimiento de cosechas domésticas elimina (por lo menos temporalmente) el gas invernadero dióxido de carbono de la atmósfera y proporciona fuentes potenciales de recursos renovables de energía y fibra que pueden sustituir a combustibles y materiales derivados del petróleo.

La agricultura puede dividirse en dos categorías principales: el **cultivo de cosechas**, en el que la fotosíntesis de la planta se usa para producir granos, frutas y fibra, y **la cría de animales domésticos y silvestres**, mediante la ganadería, la apicultura y la acuacultura. En la primera se crían animales domésticos para carne, leche y otros productos animales. Las divisiones

Copyrighted material

principales del cultivo de cosechas incluyen la producción de cereales, como el trigo, maíz o arroz; el forraje animal, como el heno; las frutas; las verduras y los cultivos especiales, como la caña de azúcar, la piña, la remolacha azucarera, el té, el café, el algodón, el lino y el cacao. La cría de ganado involucra la reproducción y manejo de ganado vacuno, ovejas, cabras, cerdos, asnos, mulas, camellos, búfalos y varios tipos de aves de corral. Además de carne, los animales de granja producen productos lácteos, huevos, lana y pieles. En la acuacultura se crían peces de agua dulce y hasta camarones, cangrejos de río y otros crustáceos en "granjas acuícolas". La apicultura proporciona miel.

La agricultura se basa en plantas domésticas diseñadas por los primeros granjeros a partir de las plantas silvestres, antepasados de las primeras. Sin quizás mucho conocimiento de lo que estaban haciendo, los primeros granjeros seleccionaron plantas con las características deseadas para la producción de alimentos. Esta selección de plantas para uso doméstico provocó cambios evolutivos tan profundos que, a menudo, los productos apenas se parecen a sus antepasados silvestres, como es el caso del maíz, domesticado en la región central de México hace varios miles de años. El cultivo de plantas basado en los principios científicos de la genética es un desarrollo muy reciente que data de los comienzos del siglo pasado. Uno de los objetivos principales del cruce de plantas ha sido el de aumentar el rendimiento. Un ejemplo de éxito en esta área, es la selección de variedades enanas de arroz y de trigo, que producen mucho mejor y maduran más rápidamente que las variedades que ellas reemplazaron. Estos granos fueron responsables en gran medida de la "revolución verde" que data de la década de 1950. Los rendimientos de las cosechas también pueden aumentarse por selección para resistir a los insectos, a la sequía y al frío. En algunos casos, el objetivo es aumentar el valor nutritivo, como en el desarrollo del maíz de alto contenido en lisina, un aminoácido esencial para la nutrición humana, de manera que ese maíz se vuelve un alimento más completo.

El desarrollo de híbridos ha aumentado inmensamente los rendimientos y otras características deseadas de varias cosechas importantes. Básicamente, los **híbridos** son la descendencia de cruces entre dos cepas puras diferentes. Siendo a menudo bastante diferentes de cualquiera de las cepas originales, los híbridos tienden a exhibir "vigor híbrido" y a tener rendimientos significativamente más altos. El mayor éxito con las cosechas híbridas se ha obtenido con el maíz. El maíz es una de las plantas más fáciles de hibridar, debido a la separación física de las flores masculinas, que crecen como borlas en la parte superior de la planta de maíz, de las flores femeninas, que están unidas a espigas incipientes en los lados de la planta. A pesar de los éxitos del pasado con medios más convencionales y algunas desilusiones tempranas con "la ingeniería genética," la aplicación de la tecnología de ADN recombinante (Sección 7.10) eclipsará probablemente todos los avances obtenidos hasta ahora en el cruce de plantas.

Numerosos factores están relacionados con la producción de cosechas, además de las cepas y las variedades de plantas. El clima es un factor obvio y

Copyrighted material

la escasez de agua, que es crónica en muchas áreas del mundo, se mitiga con la irrigación. Aquí, las técnicas automatizadas y el control por ordenador o computadora, como se conoce a estos artefactos en Latinoamérica, están empezando a desempeñar un papel importante, más acorde con el medio ambiente, minimizando las cantidades de agua requeridas. La aplicación de fertilizantes químicos ha aumentado inmensamente los rendimientos de las cosechas. La aplicación juiciosa de los plaguicidas, sobre todo herbicidas, pero también insecticidas y fungicidas, ha aumentado los rendimientos de las cosechas y reducido las pérdidas de forma importante. El uso de herbicidas ha tenido una acción beneficiosa para el medio ambiente, al reducir el grado requerido de cultivo mecánico del suelo. De hecho, la agricultura "sin labranza" y de "poca labranza" se practican ahora ampliamente en gran escala. Sin embargo, muchos de estos herbicidas, como ya se vió en capítulos anteriores causan enormes problemas ambientales.

La cria de animales domésticos puede tener efectos ambientales significativos. El efluente de las lagunas de desechos asociados con las operaciones de alimentación del ganado estabulado, puede causar serios problemas de contaminación del agua. Las cabras y ovejas han destruido los pastizales en el Cercano Oriente, el norte de África, Portugal y España. Los efectos ambientales de la cría de ganado vacuno son de preocupación particular. Se han convertido cantidades significativas de tierras de bosques en tierras de pastos marginales para la obtención de carne de res. La producción de una libra o un kilogramo de carne de res requiere, aproximadamente, cuatro veces la misma cantidad de agua y de alimento que requiere la producción de una libra o kilogramo de pollo. Un aspecto interesante del problema es la emisión del gas invernadero metano por las bacterias anaerobias en los sistemas digestivos del ganado vacuno y de otros animales rumiantes; el ganado vacuno, se encuentra inmediatamente después de los pantanos y los campos de arroz en la clasificación de productores de metano atmosférico. Sin embargo, debido a la acción de bacterias especializadas en su estómago, el ganado vacuno y otros animales rumiantes son capaces de convertir la celulosa en alimento, que es inutilizable de otra manera.

Plaguicidas y agricultura

Los plaguicidas o pesticidas, particularmente los insecticidas y herbicidas, son parte integral de la producción agrícola moderna. En los Estados Unidos de América, estos productos agrícolas se regulan por el Acta o Ley Federal de Insecticidas, Fungicidas, y Rodenticidas (FIFRA, por sus siglas en inglés), que fue aprobada por primera vez en 1947, revisada de una manera importante en 1972 y sujeta desde entonces a varias enmiendas. A partir de 1989, bajo el FIFRA, se exigió que los plaguicidas anteriores a 1972 pasaran un nuevo registro. Desde que empezó ese proceso, los fabricantes han retirado del mercado estadounidense varios miles de productos debido al gasto del proceso

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

de revisión de seguridad (aunque los han colocado en países con economías emergentes, que no poseen todavía brazos gubernamentales reguladores muy exigentes). El problema ha sido especialmente severo para los **plaguicidas de menor uso**, para los que el mercado no es muy grande. En contraste a lo que sucede con los pesticidas usados en aproximadamente 80 millones de hectáreas (220 millones de acres) de las principales cosechas en los Estados Unidos de América —maíz, habas, trigo y algodón— los plaguicidas de menor uso se aplican en sólo aproximadamente 3 millones de hectáreas (8 millones de acres) de huertos, árboles, plantas ornamentales, césped, frutas, nueces y verduras. A pesar de su uso limitado, aproximadamente el 40% del valor monetario de los plaguicidas agrícolas reside en los pesticidas de menor uso.

Un desarrollo interesante con respecto al uso de herbicidas en los últimos años de la década de 1990, fue la producción de cosechas transgénicas, resistentes a herbicidas específicos. La compañía Monsanto fue pionera de este enfoque con el desarrollo de cosechas "Roundup Ready" que resisten los efectos herbicidas del compuesto estandarte de Monsanto, el herbicida Roundup®, un derivado del glifosato con un mercado anual que excede los 2 mil millones de dólares. Las plántulas de las cosechas resistentes al herbicida no son dañados por la exposición a éste, mientras que las malas hierbas competidoras mueren. En una estrategia de mercadeo interesante, Monsanto ha autorizado la fabricación y la distribución de Roundup a otras compañías para su aplicación en las cosechas "Roundup Ready" vendidas por Monsanto. Aunque las ventas de glifosato se han incrementado por las cosechas Roundup Ready especialmente de soya, el uso aumentado de estas cosechas ha reducido el uso de herbicidas en conjunto.

7.2 Naturaleza y composición del suelo

El **suelo**, una mezcla variable de minerales, materia orgánica y agua capaz de mantener la vida vegetal en la superficie de la Tierra (Brady y Weil, 2002), es un recurso fundamental para la agricultura. Es el producto final de la acción de los procesos físicos, químicos y biológicos del intemperismo sobre las rocas, que produce principalmente minerales de arcilla. La porción orgánica del suelo consiste en biomasa de las plantas y animales en varias fases de descomposición. En el suelo pueden encontrarse grandes poblaciones de bacterias, hongos y de animales como los gusanos de tierra. El suelo contiene espacios con aire y generalmente tiene una textura suelta (Figura 7.1).

La fracción sólida de un suelo productivo típico tiene, aproximadamente, 5% de materia orgánica y 95% de materia inorgánica. Algunos suelos, como los de turba, pueden contener hasta el 95% de material orgánico. Otros suelos contienen sólo alrededor de un 1% de materia orgánica.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

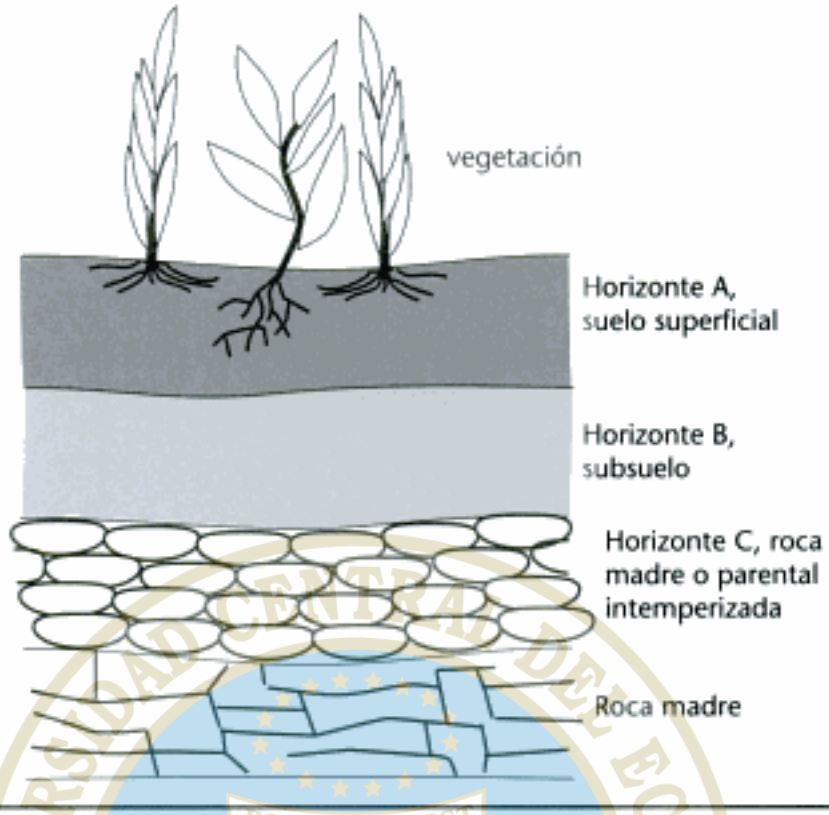


Figura 7.2 Perfil del suelo que muestra los horizontes del mismo

Los suelos exhiben una gran variedad de características que se usan en su clasificación para varios propósitos, que incluyen la producción de cosechas, la construcción de caminos, la evacuación de desechos y los perfiles del suelo (que ya se han comentado). Las rocas originales de las que se forman los suelos obviamente desempeñan un papel importante en la determinación de la composición de estos. Otras características del suelo incluyen la firmeza, la facilidad para ser labrado, el tamaño de las partículas, la permeabilidad y el grado de madurez, que es un reflejo de su composición.

Agua y aire en el suelo

Se requieren grandes cantidades de agua para la producción de la mayor parte del material que conforma las plantas. Por ejemplo, se requieren varios cientos de kilogramos de agua para producir un kilogramo de heno seco. El agua líquida es parte del sistema de tres fases, sólido-líquido-gas que constituye el suelo. Es el medio de transporte básico para llevar los nutrientes esenciales de la planta de las partículas sólidas del suelo a las raíces de las plantas y a las partes más alejadas, como son las hojas (Figura 7.3). El agua entra en la atmósfera a partir de las hojas de las plantas, un proceso llamado **transpiración**.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

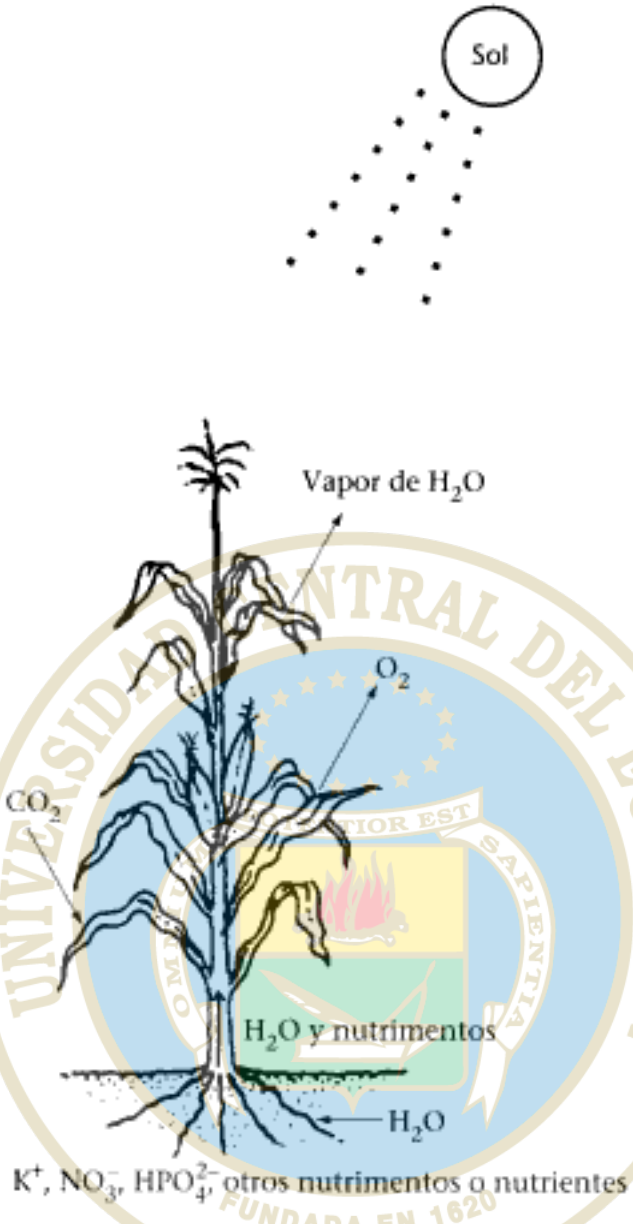


Figura 7.3 Las plantas transportan agua desde el suelo a la atmósfera por transpiración. Los nutrientes son también transportados desde el suelo a las extremidades de la planta por este proceso. Las plantas eliminan el CO_2 de la atmósfera y agregan O_2 por fotosíntesis. El proceso inverso ocurre durante la respiración de la planta en la noche

Normalmente, debido al pequeño tamaño de las partículas del suelo y a la presencia de pequeños capilares y poros en el suelo, la fase líquida del agua no es totalmente independiente de la materia sólida del suelo. La disponibilidad de agua líquida para las plantas es gobernada por gradientes que se originan por fuerzas capilares y gravitatorias. La disponibilidad de solutos nutrientes en el agua depende de gradientes de concentración y de potenciales eléctricos. El agua presente en los espacios más grandes en el suelo está relativamente más disponible a las plantas y se drena fácilmente. El agua contenida en los poros más pequeños o entre las capas unitarias de las partí-

Copyrighted material

culas de arcilla se retiene mucho más fuertemente. Los suelos ricos en materia orgánica pueden contener apreciablemente más agua que otros suelos, pero ésta está relativamente menos disponible a las plantas debido a la sorción física y química del agua por la materia orgánica.

Hay una interacción muy fuerte entre las arcillas y el agua en el suelo. El agua es sorbida en las superficies de las partículas de arcilla. Debido a la alta proporción superficie/volumen de las partículas coloidales de arcilla, puede enlazarse gran cantidad de agua de esa manera. También se retiene el agua entre las capas unitarias de las arcillas que se expanden, como las arcillas de montmorillonita. Cuando el suelo se anega (se satura de agua), sufre cambios drásticos en sus propiedades físicas, químicas y biológicas. El oxígeno en este tipo de suelo se usa rápidamente para la respiración de microorganismos que degradan la materia orgánica del suelo. En estos suelos, los enlaces que mantienen juntas las partículas coloidales se rompen, lo que causa el desmoronamiento de la estructura del suelo. Así, el exceso de agua en tales suelos es perjudicial para el crecimiento de las plantas y el suelo no contiene el aire requerido por la mayoría de las raíces de la plantas. La mayoría de las cosechas útiles, con la excepción notable del arroz, no pueden crecer en los suelos anegados.

Uno de los efectos químicos más marcados de la anegación es una reducción del pE por la acción de agentes reductores orgánicos actuando a través de catalizadores bacterianos. Así, el suelo se vuelve mucho más reductor, y su valor de pE pasa del valor propio del agua en equilibrio con el aire (+13.6 a pH 7) hasta 1 o menos (potencial de óxido-reducción o redox). Uno de los resultados más significativos de este cambio es la movilización de hierro y manganeso como hierro(II) y manganeso(II) solubles a través de la reducción de sus óxidos superiores insolubles:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad (7.2.1)$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O \qquad (7.2.2)$$

Aunque el manganeso soluble generalmente se encuentra en el suelo como ión Mn^{2+}, el hierro(II) soluble está presente, frecuentemente, como quelatos cargados negativamente de hierro con compuestos orgánicos. La fuerte formación de quelatos del hierro(II) con los ácidos fúlvicos del suelo (Capítulo 3), al parecer permite la reducción de los óxidos de hierro(III) a valores de pE más positivos que los que serían en ausencia de estos ácidos. Esto causa un desplazamiento ascendente del límite del equilibrio Fe(II)-$Fe(OH)_3$, en el diagrama que se muestra en la Figura 2.11.

Algunos iones metálicos solubles como el Fe^{2+} y el Mn^{2+} a concentraciones elevadas, son tóxicos para las plantas. Su oxidación a óxidos insolubles puede causar la formación de depósitos de Fe_2O_3 y MnO_2 que obstruyen desagües y cañerías.

Copyrighted material

Aproximadamente el 35% del volumen de un suelo típico está compuesto de poros llenos de aire. Mientras que la atmósfera seca normal a nivel del mar contiene 21% de O_2 y 0.03% de CO_2 en volumen, estos porcentajes pueden diferir bastante en el aire del suelo, debido a la descomposición de la materia orgánica:

$$\{CH_2O\} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (7.2.3)$$

Este proceso consume oxígeno y produce CO_2. Como resultado de ello, el contenido de oxígeno del aire en el suelo puede ser de sólo el 15% y el contenido de dióxido de carbono puede alcanzar varias unidades porcentuales. Así, la descomposición de la materia orgánica en el suelo incrementa el nivel de equilibrio del CO_2 disuelto en el agua subterránea. Este proceso disminuye el pH y contribuye al intemperismo de los minerales de carbonato, particularmente del carbonato de calcio (ver la reacción 7. 3.4). Tal como se va a discutir en la Sección 7.3, el CO_2 también cambia el equilibrio del proceso por el que las raíces absorben los iones metálicos del suelo.

Componentes inorgánicos del suelo

El intemperismo de las rocas y minerales originarios para formar los componentes inorgánicos del suelo da lugar, finalmente, a la formación de coloides inorgánicos. Estos coloides son depósitos de agua y nutrientes de las plantas que pueden hacerse disponibles a éstas según sus necesidades. Los coloides inorgánicos del suelo absorben a menudo sustancias tóxicas en el suelo, desempeñando así un papel en la desintoxicación de sustancias que de otra manera dañarían a las plantas. La abundancia y naturaleza del material coloidal inorgánico en el suelo son factores evidentemente importantes que determinan la productividad del suelo.

La captación de nutrientes por las raíces de las plantas involucra a menudo interacciones complejas con el agua y las fases inorgánicas. Por ejemplo, un nutriente retenido por el material coloidal inorgánico tiene que atravesar la interfase mineral/agua y entonces la interfase agua/raíz. Este proceso a menudo está fuertemente influenciado por la estructura iónica de la materia inorgánica del suelo.

Como se trató en la Sección 6.2, los elementos más comunes en la corteza terrestre son oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio. Por consiguiente, los minerales compuestos por estos elementos —particularmente silicio y oxígeno— constituyen la mayor parte de la fracción mineral del suelo. Los componentes minerales comunes del suelo son el cuarzo finamente dividido (SiO_2), la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), la albita ($NaAlSi_3O_8$), la epidota ($4CaO.3(AlFe)_2O_3.6SiO_2.H_2O$), la geotita ($FeO(OH)$), la magnetita ($Fe_3O_4$), los carbonatos de calcio y de magnesio ($CaCO_3$, $CaCO_3.MgCO_3$) y óxidos de manganeso y titanio.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

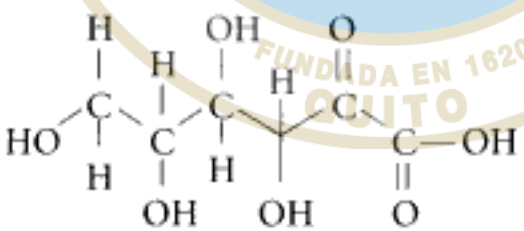
Materia orgánica en el suelo

Aunque constituye típicamente menos del 5% de un suelo productivo, la materia orgánica determina en gran medida la productividad del suelo. Sirve como fuente de alimento para los microorganismos y está sometida a reacciones químicas como intercambio iónico, al mismo tiempo que influye en las propiedades físicas del suelo. Incluso, algunos compuestos orgánicos contribuyen al intemperismo de la materia mineral, proceso por el cual se forma el suelo. Por ejemplo, el ión oxalato, $C_2O_4^{2-}$, producido como un metabolito de los hongos del suelo, existe en éste como las sales de calcio whewellita y weddelita. El oxalato en el agua del suelo es capaz de disolver minerales, acelerando así el proceso de intemperismo y aumentando la disponibilidad de especies nutrientes iónicas. Este proceso de intemperismo involucra la formación de complejos de oxalato con minerales de aluminio o de hierro, lo que se representa por la reacción

$$3H^+ + M(OH)_3(s) + 2CaC_2O_4(s) \rightarrow M(C_2O_4)_2^-(aq) + 2Ca^{2+}(aq) + 3H_2O \qquad (7.2.4)$$

en la que M es Al o Fe. Algunos hongos del suelo producen ácido cítrico y otros ácidos orgánicos que forman quelatos que reaccionan con minerales de silicato y liberan potasio y otros iones metálicos nutrientes retenidos por esos minerales.

El ácido 2-cetoglucónico, que es un fuerte agente quelante



Ácido 2 - cetoglucónico

es producido por algunas bacterias del suelo. Al solubilizar iones metálicos, contribuye al intemperismo de los minerales. También puede estar involucrado en la liberación de fosfato de los compuestos insolubles de fosfato.

Los componentes biológicamente activos de la fracción orgánica del suelo incluyen polisacáridos, aminoazúcares, nucleótidos y compuestos orgánicos de fósforo y azufre. El humus, que es un material insoluble en agua que se biodegrada muy lentamente, constituye la mayor parte de la materia orgánica del suelo.

En la Tabla 7.1 se resumen los compuestos orgánicos más ampliamente encontrados en el suelo.

Copyrighted material

Tabla 7.1: Principales clases de compuestos orgánicos en el suelo

Tipo de compuesto	Composición	Importancia
Humus	Residuo de la descomposición de las plantas, resistente a la degradación, consta principalmente de C, H y O	Es el componente orgánico más abundante, mejora las propiedades físicas del suelo, intercambia nutrientes, es depósito de N fijo
Grasas, resinas y ceras	Lípidos extraíbles por disolventes orgánicos	Generalmente, constituye sólo unas unidades porcentuales de la materia orgánica del suelo. Pueden afectar adversamente las propiedades físicas del suelo, al repeler el agua. Tal vez son fitotóxicos
Sacáridos	Celulosa, almidones, hemicelulosa, gomas	Fuente principal de alimento para los microorganismos del suelo. Ayudan a estabilizar los agregados del suelo
Compuestos orgánicos que contienen nitrógeno	Nitrógeno enlazado al humus, aminoácidos, aminoazúcares, otros compuestos	Proporcionan nitrógeno para la fertilidad del suelo
Compuestos de fósforo	Ésteres de fosfato, fosfatos de inositol (ácido fítico), fosfolípidos	Fuentes del fosfato de las plantas

La acumulación de materia orgánica en el suelo depende mucho de la temperatura y de la disponibilidad de oxígeno. Como la velocidad de biodegradación decrece con el descenso de la temperatura, la materia orgánica no se degrada rápidamente en los climas más fríos y tiende a acumularse en el suelo. En el agua y en suelos anegados, la vegetación en descomposición no tiene fácil acceso al oxígeno y la materia orgánica se acumula. El contenido orgánico puede alcanzar el 90% en áreas donde las plantas crecen y se descomponen en suelo saturados con agua.

La presencia de compuestos aromáticos polinucleares, también conocidos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés, HAP en español) que existen en la naturaleza, es una característica interesante de la materia orgánica del suelo. Estos compuestos, algunos de los cuales son carcinógenos, se discuten como contaminantes atmosféricos en los Capítulos 10 y 12. Los compuestos de HAP encontrados en el suelo incluyen el fluoranteno, el pireno y el criseno, y son el resultado, en parte, de la combustión tanto de fuentes naturales (incendios de pastos), como de fuentes antropogénicas contaminantes. Los terpenos también existen en la materia

Copyrighted material

orgánica del suelo. La extracción del suelo con éter y alcohol aisla los pigmentos β-caroteno, clorofila y xantofila.

Humus del suelo

De los componentes orgánicos listados en la Tabla 7.1, **el humus del suelo** es con mucho el más importante (Stevenson, 1994). El humus está compuesto por una fracción soluble en disoluciones alcalinas, constituida por ácidos húmicos y fúlvicos (que se describen en la Sección 3.17), y una fracción insoluble llamada humina, que es el residuo que queda cuando las bacterias y los hongos biodegradan el material de las plantas. El grueso de la biomasa de la planta consiste en celulosa relativamente degradable y en lignina resistente a la degradación, que es una sustancia polimérica con un contenido de carbono mayor que la celulosa. Entre los componentes químicos principales de la lignina están los anillos aromáticos unidos por cadenas alquílicas, los grupos metoxilo y los grupos hidroxilo. Estos artefactos estructurales existen en el humus del suelo y le dan muchas de sus propiedades características.

El proceso por el que se forma el humus se llama **humificación**. El humus del suelo es similar a sus precursores de lignina, pero tiene más grupos de ácidos carboxílicos. Una parte de cada molécula de sustancia húmica es no polar e hidrófoba, y otra es polar e hidrófila. Tales moléculas se llaman **anfifílicas** y forman micelas (ver la Sección 2.19 y la Figura 2.14) en las que las partes no polares componen el interior de pequeñas partículas coloidales y los grupos funcionales polares están en la parte exterior de la micela. Las sustancias húmicas anfifílicas probablemente también forman los recubrimientos en forma de bicapas de la superficie de las partículas de mineral en el suelo.

Un aumento en la proporción nitrógeno/carbono es una característica significativa del proceso de humificación que transforma la biomasa de plantas a humus. Inicialmente, la biomasa fresca de plantas tiene una proporción aproximada N/C de 1/100. Los microorganismos convierten el carbono orgánico a CO_2 para obtener energía durante la humificación. Simultáneamente, la acción bacteriana incorpora el nitrógeno enlazado con los compuestos producidos por los procesos de descomposición. El resultado es una proporción nitrógeno/carbono de aproximadamente 1/10 al completarse la humificación. Por consiguiente, como regla general, el humus es relativamente rico en nitrógeno enlazado orgánicamente.

Las sustancias húmicas influyen en las propiedades del suelo en un grado muy superior de lo que indica su pequeño porcentaje en el suelo. Retienen fuertemente a los metales y sirven para mantener los iones metálicos micronutrientes en el suelo. Debido a su carácter ácido-base, las sustancias húmicas sirven como agentes amortiguadores de pH ("tampones") en el suelo. La capacidad de retener agua del suelo aumenta significativamente en presen-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

cia de sustancias húmicas. Estos compuestos también estabilizan los agregados de partículas del suelo y aumentan la sorción de compuestos orgánicos por el suelo.

Los materiales húmicos en el suelo sorben fuertemente muchos solutos en el agua del suelo y tienen una afinidad particular por los cationes polivalentes pesados. Las sustancias húmicas pueden contener niveles de uranio 10^4 veces mayores que los que contiene el agua con la que están en equilibrio. Así, el agua llega a agotarse de sus cationes (se purifica), al atravesar los suelos ricos en sustancias húmicas. Estas sustancias en los suelos tienen también una fuerte afinidad por los compuestos orgánicos de baja solubilidad en agua como el DDT o la atrazina, un herbicida usado ampliamente para matar las malas hierbas o malezas en los campos de maíz.



Atrazina

En algunos casos, hay una fuerte interacción entre las porciones orgánicas e inorgánicas de suelo. Esto es especialmente cierto, en el caso de los complejos fuertes que se forman entre las arcillas y los compuestos ácidos húmicos (fúlvicos). En muchas suelos, el 50-100% del carbono está formando complejos con arcillas. Estos complejos desempeñan un papel importante, determinando las propiedades físicas del suelo, su fertilidad y la estabilización de la materia orgánica. Uno de los mecanismos para la unión química entre las partículas coloidales de arcilla y las partículas orgánicas húmicas es, probablemente, la floculación (ver el Capítulo 2) en que las moléculas orgánicas aniónicas con grupos funcionales ácidos carboxílicos sirven de puentes, en combinación con los cationes, para unir las partículas coloidales de arcilla juntas formando flóculos. Esta hipótesis queda confirmada por la conocida habilidad de los cationes NH_4^+, Al^{3+}, Ca^{2+} y Fe^{3+} de estimular la formación de complejos de arcilla con compuestos orgánicos. La síntesis, las reacciones químicas y la biodegradación de los materiales húmicos quedan afectados por su interacción con las arcillas. Los ácidos fúlvicos de bajo peso molecular pueden enlazarse a la arcilla, ocupando espacios en las capas de la arcilla.

Solución de suelo

La **solución de suelo** es la parte acuosa de suelo que contiene la materia disuelta proveniente de los procesos químicos y bioquímicos en el suelo y del intercambio con la hidrosfera y la biosfera (Schwab, 2000). Este medio

Copyrighted material

transporta las especies químicas hacia y desde las partículas del suelo y proporciona el contacto íntimo entre los solutos y las partículas del suelo. Además de proveer el agua para el crecimiento de las plantas, la solución del suelo es una vía esencial para el intercambio de nutrientes de la planta entre las raíces y la fase sólida del suelo.

Un desafío importante con respecto a la solución de suelo es la obtención de una muestra de ésta. El medio más directo es la colección de agua de drenaje, si bien con ello no se extrae la solución de suelo enlazada en los capilares y en las películas de la superficie. Para esta tarea, pueden emplearse diversas técnicas, como el tratamiento de presión/vacío, la centrifugación o el desplazamiento con otro líquido.

La mayoría de los solutos en el suelo está presente como sales compuestas por los cationes H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ (y, a niveles más bajos, como sales de Fe^{2+}, Mn^{2+}, y Al^{3+}) y los aniones HCO_3^-, CO_3^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^- y F^-. Los cationes Fe^{2+}, Mn^{2+} y Al^{3+} están generalmente presentes en formas hidrolizadas o enlazados con sustancias húmicas. Algunos aniones pueden estar enlazados con H^+ (por ejemplo, el HCO_3^- formado del CO_3^{2-}). Los iones polivalentes tienden a formar pares de iones en solución, como el $CaSO_4$ (*aq*).

7.3 Reacciones ácido-base y de intercambio iónico en los suelos

Una de las funciones químicas más importantes de un suelo es el intercambio de cationes. Como se discutió en el Capítulo 5, la capacidad de un sedimento o suelo para intercambiar cationes se expresa como la capacidad de intercambio de cationes (CIC), que corresponde al número de miliequivalentes (meq) de cationes monovalentes que puede ser intercambiado por 100 g de suelo (con base en el peso seco). El CIC debe considerarse como una constante condicional, ya que puede variar con las condiciones del suelo, como el pE y el pH. Tanto las fases minerales como las orgánicas de los suelos intercambian cationes. Los minerales de arcilla, también intercambian cationes debido a la presencia de sitios cargados negativamente en el mineral, como resultado de la sustitución de un átomo de menor número de oxidación por otro de número mayor, por ejemplo, magnesio por aluminio. Los compuestos orgánicos intercambian cationes debido a la presencia del grupo carboxilato y otros grupos funcionales básicos. El humus tiene típicamente una capacidad de intercambio de cationes muy alta. La capacidad de intercambio de cationes de la turba puede ser de 300 a 400 meq/100 g. Los valores de la capacidad de intercambio de cationes de suelos con niveles habituales de materia orgánica, están alrededor de 10-30 meq/100 g.

El intercambio de cationes en el suelo es el mecanismo por el cual el potasio, el calcio, el magnesio y los metales esenciales a nivel de trazas se hacen

Copyrighted material

disponibles a las plantas. Cuando los iones metálicos nutrientes suben por las raíces de la planta, el ión hidrógeno es intercambiado por los iones metálicos. Este proceso, más la lixiviación de calcio, magnesio y otros iones metálicos del suelo por agua que contiene ácido carbónico tiende a hacer el suelo ácido:

$$\text{Suelo}\}\ Ca^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow \text{Suelo}\}\ (H^+)_2 + Ca^{2+}(\text{raíz}) + 2HCO_3^- \quad (7.3.1)$$

El suelo actúa como un amortiguador (tampón) y se resiste a los cambios en el pH. La capacidad reguladora depende del tipo de suelo.

Producción de ácido mineral en el suelo

La oxidación de la pirita en el suelo causa la formación de suelos ácidos de sulfato a veces llamados "cat clays" en la literatura en inglés:

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (7.3.2)$$

Los suelos de este tipo ("cat clays") pueden tener valores de pH tan bajos como 3.0. Estos suelos, que se encuentran comúnmente en Delaware, Florida, New Jersey y Carolina del Norte, en los Estados Unidos de América, se forman cuando los sedimentos marinos neutros o básicos que contienen FeS_2 se vuelven ácidos por la oxidación de la pirita, cuando se exponen al aire y al agua. Por ejemplo, el suelo recuperado de las tierras pantanosas y usado para las arboledas de cítricos ha desarrollado una alta acidez, perjudicial para el crecimiento de las plantas. Además, el H_2S liberado por la reacción del FeS_2 con ácido es muy tóxico para las raíces de los cítricos.

Los suelos se examinan con respecto a la formación potencial de ácidos y sulfatos usando una prueba de peróxido. Esta prueba consiste en oxidar FeS_2 en el suelo con H_2O_2 al 30%

$$FeS_2 + \frac{15}{2}H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + H^+ + 2SO_4^{2-} + 7H_2O \quad (7.3.3)$$

probando entonces la acidez y los sulfatos. Niveles apreciables de sulfatos y un pH por debajo de 3.0, indican la posibilidad de formación de suelos ácidos con sulfatos. Si el pH es superior a 3.0, entonces está presente poco FeS_2 o hay suficiente $CaCO_3$ presente en el suelo para neutralizar el H_2SO_4 y el Fe^{3+} acídico.

Los residuos de minas que contienen pirita (residuos abandonados por trabajos de minería), también forman suelos similares a los de ácido-sulfatos de origen marino. Además de acidez alta y H_2S tóxico, una especie química importante que limita el crecimiento de las plantas en tales suelos es el ión Al(III). Los iones de aluminio liberados en suelos ácidos son muy tóxicos para las plantas.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Ajuste de la acidez del suelo

La mayoría de las plantas comunes crece mejor en suelos con un pH cercano a la neutralidad. Si el suelo se torna demasiado ácido para el crecimiento óptimo de la planta, puede restaurarse su productividad encalando, ordinariamente a través de la adición de carbonato del calcio:

$$\text{Suelo}\} (H^+)_2 + CaCO_3 \rightarrow \text{Suelo}\} Ca^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (7.3.4)$$

En áreas de poca lluvia, los suelos pueden llegar a ser demasiado básicos (alcalinos) debido a la presencia de sales básicas como el Na_2CO_3. Los suelos alcalinos pueden tratarse con sulfato férrico o de aluminio que liberan ácido en la hidrólisis:

$$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3(s) + 6H^+ + 3SO_4^{2-} \qquad (7.3.5)$$

El azufre agregado a los suelos es oxidado a ácido sulfúrico por reacciones mediadas por bacterias:

$$S + \tfrac{3}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \qquad (7.3.6)$$

y, por consiguiente, el azufre se usa para acidificar los suelos alcalinos. Las enormes cantidades de azufre que ahora se extraen de los combustibles fósiles para prevenir la contaminación del aire por el dióxido de azufre, pueden aprovecharse para hacer mucho más atractivo, desde el punto de vista económico, el tratamiento de suelos alcalinos por adición de azufre.

Equilibrio de intercambio iónico en el suelo

La competición o competencia de diferentes cationes por los sitios de intercambio del suelo puede describirse semicuantitativamente por constantes de intercambio. Por ejemplo, el suelo regenerado de un área inundada con agua de mar tendrá la mayoría de sus sitios de intercambio de cationes ocupados por Na^+ y la restauración de la fertilidad requiere la unión de cationes nutrientes como el K^+:

$$\text{Suelo}\} Na^+ + K^+ \rightleftharpoons \text{Suelo}\} K^+ + Na^+ \qquad (7.3.7)$$

La constante de intercambio es Kc

$$Kc = \frac{N_K[Na^+]}{N_{Na}[K^+]} \qquad (7.3.8)$$

que expresa la tendencia relativa del suelo a retener K^+ y Na^+. En esta ecuación, N_K y N_{Na} son las fracciones iónicas equivalentes de potasio y sodio,

Copyrighted material

respectivamente, enlazados al suelo, y $[Na^+]$ y $[K^+]$ son las concentraciones de estos iones en el agua circundante del suelo. Por ejemplo, un suelo con todos los sitios de intercambio de cationes ocupados por Na^+ tendría un valor de N_{Na} de 1.00; con la mitad de los sitios de intercambio de cationes ocupada por Na^+, N_{Na} es 0.5; etc. El intercambio de aniones por el suelo no está tan bien definido como el intercambio de cationes. En muchos casos, el intercambio de aniones no involucra un proceso de intercambio iónico simple. Ése es el caso de la fuerte retención de especies de ortofosfato por el suelo. En el otro extremo de la escala, está el ión nitrato, el cual es retenido muy débilmente por el suelo.

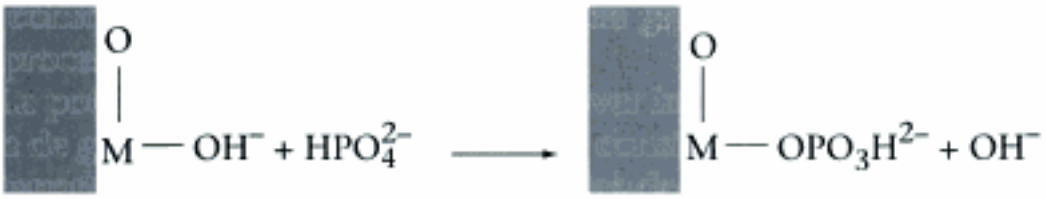
El intercambio de aniones se supone que ocurre en las superficies de los óxidos en la fase mineral del suelo. En el Capítulo 2, Sección 2.19, se muestra un mecanismo para la adquisición de carga superficial por los óxidos metálicos, tomándose como ejemplo el MnO_2. A pH bajo, la superficie del óxido metálico puede adquirir una carga positiva neta que le permite retener aniones, como el cloruro, por atracción electrostática, como se muestra a continuación donde M representa un metal:



A valores de pH más altos, la superficie del óxido metálico adquiere una carga negativa neta debido a la formación del ión OH^- en la superficie, causada por la pérdida de H^+ de las moléculas de agua enlazadas a la superficie:



En tales casos, es posible que aniones como el HPO_4^{2-} desplacen al ión hidroxilo y se enlacen directamente a la superficie del óxido:



(7.3.9)

7.4 Macronutrientes en el suelo

Una de las funciones más importantes del suelo en el soporte del crecimiento de la planta es proporcionar nutrientes esenciales: macronutrientes y micronutrientes. Los macronutrientes son aquellos elementos que existen a

Copyrighted material

niveles importantes en la biomasa y en los fluidos de la planta. Los micronutrientes (Sección 7.6) son elementos que son esenciales sólo a concentraciones muy bajas y, generalmente, son requeridos para el funcionamiento de enzimas esenciales.

Los elementos generalmente reconocidos como macronutrientes esenciales para las plantas son carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre. El carbono, el hidrógeno y el oxígeno se obtienen de la atmósfera, mientras que los restantes macronutrientes esenciales deben obtenerse del suelo. De estos últimos, el nitrógeno, el fósforo y el potasio son los que más probablemente puedan ser deficitarios y normalmente se agregan al suelo como fertilizantes. Debido a su importancia, estos elementos se discuten separadamente en la Sección 7.5.

Los suelos deficientes en calcio son relativamente raros. La aplicación de cal, un proceso usado para tratar los suelos ácidos (ver la Sección 7.3), mantiene un suministro de calcio más que adecuado para las plantas. Sin embargo, la captación del calcio por las plantas y la lixiviación por el ácido carbónico (Reacción 7.3.1) pueden producir una deficiencia de calcio en el suelo. Los suelos ácidos pueden contener incluso un nivel apreciable de calcio que, debido a la competencia con el ión hidrógeno, no está disponible a las plantas. El tratamiento del suelo ácido para restaurar el pH hasta cerca de la neutralidad generalmente remedia la deficiencia del calcio. En los suelos alcalinos, la presencia de niveles altos de sodio, magnesio y potasio produce a veces deficiencia de calcio, ya que estos iones compiten con el calcio por la disponibilidad a las plantas.

La mayor parte del 2.1% de magnesio en la corteza terrestre está fuertemente enlazado en los minerales. El magnesio intercambiable retenido por la materia orgánica o las arcillas con propiedades de intercambio iónico, es considerado disponible para las plantas. La disponibilidad de magnesio para las plantas depende de la proporción calcio/magnesio. Si esta proporción es demasiado alta, el magnesio puede no estar disponible para las plantas y da lugar a una deficiencia de este metal. Similarmente, niveles excesivos de potasio o sodio pueden causar deficiencia de magnesio.

El azufre es asimilado por las plantas como ión sulfato, SO_4^{2-}. Además, en áreas dónde la atmósfera está contaminada con SO_2, las hojas de las plantas puede absorber azufre en forma de dióxido de azufre. Los niveles de dióxido de azufre atmosféricos han sido suficientemente altos, como para matar la vegetación en algunas áreas (ver el Capítulo 9). Sin embargo, algunos experimentos diseñados para mostrar la toxicidad para las plantas del SO_2 han dado como resultado incrementos en el crecimiento de las plantas en lugares con deficiencias de azufre inesperadas en el suelo usado para el experimento.

Los suelos deficientes en azufre no sustentan bien el crecimiento de las plantas, en gran medida porque el azufre es un componente de algunos aminoácidos esenciales y también de la tiamina y la biotina. El ión sulfato está generalmente presente en el suelo en forma de minerales de sulfatos

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

insolubles inmovilizados o como sales solubles que se lixivian fácilmente del suelo y se pierden por escorrentía del agua del suelo. Al contrario de los cationes nutrientes, como el K^+, el suelo adsorbe poco sulfato (es decir, se enlaza mediante unión por intercambio iónico). En el suelo, el sulfato es resistente a la lixiviación, mientras aún está disponible para la asimilación por las raíces de las plantas.

Se han encontrado deficiencias de azufre en el suelo en varias regiones del mundo. Mientras que, anteriormente la mayoría de los fertilizantes solían contener azufre, en la actualidad, el uso de este elemento en los fertilizantes comerciales ha declinado. Con el uso continuo de fertilizantes deficientes en azufre, es posible que este elemento se convierta, en ocasiones, en un nutriente limitante.

Como se vió en la Sección 7.3, la reacción de FeS_2 con ácido formado en los suelos, puede liberar H_2S que es muy tóxico para las plantas y que también mata muchos microorganismos beneficiosos. El compuesto tóxico sulfuro de hidrógeno también puede producirse por reducción del ión sulfato a través de reacciones con materia orgánica mediadas por microorganismos. La producción de sulfuro de hidrógeno en los suelos inundados puede inhibirse por el tratamiento con compuestos oxidantes, de los cuales uno de los más efectivos es el KNO_3.

7.5 Nitrógeno, fósforo y potasio en el suelo

El nitrógeno, el fósforo y el potasio son nutrientes de las plantas que se obtienen del suelo. Son tan importantes para la productividad de las cosechas que normalmente se agregan al suelo como fertilizantes. La química ambiental de estos elementos se discute aquí y su producción como fertilizantes en la Sección 7.7.

Nitrógeno

La Figura 7.4 resume los sumideros primarios y las rutas del nitrógeno en el suelo. En la mayoría de los suelos, más del 90% del contenido de nitrógeno es orgánico. Este nitrógeno orgánico es producto, principalmente, de la biodegradación de plantas y animales muertos. Es hidrolizado eventualmente a NH_4^+, el cual puede oxidarse a NO_3^- por la acción de las bacterias en el suelo.

El nitrógeno enlazado al humus del suelo es especialmente importante para mantener la fertilidad del suelo. A diferencia del potasio o del fosfato, el nitrógeno no es un producto importante del intemperismo de los minerales. Los organismos que fijan nitrógeno ordinariamente no pueden proporcionar el nitrógeno suficiente para satisfacer la demanda pico. El nitrógeno inorgánico de los fertilizantes y el agua de lluvia se pierde a menudo en gran medida por lixiviación. El humus del suelo, sin embargo, sirve como depó-

Copyrighted material



Figura 7.4 Sumideros y rutas del nitrógeno en el suelo

sito del nitrógeno requerido por las plantas, con la ventaja adicional de que su velocidad de descomposición y por tanto su velocidad de liberación de nitrógeno para las plantas, es aproximadamente paralela al crecimiento de las plantas, rápida durante la estación calurosa del crecimiento y lenta durante los meses de invierno.

El nitrógeno es un componente esencial de las proteínas y de otros constituyentes de la materia viva. Las plantas y los cereales cultivados en suelos ricos en nitrógeno no sólo proporcionan rendimientos más altos sino que, a menudo, son sustancialmente más ricos en proteína y, por consiguiente, más nutritivos. El nitrógeno está generalmente más disponible para las plantas como ión nitrato, NO_3^-. Algunas plantas, como el arroz, pueden utilizar el nitrógeno del amonio; sin embargo, otras plantas se envenenan por esta forma de nitrógeno. Cuando se aplica el nitrógeno a los suelos en forma de amonio las bacterias nitrificantes realizan una función esencial convirtiéndolo en ión nitrato disponible.

Las plantas pueden absorber grandes cantidades de nitrógeno en forma de nitrato del suelo. Este fenómeno ocurre particularmente en los suelos fuertemente fertilizados en condiciones de sequía. Cosechas de forraje que contienen cantidades excesivas de nitrato pueden envenenar a animales rumiantes, como el ganado vacuno o las ovejas. Plantas que tienen niveles excesivos de nitrato pueden poner en peligro a las personas cuando se usan para el ensilado, que es un modo de obtener un alimento animal que consiste en material de plantas cortado finamente, como plantas de maíz enteras parcialmente maduradas, fermentadas en silos. Bajo condiciones

Copyrighted material

reductoras de fermentación, el nitrato en el ensilaje puede reducirse al gas tóxico NO_2 que puede acumularse a niveles altos en los silos cerrados. Ha habido muchos casos de personas que han muerto por inhalación de NO_2 acumulado en los silos.

La fijación de nitrógeno es el proceso por el cual el N_2 atmosférico se convierte en compuestos de nitrógeno disponible para las plantas. Las actividades humanas producen la fijación de mucho más nitrógeno que la que ocurre de forma natural. Las fuentes artificiales producen ahora un 30-40% de todo el nitrógeno fijado. Éstas incluyen la fabricación de fertilizante químico, el nitrógeno que se fija durante la combustión de los combustibles, la combustión de combustibles que contienen nitrógeno y el cultivo intensivo de legumbres que fijan nitrógeno (ver el párrafo siguiente). Una preocupación importante con esta fijación incrementada de nitrógeno es el posible efecto en la capa atmosférica de ozono del N_2O liberado durante la desnitrificación del nitrógeno fijo.

Antes de la introducción extendida de fertilizantes nitrogenados, el nitrógeno del suelo era proporcionado, principalmente, por las legumbres o leguminosas. Éstas son plantas como la alfalfa y el trébol y la soya o soja, que sostienen en la estructura de sus raíces bacterias capaces de fijar el nitrógeno atmosférico. Las plantas leguminosas tienen una relación simbiótica (mutuamente ventajosa) con las bacterias que proporcionan su nitrógeno. Estas plantas pueden agregar cantidades significativas de nitrógeno al suelo, hasta 11 kg por hectárea y año (10 libras por acre y año), lo que normalmente es comparable a las cantidades añadidas en forma de fertilizantes sintéticos. La fertilidad del suelo con respecto al nitrógeno puede mantenerse rotando la siembra de plantas consumidoras de nitrógeno con la siembra de leguminosas, un hecho reconocido por los agricultores desde tiempos tan remotos como la era romana y los antiguos pobladores de América que cultivaban el frijol, la calabaza y el maíz en forma conjunta desde varios siglos antes de Cristo.

Las bacterias fijadoras de nitrógeno en las legumbres existen, en estructuras especiales, en los llamados nódulos de la raíz (ver la Fig. 7.5). Las bacterias en forma de vara que fijan el nitrógeno son miembros de un género especial, *Rhizobium*. Estas bacterias pueden existir independientemente, pero no pueden fijar el nitrógeno excepto en combinación simbiótica con las plantas. Aunque todas las especies de *Rhizobium* parecen ser muy similares, ellas muestran una gran especificidad en su selección de las plantas que les sirven de huésped. Curiosamente, los nódulos de la raíz de las leguminosas también contienen una forma de hemoglobina, que debe estar involucrada de algún modo en el proceso de fijación de nitrógeno.

La contaminación con nitrato de las aguas superficiales y aguas subterráneas se ha vuelto un problema importante en algunas áreas agrícolas (ver el Capítulo 5). Aunque se ha implicado a los fertilizantes en dicha contaminación, hay evidencias de que la estabulación intensiva es una fuente importante de contaminación con nitrato. El crecimiento de poblaciones de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Figura 7.5 Una planta de soya (leguminosa) mostrando los nódulos de la raíz donde se fija el nitrógeno

ganado y la concentración de ganado en establos y ranchos ha agravado el problema. Tales concentraciones de ganado, junto con el hecho de que un novillo produce aproximadamente 18 veces más material de desecho que un ser humano, han producido niveles altos de contaminación del agua en áreas rurales con poblaciones humanas pequeñas. Los arroyos y embalses de esas áreas están frecuentemente tan contaminados como los de las áreas densamente pobladas e industrializadas.

La presencia de nitratos en los pozos de granjas, ranchos y establos es una manifestación común y sobre todo perjudicial de la contaminación con nitrógeno generado en explotaciones ganaderas, debido a la susceptibilidad de los animales rumiantes al envenenamiento con nitratos. El contenido del estómago de animales rumiantes como el ganado vacuno y las ovejas constituye un medio reductor (pE bajo) y contiene bacterias capaces de reducir el ión nitrato al ión tóxico nitrito:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O \qquad (7.5.1)$$

El origen de la mayor parte de los nitratos producidos de los desechos de estas explotaciones es el nitrógeno de aminas presente en los productos de desecho que contienen nitrógeno. Aproximadamente, la mitad del nitrógeno excretado por el ganado está contenida en la orina. Una parte de este

Copyrighted material

nitrógeno es proteínico y la otra parte está en forma de urea, NH_2CONH_2. Como primer paso en el proceso de degradación, el nitrógeno de las aminas es probablemente hidrolizado a amoníaco o a ión amonio:

$$RNH_2 + H_2O \rightarrow R\text{-}OH + NH_3\ (NH_4^+) \qquad (7.5.2)$$

Este producto se oxida entonces a través de reacciones catalizadas por microorganismos a ión nitrato:

$$NH_3 + 2O_2 \rightarrow H^+ + NO_3^- + H_2O \qquad (7.5.3)$$

Bajo ciertas condiciones, una cantidad apreciable del nitrógeno que se origina en la degradación de los residuos de los piensos en las zonas rurales está presente como ión amonio. El ión amonio se enlaza fuertemente al suelo (ya que el suelo es, generalmente, un buen intercambiador de cationes) y una pequeña fracción se fija como ión amonio no intercambiable en el retículo cristalino de los minerales de arcilla. Por el contrario, el ión nitrato se enlaza muy débilmente con el suelo, con lo que es llevado fácilmente a través de las formaciones del suelo por el agua. Muchos factores, incluso el tipo del suelo, la humedad y nivel de materia orgánica, afectan la producción de amoníaco y del ión nitrato que se origina de los desechos de piensos de ranchos y establos de ganado haciendo que se presente una marcada variación en sus niveles y distribución en esas áreas de explotación ganadera.

Fósforo

Aunque el porcentaje de fósforo en el material de la planta es relativamente bajo, este elemento es un componente esencial de las plantas. El fósforo, como el nitrógeno, debe estar presente en una forma inorgánica simple antes de que pueda ser tomado por las plantas. En el caso del fósforo, la especie utilizable es alguna forma del ión ortofosfato. En el intervalo de pH en que se encuentran la mayoría de las suelos, el $H_2PO_4^-$ y el HPO_4^{2-} son las especies predominantes del ortofosfato.

El ortofosfato es más disponible para las plantas a valores de pH cercanos a la neutralidad. Se cree que en los suelos relativamente ácidos los iones ortofosfato precipitan o son sorbidos por especies de Al(III) y Fe(III). En los suelos alcalinos, los iones ortofosfato pueden reaccionar con el carbonato de calcio para formar la hidroxiapatita, relativamente insoluble:

$$3HPO_4^{2-} + 5CaCO_3(s) + 2H_2O \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH)(s) + 5HCO_3^- + OH^- \qquad (7.5.4)$$

En general, debido a estas reacciones, poco fósforo aplicado como fertilizante lixivia del suelo. Esto es importante, tanto desde el punto de vista de la contaminación de agua como de la utilización de fertilizantes de fosfato.

Copyrighted material

Potasio

Las plantas en crecimiento utilizan niveles relativamente altos de potasio. El potasio activa algunas enzimas y desempeña un papel en el equilibrio del agua en las plantas. También es esencial para algunas transformaciones de carbohidratos. Los rendimientos de las cosechas, generalmente, se reducen grandemente en los suelos deficientes en potasio. Mientras mayor es la productividad de la cosecha, más potasio se remueve o elimina del suelo. Cuando se agregan fertilizantes nitrogenados a los suelos para aumentar la productividad, se refuerza la eliminación de potasio. Por consiguiente, el potasio puede volverse un nutriente limitante en suelos fuertemente fertilizados con otros nutrientes.

El potasio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, de la cual representa el 2.6%; sin embargo, gran parte de ese potasio no es fácilmente disponible para las plantas. Por ejemplo, algunos minerales de silicato como la leucita, $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$, contienen potasio fuertemente enlazado. El potasio intercambiable retenido por los minerales de arcilla es relativamente más disponible para las plantas.

7.6 Micronutrientes en el suelo

El boro, el cloro, el cobre, el hierro, el manganeso, el molibdeno (para la fijación de nitrógeno) y el zinc son considerados micronutrientes esenciales de las plantas. Las plantas sólo necesitan estos elementos a niveles muy bajos y frecuentemente son tóxicos a niveles más altos. Hay alguna posibilidad de que se agreguen otros elementos a esta lista en la medida en que mejoren las técnicas para el cultivo de plantas en ambientes libres de elementos específicos. La mayoría de estos elementos funciona como componentes de enzimas esenciales. El manganeso, el hierro, el cloro y el zinc pueden estar involucrados en la fotosíntesis. Es posible que el sodio, el silicio, el níquel y el cobalto, también puedan ser nutrientes esenciales para algunas plantas.

El hierro y el manganeso existen en varios minerales del suelo. El sodio y el cloro (en forma de cloruro) existen de forma natural en el suelo y son transportados como materia atmosférica, incorporados en el aerosol marino (ver el Capítulo 10). Algunos de los otros micronutrientes y elementos traza se encuentran en minerales primarios (que no han sufrido intemperismo), que existen en el suelo. El boro sustituye isomórficamente al Si en algunas micas y está presente en la turmalina, un mineral de fórmula $NaMg_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH,F)_4$. El cobre sustituye isomórficamente a otros elementos en los feldespatos, anfíboles, olivinos, piroxenos y micas; también existen trazas de sulfuro de cobre en minerales de silicato. El molibdeno existe en forma de molibdenita (MoS_2). el vanadio sustituye isomórficamente al Fe o al Al en los óxidos, piroxenos, anfíboles y micas. El zinc está

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

presente como resultado de la sustitución isomórfica por Mg, Fe y Mn en los óxidos, anfíboles, olivinos y piroxenos y como trazas de sulfuro de zinc en silicatos. Otros elementos traza que existen en forma de minerales específicos, inclusiones de sulfuros o por sustitución isomórfica por otros elementos en minerales son cromo, cobalto, arsénico, selenio, níquel, plomo y cadmio.

Los elementos traza a los que se ha hecho referencia, pueden ser coprecipitados con minerales secundarios (ver la Sección 7.2), estando involucrados en la formación del suelo. Tales minerales secundarios incluyen óxidos de aluminio, hierro y manganeso (la precipitación de óxidos hidratados de hierro y manganeso elimina muy eficientemente muchos iones traza metálicos de la solución), carbonatos de calcio y magnesio, esmectitas, vermiculitas e ilmenitas.

Se han desarrollado deficiencias de micronutrientes en algunos suelos (Fageria et al., 2002). En algunos casos las deficiencias son el resultado de factores del suelo que incluyen el pH, el pE, la actividad biológica, la capacidad de intercambio de cationes y los contenidos de materia orgánica y de arcilla en el suelo. Factores que involucran a las plantas y a sus sistemas de raíces causan variaciones en la captación de los micronutrientes. Éstos incluyen la morfología de la raíz y los pelos de ésta, así como el área superficial y la asociación de las raíces con microorganismos. También están involucradas las secreciones de la raíz incluyendo los iones H^+, OH^-, HCO_3^-; los ácidos cítrico y oxálico, así como otros ácidos y enzimas, como las fosfatasas. Entre los factores principales involucrados en la deficiencia de micronutrientes están la pérdida del mantillo, la lixiviación de nutrientes del suelo, el encalado de suelos ácidos (el Ca^{2+} de la cal compite con los iones metálicos micronutrientes por la captación de la raíz), el cultivo más intensivo y el uso intenso de fertilizantes más puros.

Hiperacumuladores

Algunas plantas acumulan niveles extremadamente altos de metales traza específicos. Las que acumulan más de 1.00 mg/g de peso seco se llaman hiperacumuladores. El níquel y el cobre experimentan la hiperacumulación en algunas especies de plantas. Un ejemplo de un hiperacumulador de metales, es el *Aeolanthus biformifolius DeWild*, que crece en las regiones ricas en cobre de la provincia de Shaba, Zaire, y que contiene hasta 1.3% de cobre (peso seco), conociéndose como "flor de cobre".

La hiperacumulación de metales por algunas plantas ha llevado a la idea de la fitorremediación en que las plantas que crecen en un terreno contaminado acumulan metales,que son entonces removidos con la biomasa de las plantas (Persans y Salt, 2000; Singh et al., 2003). La col china *(Brassica juncea* y *Brassica chinensis*) ha mostrado que hiperacumula hasta 5 gramos de uranio por kg de planta en peso seco, cuando crece en suelos contaminados con

Copyrighted material

uranio (Huang et al., 1998). La acumulación de uranio en las plantas puede reforzarse por la adición de citrato, que forma complejos con el uranio y lo hace más soluble.

7.7 Fertilizantes

En los fertilizantes de las cosechas que, como ya se dijo, contienen nitrógeno, fósforo y potasio como componentes principales, también pueden adicionarse magnesio, sulfato y micronutrientes. Los fertilizantes se designan por números, como 6-12-8, que muestran los porcentajes respectivos de nitrógeno expresado como N (en este caso 6%), fósforo como P_2O_5 (12%) y potasio como K_2O (8%). El estiércol de granja corresponde, aproximadamente, a un fertilizante 0.5-0.24-0.5. Los fertilizantes orgánicos como el estiércol deben experimentar antes una biodegradación, para poder liberar las especies inorgánicas simples (NO_3^-, $H_xPO_4^{x-3}$, K^+) asimilables por las plantas.

La mayoría de los fertilizantes nitrogenados modernos se fabrican por el proceso Haber, en el que se combinan N_2 y H_2 sobre un catalizador a temperaturas de, aproximadamente, 500°C y presiones de hasta 1000 atm:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad (7.7.1)$$

El producto, amoníaco anhidro, tiene un contenido de nitrógeno muy alto, del 82%. Puede añadirse directamente al suelo, por el que tiene una fuerte afinidad debido a su solubilidad en agua y a la formación de ión amonio:

$$NH_3(g)\ (\text{agua}) \rightarrow NH_3(aq) \qquad (7.7.2)$$

$$NH_3(aq) + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (7.7.3)$$

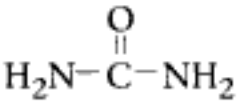
Se requiere un equipamiento especial, sin embargo, debido a la toxicidad del amoníaco gaseoso. El agua amoniacal, que es una solución al 30% de NH_3 en agua, puede usarse con mucha mayor seguridad, agregándose a veces directamente al agua de irrigación. Debe señalarse que el vapor de amoníaco es tóxico y reacciona con algunas sustancias. El amoníaco inadecuadamente desechado o almacenado puede ser un residuo peligroso.

El nitrato de amonio, NH_4NO_3, es un fertilizante sólido común de nitrógeno. Se prepara oxidando el amoníaco sobre un catalizador de platino, convirtiendo el producto, de óxido nítrico, a ácido nítrico y haciendo reaccionar este último con el amoníaco. El producto nitrato de amonio fundido se fuerza a través de boquillas en la parte superior de una torre de solidificación (conocida en inglés como *prilling tower*), obteniéndose pequeñas bolitas sólidas mientras cae a través de la torre. Las partículas se recubren con un repelente al agua. El nitrato de amonio contiene 33.5% de nitrógeno.

Copyrighted material

Aunque es conveniente para aplicar al suelo, requiere un cuidado considerable durante la fabricación y almacenamiento, porque es explosivo. El nitrato de amonio también plantea algunos riesgos. Se mezcla con aceite combustible para formar un explosivo que sirve como sustituto para la dinamita en explosiones en canteras y construcciones. Esta mezcla fue usada, con efecto devastador, en el bombardeo terrorista del Edificio Federal de la Ciudad de Oklahoma, en 1995.

La urea



es más fácil de fabricar y manejar que el nitrato del amonio. Es, en la actualidad, el fertilizante sólido nitrogenado predilecto. La reacción global para la síntesis de la urea es

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O \qquad (7.7.4)$$

que involucra un proceso bastante complicado en que el carbamato de amonio, de fórmula química $NH_2CO_2NH_4$, se forma como intermediario.

Otros compuestos usados como fertilizantes nitrogenados incluyen el nitrato de sodio (obtenido en gran parte de los depósitos chilenos (ver la Sección 7.2), nitrato de calcio, nitrato de potasio y fosfatos de amonio. El sulfato de amonio, un subproducto de los hornos de coque, se aplicó ampliamente como fertilizante. Los nitratos de los metales alcalinos tienden a hacer el suelo alcalino, mientras que el sulfato de amonio deja un residuo ácido.

Se encuentran minerales de fosfato en varios estados de los Estados Unidos de América, incluyendo Idaho, Montana, Utah, Wyoming, Carolina del Norte, Carolina del Sur, Tennessee y Florida. El mineral principal es la fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$. El fosfato de la fluorapatita es relativamente no disponible para las plantas por lo que la fluorapatita frecuentemente se trata con ácidos fosfórico o sulfúrico para producir superfosfatos:

$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 14H_3PO_4 + 10H_2O \rightarrow 2HF(g) + 10Ca(H_2PO_4)_2.H_2O \qquad (7.7.5)$$

$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow 2HF(g) + 3Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 7CaSO_4 \qquad (7.7.6)$$

Los productos de superfosfato son mucho más solubles que los minerales de fosfato originales. El HF producido como subproducto de la producción del superfosfato puede crear problemas de contaminación atmosférica.

Los minerales de fosfato son ricos en elementos traza requeridos para el crecimiento de las plantas, como el boro, el cobre, el manganeso, el molibdeno y el zinc. Irónicamente, estos elementos se pierden en gran medida cuando los minerales de fosfato se procesan para hacer el fertilizante. Los fosfatos de amonio son excelentes fertilizantes de fosfato y muy solubles. Los fertilizantes líquidos de polifosfato de amonio, que consisten en sales de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

amonio de pirofosfato, trifosfato y pequeñas cantidades de aniones de fosfatos poliméricos superiores funcionan muy bien como fertilizantes de fosfato. Se cree que los polifosfatos tienen la ventaja adicional de formar quelatos con el hierro y con otros iones metálicos micronutrientes, haciendo así más disponibles estos metales a las plantas.

Los componentes del fertilizante de potasio, consisten en sales de potasio, generalmente KCl. Estas sales se encuentran como depósitos en el suelo o pueden obtenerse de algunas salmueras. En Saskatchewan, Canadá, se encuentran depósitos muy grandes. Estas sales son todas bastante solubles en agua. Un problema encontrado con los fertilizantes de potasio es la captación en exceso de potasio por algunas cosechas que absorben más potasio que el realmente necesario para su máximo crecimiento. En una cosecha donde sólo se recoge el grano, dejando el resto de la planta en el campo, la captación en exceso no crea muchos problemas, porque la mayor parte del potasio se devuelve al suelo con la planta muerta. Sin embargo, cuando se cosecha heno o forraje, el potasio contenido en la planta como consecuencia de la captación excesiva o de "lujo" se pierde del suelo.

Contaminación por fertilizantes

Uno de los problemas más graves que han surgido del uso incrementado de fertilizantes en los tiempos recientes, es la contaminación de agua por escorrentía de suelos agrícolas enriquecidos en nitrógeno, fósforo y potasio de los fertilizantes. En una escala local, lagos y estanques han llegado a estar eutrofizados como resultado de la escorrentía de fertilizantes. Los nutrientes en el fertilizante causan el crecimiento excesivo de algas, la biomasa de las algas se descompone y consume oxígeno, de manera que los sistemas acuosos se dañan por agotamiento de oxígeno. Debido a que es una fuente no puntual de contaminación, la escorrentía de fertilizantes presenta graves problemas de control.

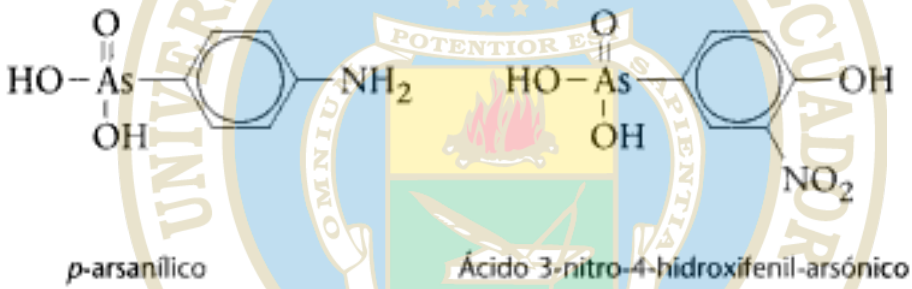
Una de las manifestaciones más espectaculares de contaminación por fertilizantes agrícolas, es la zona muerta del Golfo de México que se ha desarrollado y crecido de tamaño cada verano, en una región del Golfo receptora de la escorrentía del río Mississippi. La formación de esta zona se intensifica por la capa de agua fresca menos densa del río Mississippi que tiende a impedir la mezcla con el agua de mar que recubre, lo que evita la penetración de oxígeno a las capas del fondo. En 2002, la zona muerta de agua eutrofizada, privada de oxígeno, creció hasta una extensión récord de 8,000 millas cuadradas. Esto se atribuye a la escorrentía de agua enriquecida en fertilizantes agrícolas de la fértil cuenca del río Mississippi. Se han hecho esfuerzos para persuadir a los granjeros al uso de menos fertilizante en sus prácticas agrícolas, para reducir el área de zona muerta. Puede también reducirse la escorrentía mediante aplicaciones con menor cantidad de fertilizantes y más frecuentes.

Copyrighted material

7.8 Contaminantes de la producción de ganado

Tal como se practica actualmente, la producción de ganado genera cantidades importantes de contaminantes ambientales. El estiércol del ganado tiene una demanda bioquímica de oxígeno muy alta y puede agotar rápidamente el oxigeno del agua cuando entra en los cauces. La descomposición de productos de desecho de los piensos y de otras fuentes de origen animal produce nitrógeno inorgánico que puede contaminar el agua con nitrato potencialmente tóxico. El nitrógeno inorgánico y el fósforo liberados al agua procedente de la descomposición de residuos del ganado puede causar la eutrofización del agua. El óxido nitroso, N_2O, liberado a la atmósfera, como resultado de la degradación de los desechos ganaderos puede contaminar la atmósfera. El metano generado en la degradación anaerobia de desechos del ganado así como en los estómagos de los rumiantes es un potente gas invernadero.

Dos compuestos de organoarsénico, el ácido *p*-arsanílico y el "roxarsone"



p-arsanílico Ácido 3-nitro-4-hidroxifenil-arsónico

se agregan al alimento de aves de corral para controlar enfermedades (coccidiosis), reforzar la eficacia de la utilización del alimento y estimular el crecimiento y la producción de huevos. Estos compuestos (sobre todo el "roxarsone"), el arsénico inorgánico y otros compuestos no identificados de arsénico se encuentran en los desechos de la avicultura, los cuales pueden contener hasta 40 mg kg^{-1} de arsénico (Arai et al., 2003). Aunque el ácido *p*-arsanílico y el "roxarsone" tienen toxicidades bajas, las especies inorgánicas que generan durante su descomposición sí tienen toxicidades relativamente altas.

7.9 Plaguicidas y sus residuos en el suelo

A continuación se exponen cuatro preocupaciones principales en cuanto a los pesticidas en el suelo que deben considerarse con respecto a su autorización y regulación:

1. El legado de plaguicidas y productos de degradación biológicamente activos de cosechas futuras.

Copyrighted material

2. Los efectos biológicos en los organismos de ecosistemas terrestres y acuáticos, incluyendo la bioacumulación y la transferencia a través de las cadenas tróficas.
3. Contaminación del agua subterránea
4. Efectos en la fertilidad del suelo

Los herbicidas son los productos químicos más comunes que influyen en el suelo y en los organismos que éste mantiene porque, para ser eficaces, estos compuestos deben entrar, generalmente, en contacto directo con el suelo y persistir durante un tiempo suficiente.

Una característica ambiental importante de los productos químicos como los herbicidas en el suelo es la formación de **residuos vinculados** que son compuestos originales o metabolitos en el suelo o en los organismos que habitan el suelo y que no son extraíbles por los procedimientos comunes de extracción (Gevao et al., 2003). Una manera común de estudiar los residuos vinculados consiste en agregar al suelo compuestos marcados con carbono-14 radiactivo y someter el suelo a extracción. Es posible medir el carbono marcado en los extractos, en el dióxido de carbono producto de la respiración y en el residuo del suelo. Sin embargo, este tipo de procedimiento no refleja necesariamente la biodisponibilidad de una sustancia en el suelo y sus propiedades relativas a su biodegradación, bioacumulación, o mineralización (Gevao et al., 2003).

Está bien establecido que, mientras los pesticidas y otros compuestos exógenos o foráneos permanecen en el suelo, a lo largo de mayores períodos de tiempo ocurre que:

1. Las sustancias se vuelven progresivamente resistentes a los procesos de extracción y desorción.
2. Éstas devienen o se vuelven significativamente menos biodisponibles para el organismo.
3. La toxicidad global disminuye.

Estos efectos en la biodisponibilidad y la extractabilidad, normalmente, se atribuyen a la interacción del compuesto contaminante con la materia orgánica del suelo y son más pronunciados en suelos con alto contenido de materia orgánica (Fortin, 2003). Las moléculas son atrapadas entre los microporos de la materia orgánica y se vuelven así menos reactivas ambientalmente. El aumento aparente en el enlace con el tiempo puede deberse a la migración lenta de las moléculas hacia microporos más remotos y pequeños y quizás a la formación de enlaces covalentes con la materia orgánica.

La biodisponibilidad de los compuestos foráneos en el suelo ha sido estimada, tradicionalmente, mediante la extracción de los materiales del suelo por diferentes disolventes. Sin embargo, generalmente se cree que este procedimiento exagera la disponibilidad ambiental y biológica de los residuos vinculados. Como alternativas, se han usado pruebas que involucran la mineralización microbiana y la captación por lombrices de tierra usando

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

compuestos radiomarcados con carbono-14, para seguir el destino de los residuos. La magnitud con la que las bacterias del suelo convierten los residuos vinculados en carbono inorgánico es una medida razonablemente buena de la biodisponibilidad. La captación de residuos vinculados por las lombrices de tierra proporciona evidencias de la biodisponibilidad a los organismos multicelulares capaces de ingerir el suelo.

Fumigantes del suelo

Los fumigantes del suelo son sustancias volátiles que se aplican al suelo para combatir bacterias, hongos, nemátodos, artrópodos, y malas hierbas El fumigante del suelo usado más ampliamente, es el bromuro de metilo, H_3CBr. No obstante, su uso está prohibido en la mayoría de los países industrializados, incluyendo a los Estados Unidos de América a partir del año 2005, debido a su potencialidad para destruir el ozono estratosférico (ver la Sección 9.20). De los sustitutos propuestos, se usan ya ampliamente el cloropicrín, el 1,3-dicloropropeno y el isotiocianato de metilo y están considerándose el ioduro de metilo y el bromuro de propargilo (Figura 7.6).

Aunque se ha supuesto que, debido a su volatilidad, los fumigantes del suelo no persisten en éste o causan problemas de contaminación en el agua subterránea, los estudios de fumigantes marcados con carbono-14 han mostrado la formación de residuos vinculados de estas sustancias en el suelo. Los niveles de estos residuos en el suelo están fuertemente correlacionados con la materia orgánica ya que estando unidos con el ácido fúlvico (ver la discusión de las sustancias húmicas en la Sección 3.17) (Xu et al., 2003). Se cree que los fumigantes del suelo actúan como intoxicadores de las plagas en el suelo por la alquilación de macromoléculas biológicas incluyendo el ADN y las proteínas. Se ha sugerido que los residuos vinculados de los fumigantes del suelo se forman como resultado de la alquilación de moléculas del ácido fúlvico, removiendo eficazmente así y desintoxicando a los fumigantes.

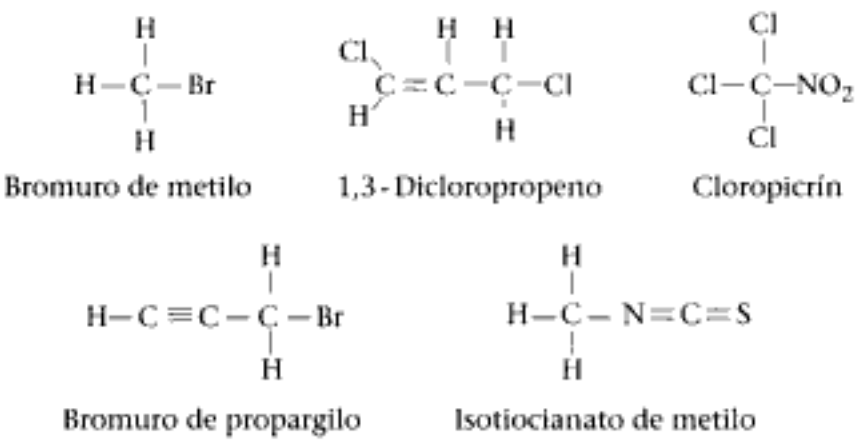


Figura 7.6 Fumigantes del suelo que se usan normalmente o están propuestos para su uso

Copyrighted material

7.10 Desechos y contaminantes en el suelo

El suelo recibe cantidades considerables de productos de desecho. Gran parte del dióxido de azufre emitido en la quema de combustibles que contienen azufre termina como sulfato en el suelo. Los óxidos de nitrógeno atmosférico son convertidos a nitratos en la atmósfera y los nitratos se depositan eventualmente en el suelo. El suelo adsorbe NO y NO_2 y estos gases se oxidan a nitrato en el suelo. El monóxido de carbono es convertido a CO_2 y posiblemente a biomasa por las bacterias y hongos del suelo. Las partículas de plomo y otros componentes de los gases de escape de los automóviles se encuentran a niveles elevados en el suelo a lo largo de las carreteras con mucho tráfico. Se encuentran elevados niveles de plomo procedente de minas y fundiciones en el suelo cercano a esas instalaciones.

El suelo es el receptor de muchos desechos peligrosos como los lixiviados de vertederos, lagunas y otras fuentes (ver la Sección 13.11). En algunos casos, se aplican desechos orgánicos peligrosos degradables a terrenos de cultivo, como una vía de evacuación y degradación. El material degradable se introduce en el suelo y los procesos microbianos del suelo llevan a cabo su degradación. Como se discute en el Capítulo 5, las aguas residuales y el lodo rico en fertilizantes del agua de alcantarillado pueden aplicarse al suelo.

Los distintos constituyentes del suelo tienen afinidades diferentes por los contaminantes orgánicos. La materia orgánica natural, principalmente las sustancias húmicas, tiene una afinidad relativamente alta por los contaminantes orgánicos y los iones de los metales pesados. Muchos suelos contienen carbono elemental, **hollín, negro de humo o carbono negro**, correspondientes a la ceniza resultante de la quema de residuos de las cosechas, incluyendo el bagazo de la caña de azúcar, la paja del trigo y la paja del arroz y los plaguicidas que contengan. Este material es, probablemente, un depósito importante de contaminantes orgánicos en el suelo (Yang y Sheng, 2003).

Los compuestos orgánicos volátiles (COV, del inglés VOC), como el benceno, el tolueno, los xilenos, el diclorometano, el tricloroetano y el tricloroetileno o eteno pueden contaminar el suelo en áreas industriales y de desarrollo comercial, particularmente en países en que la imposición de regulaciones no es muy severa. Una de las fuentes más comunes de estos contaminantes es la infiltración de tanques de almacenamiento subterráneo. Los vertederos construidos antes de que las severas regulaciones actuales estuvieran en vigor y los disolventes desechados inadecuadamente son también fuentes importantes de COV en el suelo.

Las mediciones de los niveles de bifenilos policlorados, BPC (PCB en inglés) en los suelos que se han registrado durante varias décadas proporcionan una visión interesante de la contaminación del suelo por los productos químicos contaminantes y de la pérdida subsiguiente de estas sustancias del suelo (Alcock et al., 1993). Los análisis de suelos del Reino Unido que datan desde los primeros años de la década de 1940 hasta 1992 mostraron que los

Copyrighted material

niveles de BPC aumentaron abruptamente desde los años cuarenta, alcanzando los niveles máximos alrededor de 1970. Posteriormente, los niveles disminuyeron marcadamente y ahora han regresado a las concentraciones de los años cuarenta. Esta caída se acompañó por un cambio en la distribución hacia los BPC más clorados, lo que se atribuyó a la volatilización y al transporte a larga distancia de los BPC más ligeros fuera del suelo. Estas tendencias son paralelas a los niveles de fabricación y uso de BPC en el Reino Unido desde los primeros años de la década de 1940 al presente. Esto es consistente con la observación de que se han encontrado concentraciones relativamente altas de PCB en remotas regiones árticas y sub-árticas, atribuidas a la condensación en climas más fríos de BPC volatilizados en regiones más cálidas.

Se cree que algunos compuestos orgánicos contaminantes pasan a estar vinculados con el humus durante el proceso de humificación que ocurre en el suelo. Esto inmoviliza y desintoxica en gran medida a los compuestos. La unión de compuestos contaminantes por el humus es particularmente probable que ocurra con compuestos que tienen similitudes estructurales con las sustancias húmicas, tales como los compuestos fenólicos y anilínicos, ilustrados por los dos ejemplos siguientes:



Dichos compuestos pueden llegar a enlazarse covalentemente a las moléculas de sustancias húmicas, en gran medida a través de la acción de enzimas microbianas. Una vez enlazados, pueden considerarse como **residuos vinculados**, siendo muy resistentes a la extracción con disolventes por procedimientos que extraerían a compuestos no vinculados. Los compuestos en los residuos vinculados son resistentes al ataque biológico y químico.

El suelo recibe cantidades enormes de plaguicidas como resultado inevitable de su aplicación a las cosechas. La degradación y el destino eventual de estos pesticidas en el suelo determinan grandemente sus efectos ambientales. En la actualidad, se requiere un conocimiento detallado de estos efectos ahora para que sea autorizado un nuevo pesticida (en los Estados Unidos de América bajo el Acta o Ley Federal de Insecticidas, Fungicidas y Rodenticidas, FIFRA, por sus siglas en inglés). Entre los factores a ser considerados, están la sorción del plaguicida por el suelo; su lixiviación hacia el agua, en

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

relación con su potencial para la contaminación del agua; sus efectos sobre los microorganismos y en la vida animal en el suelo y la posible producción de productos de degradación relativamente más tóxicos.

La adsorción por el suelo es un aspecto importante de la degradación del pesticida y desempeña un fuerte papel en la velocidad y el grado de degradación. El grado de adsorción y la velocidad y magnitud de la degradación son influidos por otros factores. Algunos de éstos, como la solubilidad, la volatilidad, la carga, la polaridad y la estructura y el tamaño de las moléculas, son propiedades del medio. La adsorción de un pesticida por los componentes del suelo puede tener varios efectos. Bajo algunas circunstancias, retarda la degradación separando el pesticida de las enzimas microbianas que lo degradan, mientras que bajo otras circunstancias ocurre lo contrario. Las reacciones de degradación puramente química pueden ser catalizadas por la adsorción. La pérdida del plaguicida por volatilización o lixiviación disminuye. La toxicidad de un herbicida para las plantas puede reducirse por la sorción en el suelo. Las fuerzas que unen un pesticida con las partículas del suelo pueden ser de varios tipos. La adsorción física involucra a las fuerzas de van der Waals que se originan a partir de las interacciones dipolo-dipolo entre la molécula del plaguicida y las partículas cargadas del suelo. El intercambio iónico es especialmente eficaz para retener los compuestos orgánicos catiónicos, como el herbicida paraquat

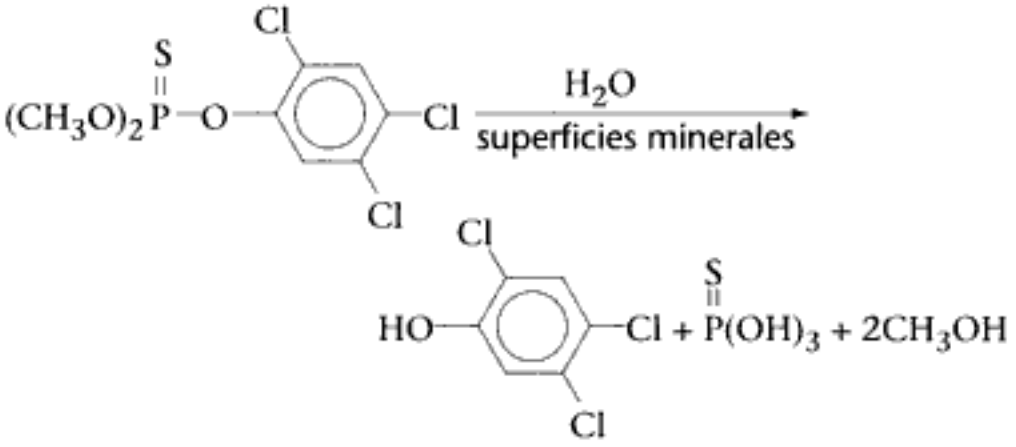


junto a las partículas aniónicas del suelo. Algunos plaguicidas neutros se vuelven catiónicos por protonación y se retienen en la forma protonada positiva. El puente de hidrógeno es otro mecanismo por el cual algunos pesticidas son retenidos por el suelo. En algunos casos, un pesticida puede actuar como un ligando, coordinándose con metales en la materia mineral del suelo.

Las tres vías primarias por las que los pesticidas se degradan en o sobre el suelo son la *degradación química*, las *reacciones fotoquímicas* y, la más importante, la *biodegradación*. Varias combinaciones de estos procesos pueden operar en la degradación de un plaguicida.

Se ha observado experimentalmente la **degradación química** de pesticidas en suelos y arcillas esterilizados para eliminar toda actividad microbiana. Por ejemplo, se ha mostrado que las arcillas catalizan la hidrólisis del tiofosfato de o,o-dimetil-o-2,4,5-triclorofenilo (también llamado "trolene", "ronnel", "etrolene" o triclorometafós), un efecto atribuido a los grupos OH en la superficie del mineral:

Copyrighted material



(7.7.7)

En el suelo ocurren muchas otras reacciones hidrolíticas puramente químicas de plaguicidas. Se sabe que varios pesticidas experimentan reacciones fotoquímicas, es decir, reacciones químicas efectuadas por la absorción de luz (ver los Capítulos 8 y 9). Frecuentemente, se forman isómeros de los pesticidas como productos. Muchos de los estudios publicados se aplican a pesticidas en el agua o en películas delgadas y las reacciones fotoquímicas de plaguicidas en las superficies del suelo y de las plantas permanecen como un tema especulativo.

Biodegradación y la rizosfera

Aunque los insectos, lombrices de tierra y las plantas pueden desempeñar roles en la **biodegradación** de plaguicidas y otros contaminantes químicos orgánicos, los microorganismos tienen el papel más importante. En el Capítulo 3 se dan varios ejemplos de degradación de especies químicas orgánicas mediada por microorganismos.

La **rizosfera**, la capa de suelo en que las raíces de la planta son especialmente activas, es una parte particularmente importante del suelo con respecto a la biodegradación de desechos. Es una zona de elevada concentración de biomasa y está fuertemente influida por el sistema de raíces de la planta y los microorganismos asociados con ellas. La rizosfera puede tener más de diez veces la biomasa microbiana por unidad de volumen comparada con las zonas no rizosféricas del suelo. Esta población varía con las características del suelo, las características de la planta y de la raíz, el contenido de humedad y el grado de exposición al oxígeno. Si esta zona se expone a compuestos contaminantes, pueden estar presentes también microorganismos adaptados a su biodegradación.

Las plantas y los microorganismos exhiben una fuerte relación sinérgica en la rizosfera, lo que beneficia a la planta y permite que existan poblaciones muy elevadas de microorganismos rizosféricos. Células epidérmicas excretadas por la raíz según va creciendo, hidratos de carbono, aminoácidos y el mucílago lubricante del crecimiento de raíces, segregado por éstas, propor-

Copyrighted material

cionan nutrientes para el crecimiento de los microorganismos. Los vellos de la raíz proporcionan una superficie biológica hospitalaria para la colonización por los microorganismos.

Se ha demostrado la biodegradación de varios compuestos orgánicos sintéticos en la rizosfera. Lógicamente, los estudios en esta área se han focalizado a herbicidas e insecticidas de uso habitual en las cosechas. Entre las especies orgánicas para las cuales se ha demostrado la biodegradación intensificada en la rizosfera, están el herbicida 2,4-D, paratión, carbofurán, atrazina, diazinon, hidrocarburos volátiles aromáticos alquílicos y aromáticos, clorocarbonos y surfactantes o agentes activos superficiales (conocidos anteriormente como tensoactivos).

7.11 Pérdida y degradación del suelo

El suelo es un recurso frágil que puede perderse por erosión o puede llegar a estar tan degradado que ya no sea útil para mantener las cosechas. Las propiedades físicas del suelo y, por consiguiente, su susceptibilidad a la erosión, se afectan fuertemente por las prácticas de cultivo a que se somete el suelo.

La **desertificación** (Anónimo, 2003) se refiere al proceso asociado con la sequía y la pérdida de fertilidad por la que el suelo se vuelve incapaz para hacer crecer cantidades significativas de vida vegetal. La desertificación causada por las actividades humanas es un problema común globalmente, que ocurre en diversas zonas, como Argentina, el Sahara, Uzbekistán, el Sudoeste de los Estados Unidos de América, Siria y Malí. Es un problema que data de muchos siglos atrás con la introducción de animales de pastoreo en áreas donde la lluvia y la cubierta del terreno eran escasas. El ejemplo más notable es la desertificación, agravada por las cabras domesticadas, en la región del Sahara. La desertificación involucra varios factores interrelacionados, incluyendo la erosión, las variaciones del clima, la disponibilidad de agua, la pérdida de fertilidad, la pérdida de humus del suelo y el deterioro de las propiedades químicas del suelo.

Un problema relacionado es la **deforestación**, es decir, la pérdida de bosques. El problema es particularmente agudo en las regiones tropicales donde los bosques contienen la mayor parte de las especies existentes de animales y plantas. Además de la extinción de estas especies, la deforestación puede causar una deterioración devastadora del suelo a través de la erosión y la pérdida de nutrientes.

La **erosión del suelo** es la pérdida de suelo por la acción del agua y el viento; el agua es la fuente primaria de erosión (Toy et al., 2002). Millones de toneladas de mantillo son arrastradas por el Río Mississippi hasta su desembocadura cada año. Cerca de un tercio del mantillo de los Estados Unidos de América se ha perdido desde que la agricultura empezó en el continente. La Figura 7.7 muestra el patrón de erosión del suelo en la parte continental de los Estados Unidos de América en 1977.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

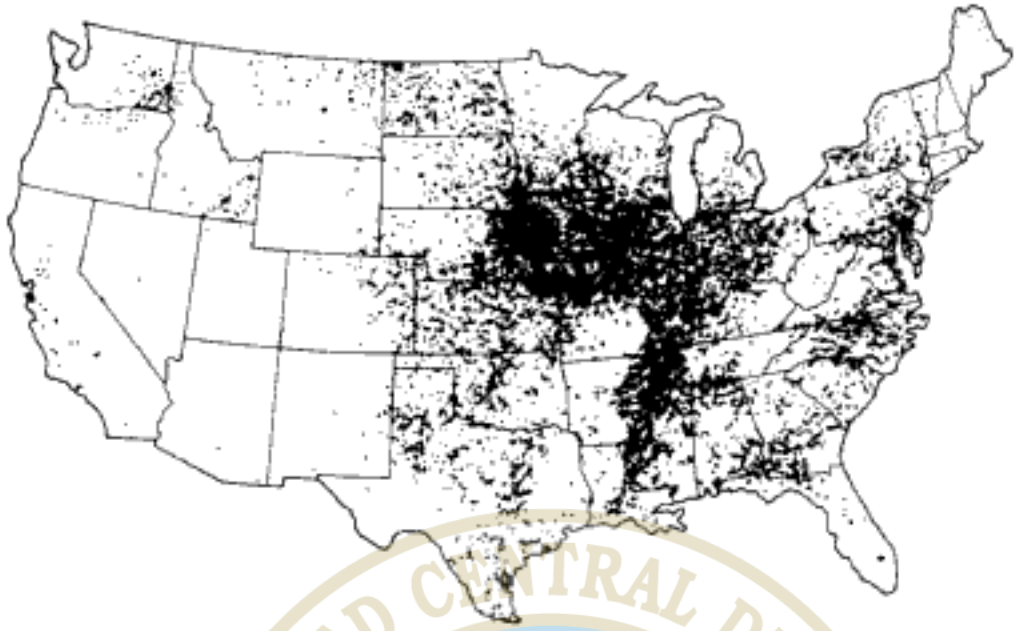


Figura 7.7 Modelo de erosión del suelo en la parte continental de los Estados Unidos de América en 1977. Las áreas oscuras indican las localidades donde está ocurriendo la mayor erosión

La erosión del viento, como la que ocurre en los suelos de las llanuras altas, generalmente secas, de zonas como las del lado oriental del estado de Colorado, en los Estados Unidos de América, plantea otra amenaza. Después de los días del "Dust Bowl" de los años treinta del Siglo XX, a gran parte de este terreno se le permitió volver a ser praderas y el mantillo se retuvo en su lugar por los fuertes sistemas de raíces de las cubiertas de pastos. Sin embargo, en un esfuerzo por cosechar más trigo y mejorar el valor de venta del suelo, gran parte de éste se devolvió después a la agricultura "productiva". Aunque las praderas recién cultivadas pueden producir bien durante uno o dos años, los nutrientes y la humedad del suelo se agotan rápidamente y el suelo se vuelve muy susceptible a la erosión por el viento.

La preservación del suelo de la erosión se denomina comúnmente **conservación del suelo**. Hay varias soluciones al problema de la erosión del suelo. Algunas son prácticas agrícolas antiguas, muy conocidas, como el terraceo, arar siguiendo las curvas de nivel y plantar los campos, periódicamente, con "cultivos de cubiertas" como el trébol. Para algunas cosechas la agricultura de no roturación, ahora normalmente llamada "roturación de conservación" (Coughenour y Chamala, 2000), reduce en gran medida la erosión. Esta práctica consiste en plantar una cosecha junto con el residuo de la cosecha del año anterior sin arar. Se matan las malas hierbas en el surco de la cosecha recientemente plantada por la aplicación de un herbicida antes de sembrar. El residuo superficial del material de la planta dejado encima del suelo previene la erosión.

Copyrighted material

Otra solución, más experimental, al problema de la erosión del suelo es el cultivo de plantas perennes que desarrollan grandes sistemas de raíces y brotan cada primavera después de haber sido cosechadas el otoño anterior. Por ejemplo, se ha desarrollado una planta de maíz perenne cruzando el maíz doméstico con su antepasado distante silvestre, "teocintle" (*Euchlanea mexicana*, Schrad., *Euchlanea luxurians*, Dur et Asch., o maíz de los dioses, del náhuatl, *teo*, dios y *cintli*, maíz), que crece en México y América Central. Desgraciadamente, la planta resultante no da los rendimientos de las variedades tradicionales de grano. Debe señalarse que la capacidad de una planta anual para propagarse, depende de la producción de grandes cantidades de semillas, mientras que una planta perenne debe desarrollar un fuerte sistema de raíces con crecimientos bulbosos llamados rizomas que guardan el alimento para el año venidero. Sin embargo, es posible que la aplicación de la ingeniería genética (ver la Sección 7.12) pueda producir el desarrollo de cosechas perennes con buenos rendimientos de semillas. El cultivo de semejante cosecha reduciría en gran parte la erosión del suelo.

Las plantas perennes mejor conocidas son los árboles, que son muy eficaces deteniendo la erosión del suelo. La madera de los árboles puede usarse como combustible de biomasa, como fuente de materias primas y como alimento (ver más adelante). Hay un tremendo potencial aún sin desarrollar para aumentar la producción de biomasa de los árboles. Se han desarrollado algunos árboles híbridos con velocidades de crecimiento espectaculares.

El uso más importante de la madera es, por supuesto, como material de construcción. Este uso continuará siendo importante, pues los precios más altos de la energía incrementan los costes o costos de otros materiales de construcción como acero, aluminio y cemento. La madera es, aproximadamente, 50 por ciento de celulosa que puede ser hidrolizada por procesos enzimáticos para producir glucosa, su monómero. La glucosa puede usarse directamente como alimento, fermentarse a alcohol etílico para combustible ("gasohol", mezcla de gasolina y etanol), o emplearse como fuente de carbono y energía para las levaduras productoras de proteínas. Dados éstos y otros usos potenciales, el futuro de los árboles como cosecha ambientalmente deseable y aprovechable es muy prometedor.

Suelo y recursos hídricos

La conservación del suelo y la protección de los recursos hídricos están fuertemente interrelacionados. La mayor parte del agua dulce precipita inicialmente en el suelo y la condición de éste determina mucho el destino y la cantidad de agua que queda en condiciones para ser utilizable. El área de terreno en la que caen las lluvias se llama **cuenca**. Además de colectar el agua, la cuenca determina la dirección y velocidad del flujo y el grado de infiltración del agua en los acuíferos subterráneos (ver el ciclo hidrológico en la Figura 2.2). Las velocidades excesivas del flujo de agua previenen la infil-

Copyrighted material

tración, llevan a inundaciones repentinas y causan la erosión del suelo. Afortunadamente, las medidas que se toman para mejorar la utilidad del suelo como cuenca ayudan también a prevenir la erosión. Algunas de estas medidas comprenden la modificación del contorno del suelo, particularmente la construcción de terrazas, canales y estanques para retener el agua. Los canales se plantan con hierba para prevenir la erosión, y pueden plantarse cosechas que retengan agua y fajas de árboles en el contorno para lograr el mismo objetivo La reforestación y el control de las prácticas dañinas de pastoreo conservan tanto el suelo como el agua.

7.12 Ingeniería genética y agricultura

El núcleo de las células vivientes contiene la instrucción genética para la reproducción celular. Estas instrucciones están en forma de un material especial llamado ácido desoxirribonucleico, ADN. En combinación con las proteínas, el ADN constituye los cromosomas celulares. Durante la década de 1970 la capacidad de manipular el ADN a través de la ingeniería genética se convirtió en realidad y desde entonces se ha vuelto la base de una industria importante. Tal manipulación entra en la categoría de la tecnología del ADN recombinante. El ADN recombinante recibe su nombre del hecho de que contiene ADN de dos organismos diferentes, recombinados juntos. Esta tecnología promete algunos desarrollos excitantes en la agricultura y, de hecho, se espera que lleve a una "segunda revolución verde" (Conway, 1999).

La primera "revolución verde" de mediados de la década de 1960 usó técnicas convencionales de cruce de plantas, de cruce selectivo, hibridación, polinización cruzada y cruce en retroceso, para desarrollar nuevas cepas de arroz, trigo, y maíz que, cuando se combinaron con los fertilizantes químicos, produjeron cosechas con incrementos espectaculares en los rendimientos. Por ejemplo, la producción de trigo de la India aumentó en un 50 por ciento usando variedades como el Lerma Rojo, desarrollado en México en la cuenca del río Lerma. Trabajando a nivel celular, sin embargo, es posible acelerar grandemente el proceso de cruce de la planta. Así, pueden desarrollarse plantas que resistan enfermedades particulares, crezcan en el agua de mar, o tengan mucho mayor productividad. Existe la posibilidad para desarrollar tipos completamente nuevos de plantas.

Una posibilidad prometedora con la ingeniería genética es el desarrollo de plantas que, auque no sean leguminosas, fijen su propio nitrógeno. Por ejemplo, si el maíz fijador de nitrógeno pudiera desarrollarse, los ahorros en fertilizante serían enormes. Más aún, dado que el nitrógeno se fija en forma orgánica en las estructuras de las raíces de la planta, no habría escorrentía contaminante de los fertilizantes químicos aplicados en los campos.

Otra posibilidad prometedora con la ingeniería genética es el aumento de la eficiencia de la fotosíntesis. Las plantas sólo utilizan aproximadamente el

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

uno por ciento de la luz del sol que impacta sobre sus hojas, así que hay espacio apreciable para mejoras en esta área.

Pueden aplicarse técnicas de cultivo celular en las que se permite que billones de células crezcan en un medio y desarrollen mutantes que, por ejemplo, podrían ser resistentes a virus particulares o herbicidas o podrían tener otras cualidades deseables. Si las células con las calidades deseadas pueden regenerarse en las plantas enteras, pueden obtenerse resultados que podrían haber tomado décadas usando las técnicas convencionales de cruce de plantas.

A pesar del potencial enorme de la "revolución verde," la ingeniería genética y el cultivo más intensivo del suelo para producir comida y fibra, no puede contarse con estas tecnologías para soportar un aumento incontrolado en la población mundial, tan sólo pueden posponer las inevitables consecuencias del crecimiento de la población. Los cambios en el clima que resultan del calentamiento global (el efecto invernadero, Sección 9.18), la disminución del ozono (por los clorofluorocarburos, Sección 9.20) o los desastres naturales como erupciones volcánicas masivas o colisiones con los grandes meteoritos pueden y prácticamente lo harán, producir condiciones de hambre mundial en el futuro que ninguna tecnología agrícola será capaz de aliviar.

Ha habido fuerte resistencia a las cosechas y ganado transgénicos en algunas regiones del planeta. Esto es especialmente cierto en Europa donde están en vigor restricciones sobre alimentos modificados genéticamente y estrictos requisitos de rotulación. Una preocupación particular con las cosechas genéticamente modificadas, GM en Europa y México es la posibilidad de transferencia de genes a variedades no-GM o incluso a plantas silvestres que podrían actuar como malas hierbas. Esto podría ocurrir con la polinización cruzada del maíz GM a otras variedades de maíz por medio del polen.

7.13 Química verde y agricultura sustentable o sostenible

La práctica de la química verde puede reforzar significativamente la productividad y la sostenibilidad agrícolas (Hjeresen y Rangel-González, 2002). Para entender por qué esto es así es útil considerar algunos de los problemas que han surgido de los adelantos espectaculares en la productividad agrícola con la aplicación de tecnologías avanzadas durante los últimos 100 años:

1. Los pesticidas, herbicidas y fertilizantes y sus productos se han acumulado en los suelos agrícolas y en las aguas, llevando a efectos adversos en la fauna, en el medio ambiente y, potencialmente, también en los seres humanos.

Copyrighted material

2. Los organismos que no son "objetivo" se han visto afectados y los insectos y malas hierbas han desarrollado resistencia a los agentes usados en su erradicación.
3. El personal pobremente entrenado e inadecuadamente protegido en los países menos desarrollados, ha sufrido los efectos adversos de los productos agrícolas modernos.
4. Han surgido problemas de gestión de residuos, con respecto a los pesticidas obsoletos.

La aplicación de la química verde a la agricultura es prometedora para la prevención o el alivio de problemas como éstos.

La agricultura es una ciencia relativa a los organismos vivos aplicada a las necesidades humanas de producción de alimentos y fibra. Así, al intentar encontrar enfoques de la agricultura más sostenibles y amigables con el medio ambiente es razonable mirar a los ecosistemas naturales que han evolucionado durante eones y que permiten prosperar a la variada gama de especies de plantas y animales. Semejante enfoque se basa en la **biomimética**, en la que los seres humanos intentan imitar los sistemas de vida naturales.

Los plaguicidas que proceden de fuentes naturales como plantas o bacterias se llaman **biopesticidas o bioplaguicidas**. Estas sustancias son normalmente más amigables ambientalmente que los pesticidas sintéticos, aunque no debe hacerse la suposición trivial de que cualquier cosa procedente de una fuente natural es automáticamente más segura que los compuestos sintéticos. Algunas sustancias, como el *botulinum* de las bacterias *Clostridium botulinus* o el ricino de las semillas del ricino están entre las sustancias más tóxicas conocidas. En casos donde el material genético se introduce en las plantas, hay la posibilidad que el material pueda entrar en especies silvestres, como las malas hierbas, con consecuencias imprevistas. Hay también preocupación porque las proteínas de los bioplaguicidas puedan ser alérgenos. Las tres categorías principales de biopesticidas se relacionan a continuación (Anónimo, 2004):

1. Plaguicidas microbianos compuestos por microorganismos, como las células productoras de insecticidas de la bacteria *Bacillus thuringiensis*
2. Protectores incorporados a la planta, como las diseñadas genéticamente para fabricar el insecticida producido por el *Bacillus thuringiensis*
3. Pesticidas bioquímicos que controlan las plagas por efectos no tóxicos, como atrayentes sexuales que confunden las actividades reproductoras de los insectos

Las ventajas de los bioplaguicidas incluyen una toxicidad generalmente más baja que los pesticidas convencionales, alta especificidad para las plagas de interés, efectividad en cantidades muy pequeñas y rápida descomposición. Los bioplaguicidas generalmente son más eficaces cuando se usan en un programa de manejo integral de plagas.

Copyrighted material

Un enfoque biomimético prometedor es el uso de pesticidas y feromonas producidos de forma natural en el combate contra las plagas. Las feromonas son sustancias producidas por los organismos, especialmente insectos, en cantidades pequeñas que se usan para la comunicación, sobre todo con respecto a la reproducción. Debido a sus toxicidades bajas, especificidades para los tipos de insectos y las pequeñas cantidades requeridas, las feromonas parecen ser amigables ambientalmente. Algunos insectos pueden detectar una sola molécula de feromona.

Algunas feromonas son compuestos relativamente simples. Un ejemplo es el salicilato de metilo que es liberado por algunas plantas infestadas con insectos como los áfidos. Este compuesto es un anti-afrodisíaco segregado por los áfidos machos durante el apareamiento para hacer las hembras no atractivas a otros machos. La descarga de esta sustancia en la vecindad de cosechas infestadas por áfidos interfiere con la reproducción de estos insectos (Torbjorn, 2001).

Otra estrategia que usa feromonas, es poner estos materiales en trampas que contienen insecticidas. Las cantidades de feromonas requeridas son mínimas, tan pequeñas como 50 mg por trampa. Por ejemplo, la polilla conocida en inglés como "diamondback moth", una plaga de la col, puede controlarse con trampas cebadas con su feromona y que contienen el insecticida permetrina.

El control de plagas basado en feromonas ha resultado ser especialmente eficaz en el control de polillas que son plagas para un número significativo de cosechas. Una de ellas es la polilla gitana, que es un problema serio para los árboles de los bosques productivos. Otro es la polilla mimosa (conocida en inglés como "coddling moth") que es la plaga más importante en los manzanales del Estado de Washington, en los Estados Unidos de América.

Uno de los factores que disuaden mayormente el uso extendido de las feromonas para el control de insectos es su coste o costo económico. Ahora están usándose las tecnologías de ADN recombinante para posibilitar que microorganismos como las levaduras produzcan feromonas y, de esta manera, poder reducir significativamente, los precios de las feromonas para el control de plagas.

Están en marcha desarrollos para encontrar productos naturales con propiedades insecticidas. El mayor éxito hasta la fecha con insecticidas de productos naturales, ha sido con los materiales proteicos producidos por cepas de *Bacillus thuringiensis* (Bt). Consisten en una familia de proteínas que son selectivas para varias plagas de insectos. El Bt destruye las larvas del insecto causando que sus tractos digestivos se deterioren, pero no es apreciablemente tóxico a los organismos que no son insectos y se descompone en el medio ambiente. Se han introducido, en el maíz y en otras cosechas genes que producen Bt por las técnicas de ADN recombinante y gran parte de las cosechas de maíz y algodón que crecen ahora en los Estados Unidos de América y en algunos otros países consisten de estas cepas modificadas genéticamente.

Otro plaguicida procedente de fuentes naturales es el "Spinosad" de Dow Agrosciences, producido por la bacteria *Saccaropolyspora spinosa*. Esta sustancia es una neurotoxina para plagas de insectos que aflige a varias cosechas de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

Se han encontrado algunas correlaciones geográficas con la ocurrencia de cáncer, las cuales podrían deberse al tipo del suelo y su influencia en los alimentos. Una alta incidencia de cáncer de estómago ocurre en áreas con ciertos tipos de suelo en los Países Bajos, los Estados Unidos de América, Francia, Gales y Escandinavia. Estos suelos tienen un alto contenido de materia orgánica, son ácidos y están frecuentemente anegados.

Una posible razón para la existencia de "suelos productores de cáncer de estómago" es la producción de metabolitos secundarios que causan cáncer por parte de plantas y microorganismos. Los metabolitos secundarios son compuestos bioquímicos que no son de ningún uso evidente para el organismo que los produce. Se cree que se forman de los precursores de metabolitos primarios cuando estos se acumulan hasta niveles excesivos.

El papel del suelo en la salud ambiental no se conoce de forma definida y no ha sido estudiado tan extensivamente como merece. La cantidad de investigaciónes sobre la influencia del suelo en la producción de alimentos que sean más nutritivos y tengan más bajos contenidos de sustancias tóxicas de origen natural, es bastante pequeña comparada con las investigaciones sobre incrementos de productividad del suelo. Es de esperar que los aspectos de salud ambiental del suelo y sus productos reciban mucho mayor énfasis en el futuro.

Contaminación química

Las actividades humanas y, más comúnmente, la aplicación de plaguicidas, pueden contaminar los alimentos originados en el suelo. En 1982 se encontró que la leche de varias lecherías en la isla hawaiana de Oahu contenía altos niveles del insecticida "heptaclor", el cual provenía de las hojas de piña contaminadas y desmenuzadas para alimentar al ganado. Aunque el heptaclor fue prohibido para la mayoría de las aplicaciones, los cosechadores hawaianos de piña obtuvieron permiso federal especial para usarlo en el control de cierta plaga (conocida en inglés como "mealybug wilt"). Al final de los años de la década de 1980, los residuos del regulador de crecimiento Alar en las manzanas causaron una controversia considerable en el mercado, cuando se encontró como contaminante en las manzanas y en sus productos.

Una posible fuente de contaminación del suelo es el resultado de reciclar los desechos industriales como fertilizantes (Anónimo, 1998). Según datos recopilados por el Grupo de Trabajo Ambiental (EWG, por sus siglas en inglés), durante los años noventa del Siglo XX, se usaron aproximadamente 25 millones de kg por año de residuos potencialmente tóxicos para preparar fertilizantes que contenían niveles elevados de arsénico, cadmio, plomo, materiales radiactivos y dioxinas. Una fuente potencial de contaminación por metales pesados en los fertilizantes es la ceniza de los hornos que se usa para reciclar el acero y que se procesa, normalmente, para proporcionar zinc a los suelos deficientes de ese elemento.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Literatura citada

Alcock, R. E., Johnston, A. E., McGrath, S. P., Berrow, M. L., Jones, Kevin C. 1993. "Long-Term Changes in the Polychlorinated Biphenyl Content of United Kingdom Soils." *Environmental Science and Technology*, **27**, 1918-1923.

Anónimo. 2004. "What are Biopesticides?" U. S. Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/.

Anónimo. 2003. *21st Century Agriculture: A Critical Role for Science and Technology.* United States Dept. of Agriculture, Washington, DC, EEUUA.

Anónimo. 1998. "Waste Recycled into Fertilizer Contains Toxics." *Chemical and Engineering News*, March 30, p. 29.

Arai, Yuji, Lanzirotti, A., Sutton, S., Davis, J. A., Sparks, D. L. 2003. "Arsenic Speciation and Reactivity in Poultry Litter." *Environmental Science and Technology*, **37**, 4083-4090.

Brady, Nyle C., Weil, Ray R. 2002. *The Nature and Properties of Soils.* 13a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Conway, Gordon. 1999. *The Doubly Green Revolution: Food for All in the 21st Century.* Cornell University Press, Ithaca, NY, EEUUA.

Coughenour, C. Milton, Chamala, Shankariah. 2000. *Conservation Tillage and Cropping Innovation: Constructing the New Culture of Agriculture.* Iowa State University Press, Ames, Iowa, EEUUA.

Fageria, N. K., Baligar, V. C., Clark, R. B. 2002. *Micronutrients in Crop Production. Advances in Agronomy*, **77**, 185-268.

Fortin, Josee. 2003. "Fate of Pesticides in Organic Soils". En *Organic Soils and Peat Materials for Sustainable Agriculture.* Leon-Etienne Parent y Piotr Ilnicki, Eds., pp. 151-174. CRC Press LLC. EEUUA.

Gevao, Bondi, Jones, Kevin C., Semple, Kirk T., Craven, Andrew, Burauel, Peter. 2003. "Nonextractable Pesticide Residues in Soil." *Environmental Science and Technology*, **37**, 138A-144A.

Hjeresen, Dennis L., Rangel-González, R. 2002. "Can Green Chemistry Promote Sustainable Agriculture?" *Environmental Science and Technology*, **36** 103A-107A.

Huang, Jianwei W., Blaylock, Michael J., Kapulnik, Yoram, Ensley, Burt W. 1998. "Phytoremediation of Uranium-Contaminated Soils: Role of Organic Acids in Triggering Uranium Hyperaccumulation in Plants." *Environmental Science and Technology*, **32**, 2004-2008.

Hunter, Beatrice Trum. 2004. *Soil and Your Health: Healthy Soil is Vital to Your Health.* Basic Health Publications, North Bergen, NJ, EEUUA.

Persans, Michael W., Salt, David E. 2000. "Possible Molecular Mechanisms Involved in Nickel, Zinc and Selenium Hyperaccumulation in Plants." *Biotechnology & Genetic Engineering Reviews*, **17**, 389-413.

Ritter, Stephen K. 2003. "Green Rewards". *Chemical and Engineering News*, June 30, pp. 30-35.

Schwab, A. P. 2000. "The Soil Solution". En *Handbook of Soil Science*, Malcolm E. Sumner, Ed., CRC Press, pp. B85-B122. Boca Raton, Florida, EEUUA.

Copyrighted material

Singh, O., Labana, V. S., Pandey, G., Budhiraja, R., Jain, R. K. 2003. "Phytoremediation: An Overview of Metallic Ion Decontamination from Soil." *Applied Microbiology and Biotechnology*, **61**, 405-412.

Stevenson, F. J. 1994. *Humus Chemistry*. 2a ed., John Wiley and Sons, Somerset, NJ, EEUUA.

Torbjorn, Norin. 2001. "Pheromones and Kairomones for Control of Pest Insects." *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 607-612.

Toy, Terrence J., Foster, George R., Renard, Kenneth G. 2002. *Soil Erosion: Processes, Prediction, Measurement, and Control*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Xu, J. M., Gan, J., Papiernik, S. K., Becker, J. O., Yates, S. R. 2003. "Incorporation of Fumigants into Soil Organic Matter." *Environmental Science and Technology*, **37** 1288-1291.

Yang, Yaning, Sheng, Guangyao. 2003. "Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns." *Environmental Science and Technology*, **37** 3635-3639.

Referencias complementarias

Altieri, Miguel A. 2001. *Genetic Engineering in Agriculture: The Myths, Environmental Risks, and Alternatives*. Food First Books, Oakland, CA, EEUUA.

Anderson, Terry L., Yandle, Bruce. 2001. *Agriculture and the Environment: Searching for Greener Pastures*. Hoover Institution Press, Stanford, CA, EEUUA.

Anónimo. 1999. Soil and Water Conservation Society. *Soil Quality and Soil Erosion*, CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Anónimo. 1992. MidWest Plan Service, Agricultural and Biosystems Engineering Dept., *Conservation Tillage Tystems and Management: Crop Residue Management With No-Till, Ridge-Till, Mulch-Till*. Iowa State University, Ames, IA, EEUUA.

ASTM, 2003. *Pesticide Formulations and Delivery Systems: Meeting the Challenges of the Current Crop Protection Industry*, ASTM, West Conshohocken, PA, EEUUA.

Boardman, John, Favis-Mortlock, David, Eds. 1998. *Modelling Soil Erosion by Water*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania.

Bohn, Hinrich L., McNeal, Brian L., O'Connor, George A. 2001. *Soil Chemistry*. 3a ed., Wiley, Nueva York, EEUUA.

Brady, Nyle C., Weil, Ray R. 1999. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Coats, Joel R., Yamamoto, Hiroki Eds. 2003. *Environmental Fate and Effects of Pesticides*. American Chemical Society, Washington, DC, EEUUA.

Conway, Gordon R., Barbier, Edward B. 1990. *After the Green Revolution. Sustainable Agriculture for Development*. Earthscan Publications, Londres, Reino Unido.

Evangelou, V. P., Evangelou, Bill. 1998. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Farndon, John. 2004. *Life in the Soil*. Blackbirch Press, San Diego, CA, EEUUA.

Harpstead, Milo I., Sauer, Thomas J., Bennett, William F. 1997. *Soil Science Simplified*. Iowa State University Press, Ames, IA, EEUUA.

Copyrighted material

Hoddinott, Keith B. Ed. 1996. *Superfund Risk Assessment in Soil Contamination Studies*. 2o. volumen, ASTM, West Conshohocken, PA, EEUUA.

Ignacimuthu, S., Sen, A. Eds. 2001. *Microbials in Insect Pest Management*. Science Publishers, Enfield, NH, EEUUA.

Khachatourians, George C. 2002. Transgenic Plants and Crops, Marcel Dekker, Nueva York, EEUUA.

Lal, Rattan. 1999. *Soil Quality and Soil Erosion*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Lal, Rattan. 1998. *Methods for Assessment of Soil Degradation*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Lal, Rattan 2003. *Soil Degradation in the United States: Extent, Severity, and Trends*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Liang, G. H., Skinner, D.Z. Eds, 2004. *Genetically Modified Crops: Their Development, Uses, and Risks*. Food Products Press, Nueva York, EEUUA.

Maredia, K. M., Dakouo, D., Mota-Sánchez, D. Eds. 2003. *Integrated Pest Management in the Global Arena*. CABI Publishers, Nueva York, EEUUA.

Miller, Raymond W., Gardiner, Duane T., Miller, Joyce U. 1998. *Soils in Our Environment*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Milne, G. W. A. 2003. *Pesticides: An International Guide to 1800 Pest Control Chemicals*. 2a ed., Ashgate, Burlington, VT, EEUUA.

Montgomery, John H., Ed. 1997. *Agrochemicals Desk Reference*. 2a ed., CRC Press/ Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Norris, Robert F., Caswell-Chen, P., Kogan, Marcos. 2003. *Concepts in Integrated Pest Management*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Paul, Eldor Alvin, Clark, Francis E. Eds., 1996. *Soil Microbiology and Biochemistry*. 2a ed., Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Plaster, Edward J. 1997. *Soil Science and Management*. Delmar Publishers, Albany, NY, EEUUA.

Reilly, John M., Ed. 2002. *Agriculture: The Potential Consequences of Climate Variability and Change for the United States*, Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Singer, Michael J., Munns, Donald N. 1996. *Soils: An Introduction*, 3a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Sparks, Donald L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. 2a ed., Academic Press, Boston, EEUUA.

Tan, Kim H. 1998. *Principles of Soil Chemistry*, 3a ed., Marcel Dekker, Inc., Nueva York, EEUUA.

Tate, Robert L. 2000. *Soil Microbiology*, 2a ed., John Wiley, Nueva York, EEUUA.

Titi, Adel El, 2003. *Soil Tillage in Agroecosystems*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Toy, Terrence J., Foster, George R., Renard, Kenneth G. 2002. *Soil Erosion: Processes, Prediction, Measurement, and Control*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Uri, Noel D. 1998. "The Role of Public Policy in the Use of Conservation Tillage in the USA." *Science of the Total Environment*, **216**, 89-102.

Wheeler, Willis B. 2002. *Pesticides in Agriculture and the Environment*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Wolf, Benjamin, Snyder, George. 2003. *Sustainable Soil Science: Using Organic Matter to Improve Crop Production*. Food Products Press, Nueva York, EEUUA.

Wolt, Jeffrey D. 1994. *Soil Solution Chemistry: Applications to Environmental Science and Agriculture*, John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Preguntas y problemas

1. Dé dos ejemplos de reacciones en que participan compuestos de hierro y manganeso y que pueden ocurrir en suelos anegados.
2. ¿Qué condiciones de temperatura y humedad favorecen el aumento de materia orgánica en el suelo?
3. Los "cat clay" son suelos que contienen un nivel alto de pirita de hierro, FeS_2. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se agrega a semejante suelo, produciendo sulfatos como prueba para su identificación. Sugiera la reacción química involucrada en esta prueba.
4. ¿Qué efecto en la acidez del suelo resultaría de la fertilización intensa con nitrato de amonio acompañada por la exposición del suelo al aire y la acción de bacterias aerobias?
5. ¿Cuántos moles de ión H^+ se consumen cuando 200 kilogramos de $NaNO_3$ experimentan la desnitrificación en el suelo?
6. ¿Cuál es el mecanismo primario por el cual el material orgánico en el suelo intercambia cationes?
7. La anegación prolongada del suelo **no** (a) aumenta la producción de NO_3^-, (b) aumenta la concentración de Mn^{2+}, (c) aumenta la concentración de Fe^{2+}, (d) tiene efectos dañinos sobre la mayoría de las plantas, (e) aumenta la producción de NO_4^+ a partir del NO_3^-.
8. De los fenómenos siguientes, el que eventualmente hace al suelo más básico es (a) eliminación de cationes metálicos por las raíces, (b) lixiviación del suelo con agua saturada en CO_2, (c) oxidación de la pirita del suelo, (d) fertilización con $(NH_4)_2SO_4$, (e) fertilización con KNO_3.
9. ¿Cuántas toneladas métricas de estiércol de granja son equivalentes a 100 kg de fertilizante 10-5-10?
10. ¿Cómo son los agentes quelantes que se producen a partir de los microorganismos edáficos involucrados en la formación del suelo?
11. ¿Qué compuesto específico es a la vez un producto de desecho animal y un fertilizante de importancia?
12. ¿Qué le ocurre a la proporción nitrógeno/carbono a medida que la materia orgánica se degrada en el suelo?
13. Para preparar un suelo rico para su aplicación en jardinería, un operador de invernadero mezcló 75% de suelo "normal" con 25% de turba. Estime la capacidad de intercambio de cationes en miliequivalentes/100 g del producto.
14. Explique por qué las plantas crecidas en suelos excesivamente ácidos o excesivamente básicos pueden experimentar deficiencia de calcio.
15. ¿Cuáles son los dos mecanismos por los que los aniones pueden ser retenidos por la materia mineral del suelo?

Copyrighted material

16. ¿Cuáles son las tres maneras principales por las que los plaguicidas o pesticidas pueden degradarse en o sobre el suelo?
17. La cal procedente de las colas de una mina de plomo, conteniendo 0.5% de este metal, fue aplicada en una proporción de 10 toneladas métricas por acre de suelo (0.404686 ha = 1 acre) e introducida hasta una profundidad de 20 cm. La densidad del suelo era de 2.0 g/cm^3 ¿A qué grado aumentó la carga de plomo en el suelo? Hay 640 acres por milla cuadrada y 1,609 metros por milla.
18. Haga corresponder el constituyente del suelo o de la solución del suelo en la columna izquierda con la condición del suelo descrita en la derecha, debajo

Alto contenido de Mn^{2+} en la solución del suelo	1. "Cat clays" que contienen niveles inicialmente altos de pirita, FeS_2
Exceso de H^+	2. Suelo en que la biodegradación no ha ocurrido en gran parte
Exceso de H^+ y SO_4^{2-}	3. Suelo anegado
Alto contenido orgánico	4. Suelo cuya fertilidad puede mejorarse añadiendo caliza

19. ¿Cuáles son los procesos que ocurren en el suelo que operan para reducir los efectos dañinos de los contaminantes?
20. ¿Bajo qué condiciones las reacciones

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

y

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

ocurren en el suelo? Nombre dos efectos perjudiciales que pueden ser el resultado de estas reacciones.
21. Cite cuatro efectos importantes de la materia orgánica en el suelo
22. ¿De qué manera se eliminan los iones potasio y amonio presentes en una fuente de agua para irrigación que ha sido tratada con fertilizante, por medio de su paso a través de un suelo rico en humus?

Copyrighted material

CAPÍTULO 8

Química ambiental de la atmósfera

8.1 La atmósfera y la química atmosférica

La atmósfera consiste en una capa delgada de gases mezclados que cubren la superficie de la Tierra. Excluyendo el agua, el aire atmosférico está constituido por 78.1% (en volumen) de nitrógeno, 21.0% de oxígeno, 0.9% de argón y 0.03% de dióxido de carbono. Normalmente, el aire contiene 1-3% de vapor de agua en volumen. Además, el aire contiene una gran variedad de gases a niveles de trazas, por debajo de 0.002%, como neón, helio, metano, kriptón, óxido nitroso, hidrógeno, xenón, dióxido de azufre, ozono, dióxido de nitrógeno, amoníaco y monóxido de carbono. El comportamiento de la atmósfera es consecuencia de los gases que contiene, tanto procedentes de fuentes naturales como antropogénicas y de las fuerzas físicas que actúan en ella (Fishman, 2003).

Dependiendo de la temperatura, la atmósfera se divide en varias capas. De éstas, las más importantes son la troposfera, que se extiende en altitud desde la superficie de la Tierra hasta aproximadamente 11 kilómetros (km) y la estratosfera desde esos 11 km hasta aproximadamente 50 km. La estratificación atmosférica se discute con más detalle en la Sección 8.3.

La fotoquímica y algunos términos importantes

En los Capítulos 8-10 se discuten varios aspectos de la química ambiental de la atmósfera. Los aspectos importantes de la química atmosférica incluyen los efectos de la radiación solar que inducen la fotólisis de gases traza y a la fotooxidación de otros gases traza oxidables en la troposfera (Derwent, 1999). La característica más importante de la química atmosférica es la ocurrencia de **reacciones fotoquímicas**, como consecuencia de la absorción de **fotones** de radiación electromagnética del sol, mayoritariamente, en la región ultravioleta del espectro por las moléculas del aire. Las reacciones fotoquímicas y la fotoquímica se discuten con más detalle en la Sección 8.8. Sin embargo, es importante presentar aquí algunos aspectos importantes de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

la fotoquímica para posibilitar la comprensión del resto del material en este capítulo:

1. Significado de **h:** La energía, E, de un fotón de luz visible o ultravioleta está dada por la ecuación, $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética, que es inversamente proporcional a su longitud de onda λ. La participación de un fotón en una reacción fotoquímica se muestra por la siguiente reacción con el ozono, O_3:

$$O_3 + h\nu\ (420\ \text{nm}) = O^* + O_2 \qquad (8.1.1)$$

2. La radiación ultravioleta tiene una frecuencia más alta que la luz visible y es, por consiguiente, más energética y más apropiada para romper los enlaces químicos en las moléculas que la absorben.
3. **Estado excitado*:** El producto de una reacción fotoquímica puede estar en un estado energético excitado electrónicamente, denotado por un asterisco, *, como se muestra en la reacción anterior para el átomo de oxígeno excitado, O*. Este exceso de energía electrónica puede hacer a las especies excitadas químicamente más reactivas.
4. **Radicales libres:** Especies que contienen un electrón no apareado denotado con un punto. La reacción de un átomo de oxígeno excitado con una molécula de vapor de agua,

$$O^* + H_2O = HO\bullet + HO\bullet \qquad (8.1.2)$$

produce dos radicales hidroxilo, HO•. Debido a la fuerte tendencia de apareamiento de los electrones, los radicales libres son normalmente muy reactivos y causan la mayoría de los procesos químicos importantes que ocurren en la atmósfera.
5. **Tercer cuerpo**, M: Una reacción importante en la estratosfera es aquella entre un átomo de oxígeno y una molécula de O_2

$$O + O_2 + M = O_3 + M \qquad (8.1.3)$$

para producir ozono estratoférico. En esta reacción, M es un tercer cuerpo, casi siempre una molécula de O_2 o N_2, que absorbe la energía liberada en la reacción que, de otra forma, causaría la disgregación de la molécula del producto.

Composición atmosférica

El aire seco hasta varios kilómetros de altitud consiste, principalmente, de dos **componentes mayores**, nitrógeno (78.08% en volumen) y oxígeno (20.95%). El argón (0.934%) y el dióxido de carbono (0.037%) pueden clasificarse como **componentes menores**, a los que deben añadirse cuatro **gases nobles** además del argón: neón (1.818×10^{-3}%), helio (5.24×10^{-4}%), kriptón (1.14×10^{-4}%) y xenón (8.7×10^{-6}%). También están presentes en la atmósfera, diferentes gases traza, los cuales se listan en la Tabla 8.1. El aire atmosférico puede contener 0.1-5% de agua en volumen, con un intervalo normal de 1-3%.

Copyrighted material

Tabla 8.1: Gases traza atmosféricos en aire seco, cerca del nivel del suelo

Gas o especie	Por ciento en volumen[a]	Fuentes principales	Proceso de eliminación de la atmósfera
CH_4	1.6×10^{-4}	Biogénico[b]	Fotoquímico[c]
CO	$\sim 1.2 \times 10^{-5}$	Fotoquímico, antropogénico[d]	Fotoquímico
N_2O	3×10^{-5}	Biogénico	Fotoquímico
NO_x[d]	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotoquímico, relámpagos, antropogénico[e]	Fotoquímico
HNO_3	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotoquímico	Lavado por la lluvia
NH_3	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogénico	Fotoquímico, lavado por precipitaciones
H_2	5×10^{-5}	Biogénico, fotoquímico	Fotoquímico
H_2O_2	$10^{-8} - 10^{-6}$	Fotoquímico	Lavado por la lluvia
HO[f]	$10^{-13} - 10^{-10}$	Fotoquímico	Fotoquímico
HO_2[f]	$10^{-11} - 10^{-9}$	Fotoquímico	Fotoquímico
H_2CO	$10^{-8} - 10^{-7}$	Fotoquímico	Fotoquímico
CS_2	$10^{-9} - 10^{-8}$	Antropogénico, biogénico	Fotoquímico
OCS	10^{-8}	Antropogénico, biogénico, fotoquímico	Fotoquímico
SO_2	$\sim 2 \times 10^{-8}$	Antropogénico, fotoquímico, volcánico	Fotoquímico
I_2	0 – traza	–	–
CCl_2F_2[g]	2.8×10^{-5}	Antropogénico	Fotoquímico
H_3CCCl_3[h]	$\sim 1 \times 10^{-8}$	Antropogénico	Fotoquímico

[a] Niveles en ausencia de mucha contaminación

[b] De fuentes biológicas o naturales (erupciones volcánicas, por ejemplo)

[c] Reacciones inducidas por la absorción de energía luminosa como se describe después en este capítulo y los dos siguientes

[d] Fuentes que surgen de actividades humanas

[e] Suma de NO, NO_2 y NO_3 de los cuales NO_3 es la especie reactiva principal en la atmósfera nocturna

[f] Radicales libres reactivos con un electrón no apareado, especies transitorias cuyas concentraciones disminuyen sustancialmente por la noche

[g] Clorofluorocarburo, Freón F-12

[h] Metilcloroformo

Copyrighted material

8.2 La importancia de la atmósfera

La atmósfera es una capa protectora que hace posible la vida en la Tierra y la protege del ambiente hostil del espacio exterior. La atmósfera es la fuente de dióxido de carbono para la fotosíntesis de las plantas y de oxígeno para la respiración. Proporciona el nitrógeno que las bacterias fijadoras de nitrógeno y las plantas productoras de amoníaco emplean para producir el nitrógeno enlazado químicamente, que es un componente esencial de las moléculas de los seres vivos. Como parte básica del ciclo hidrológico (Figura 2.2), la atmósfera transporta el agua de los océanos a la tierra, actuando así como condensador en una inmensa destilería alimentada por la energía solar. Desgraciadamente, la atmósfera también se ha usado como lugar de descarga de muchos materiales contaminantes —desde el dióxido de azufre al refrigerante Freón— una práctica dañina para la vegetación y los materiales, que acorta la vida humana y altera las características propias de la atmósfera.

En su papel esencial como un escudo protector, la atmósfera absorbe la mayoría de los rayos cósmicos del espacio exterior y protege a los organismos de sus efectos. También absorbe la mayoría de la radiación electromagnética del sol, permitiendo la transmisión de cantidades significantes de radiación sólo en las regiones de 300-2500 nm (radiación del ultravioleta cercano, del visible y del infrarrojo cercano) y de 0.01-40 m (ondas de radio). Al absorber la radiación electromagnética, de longitudes de onda menores de 300 nm, la atmósfera filtra la radiación ultravioleta dañina que sería, por otra parte, muy perjudicial para los organismos vivos. Además, debido a que reabsorbe mucha de la radiación infrarroja que es reemitida al espacio, la atmósfera estabiliza la temperatura de la Tierra, impidiendo las temperaturas extremas que ocurren en planetas y lunas que carecen de atmósferas sustanciales.

8.3 Características físicas de la atmósfera

La **ciencia atmosférica** trata del movimiento de masas de aire en la atmósfera, del balance de calor atmosférico y de la composición y reacciones químicas atmosféricas. Para entender la química atmosférica y la contaminación atmosférica es importante tener una apreciación global de la atmósfera, su composición y sus características físicas, tal como se ha comentado en las primeras partes de este capítulo.

Variación de la presión y la densidad con la altitud

Como cualquiera que ha hecho ejercicio a elevadas altitudes sabe bien, la densidad de la atmósfera disminuye mucho con el incremento de la altitud como consecuencia de las leyes de los gases y de la gravedad. Más del 99% de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

la masa total de la atmósfera se encuentra dentro de aproximadamente 30 km (aproximadamente 20 millas) de la superficie de la Tierra. Semejante altitud es minúscula comparada con el diámetro de la Tierra, por lo que no es una exageración caracterizar la atmósfera como una delgada capa protectora. Aunque la masa total de la atmósfera global es enorme, aproximadamente 5.14×10^{15} toneladas métricas, es sólo, aproximadamente, una millonésima parte de la masa total de la Tierra. El hecho de que la presión atmosférica disminuya, aproximadamente, de forma exponencial con la altitud, determina en gran medida las características de la atmósfera. Los gráficos de P_h (la presión a la altitud h) y temperatura contra la altitud se muestran en la Figura 8.1. El gráfico de P_h no es lineal debido a que las variaciones de la temperatura con la altitud, que se discuten después en esta sección, y de la mezcla de masas de aire no son lineales.

Las características de la atmósfera varían ampliamente con la altitud, el tiempo (la estación), situación (la latitud) e incluso la actividad solar. En la Figura 8.1 se ilustran valores extremos de la presión y la temperatura. A altitudes muy elevadas, las especies normalmente reactivas como el oxígeno atómico, O, persisten por largos periodos de tiempo. Eso ocurre porque la

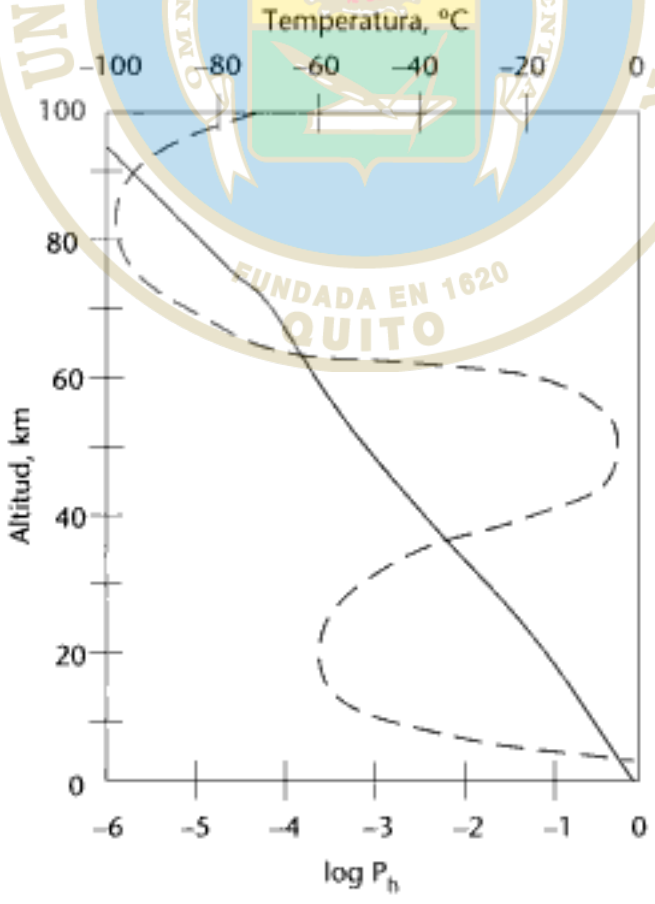


Figura 8.1 Variación de la presión (línea sólida) y la temperatura (línea discontinua) con la altitud

Copyrighted material

presión es muy baja en estas altitudes de manera tal que la distancia recorrida por una especie reactiva antes de que choque con un reaccionante potencial —su **camino libre medio**— es bastante grande. Una partícula con un camino libre medio de 1×10^{-6} centímetros al nivel del mar, tiene un camino libre medio superior a 1×10^{6} centímetros a una altitud de 500 km, donde la presión es inferior en muchos órdenes de magnitud.

Estratificación de la atmósfera

Como se muestra en la Figura 8.2, la atmósfera se estratifica de acuerdo con la relación temperatura-densidad, como resultado de las interacciones entre los procesos físicos y fotoquímicos en el aire.

La capa más baja de la atmósfera que se extiende desde el nivel del mar hasta una altitud de 10-16 km es la troposfera, caracterizada por una composición generalmente homogénea de los gases principales distintos al agua y donde la temperatura decrece con la altitud. Para entender por qué la temperatura disminuye con el incremento de la altitud en la troposfera, puede considerarse una masa hipotética de aire en la superficie que sube a altitudes mayores en la troposfera. A medida que sube el aire, se expande, haciendo un trabajo sobre sus alrededores, por lo que su temperatura tiene que disminuir. La magnitud de la disminución de la temperatura *para el aire seco* con la altitud creciente se conoce como la **velocidad de lapso adiabático** que tiene un valor de 9.8 K km^{-1}. Sin embargo, el aire contiene vapor de agua que se condensa según la masa de aire sube, liberando calor de vaporización y disminuyendo la velocidad de lapso hasta un promedio de aproximadamente 6.5 K km^{-1}. El límite superior de la troposfera, que tiene un mínimo de temperatura de aproximadamente –56°C, varía en altitud en un kilómetro o más, dependiendo de la temperatura atmosférica de la superficie terrestre subyacente, de la latitud y de la meteorología. La composición homogénea de la troposfera es el resultado de la mezcla constante, debida a corrientes de convección de las masas de aire, impelidas por la situación inestable con el aire más frío encima del aire más cálido (el nombre de la troposfera se basa en el término griego *tropos*, mezclar o mover). Sin embargo, el contenido de vapor de agua de la troposfera es sumamente variable debido a la formación de las nubes, la precipitación y la evaporación de agua de los sistemas acuosos terrestres.

La temperatura muy fría de la **tropopausa**, que es el límite superior de la troposfera sirve como barrera que hace que el vapor de agua se condense a hielo, de manera que no pueda alcanzar altitudes a las cuales se fotodisociaría a través de la acción de la intensa radiación ultravioleta de alta energía. Si esto ocurriera, el hidrógeno producido escaparía de la atmósfera terrestre y se perdería. Gran parte de los gases hidrógeno y helio, que estaban presentes originalmente en la atmósfera de la Tierra se han perdido por medio de este proceso.

Copyrighted material

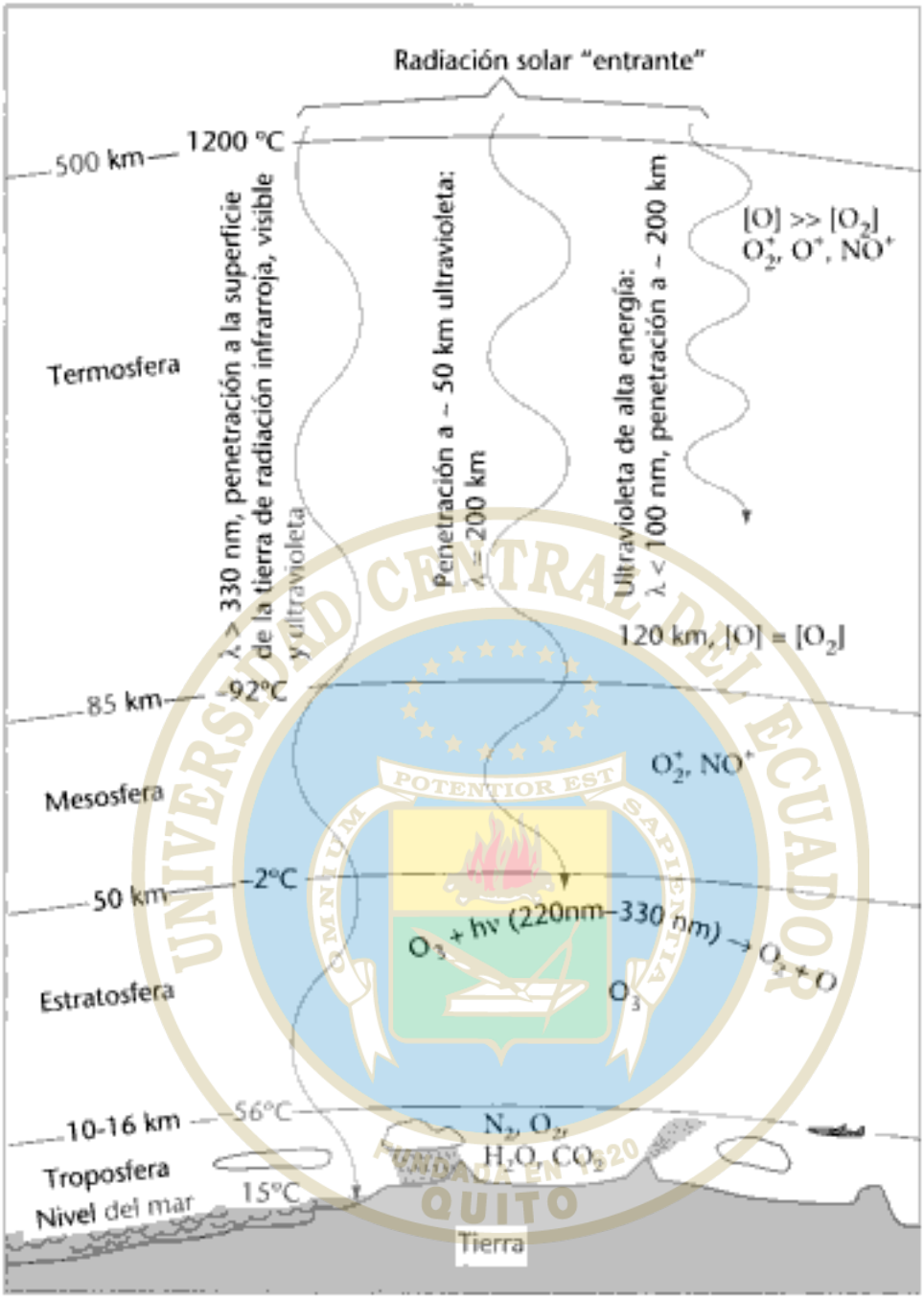


Figura 8.2 Principales regiones de la atmósfera (no está a escala)

La capa atmosférica que está directamente encima de la troposfera es la **estratosfera,** en la cual la temperatura crece con la altitud hasta un máximo de aproximadamente –2°C. El incremento de temperatura con la altitud en esta región produce poco mezclado vertical (el nombre de la estratosfera se basa en el término griego *stratus*, capa). Este fenómeno es debido a la presencia del ozono, O_3, que puede alcanzar un nivel de alrededor de 10 ppm en volumen en la zona media de la estratosfera. El efecto de calentamiento es causado por la absorción de energía de la radiación ultravioleta por el ozono, un fenómeno que se discute después en este capítulo.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

La ausencia de niveles altos de especies absorbentes de radiación en la **mesosfera**, que está inmediatamente sobre la estratosfera produce una disminución adicional de la temperatura hasta aproximadamente –92°C a una altitud de alrededor de 85 km. Las regiones más altas de la mesosfera y superiores definen una región llamada **exosfera** de la que los iones y las moléculas pueden escapar completamente de la atmósfera. Extendiéndose hasta los límites exteriores lejanos de la atmósfera está la **termosfera**, en la que el gas, altamente rarificado, alcanza temperaturas tan altas como 1200°C por la absorción por las especies de gas en esta región, de radiación muy energética de longitudes de onda inferiores a, aproximadamente, 200 nm.

8.4 Tranferencia de energía en la atmósfera

Las características físicas y químicas de la atmósfera y el crítico balance de calor de la Tierra, están determinados por los procesos de transferencia de masa y de energía en la atmósfera. Los fenómenos de transferencia de energía se discuten en esta sección y los de transferencia de masa en la Sección 8.5. La energía solar entrante está mayoritariamente en la región visible del espectro. La luz solar azul de longitud de onda más corta es dispersada con relativa intensidad por las moléculas y partículas en la atmósfera superior, lo cual explica por qué el cielo es azul según se ve por la luz dispersa y parece rojo por la luz transmitida, particularmente alrededor del ocaso y la salida del sol y cuando la atmósfera contiene un nivel alto de partículas. El flujo de energía solar que llega a la atmósfera es enorme, siendo de 1.34×10^3 W por metro cuadrado (19.2 kcal por minuto y metro cuadrado), perpendicular a la línea de flujo solar en la parte superior de la atmósfera, tal como se ilustra en la Figura 8.3. Este valor es la **constante solar**. Esta energía debe radiarse de vuelta al espacio, estando involucrado en el balance que mantiene la temperatura de la Tierra dentro de límites muy estrechos que posibilitan las condiciones del clima que hacen posible la vida en la Tierra. Los grandes cambios climáticos que produjeron las edades de hielo del pasado y duraron miles de años, alternando con largos periodos de condiciones tropicales, fueron causados por variaciones de sólo unos pocos grados en la temperatura media. Los marcados cambios del clima registrados a lo largo de la historia, han sido causados por cambios de la temperatura media mucho más pequeños. Los mecanismos por los que la temperatura media de la tierra se mantiene dentro de su estrecho intervalo presente son complejos y todavía son tema de estudio intensivo, pero las características principales se explican aquí.

Cerca de la mitad de la radiación solar que entra en la atmósfera alcanza la superficie de la Tierra directamente o después de ser dispersada por las nubes, los gases atmosféricos o las partículas. La mitad restante de la radiación o se refleja directamente hacia atrás o es absorbida en la atmósfera y su

Copyrighted material

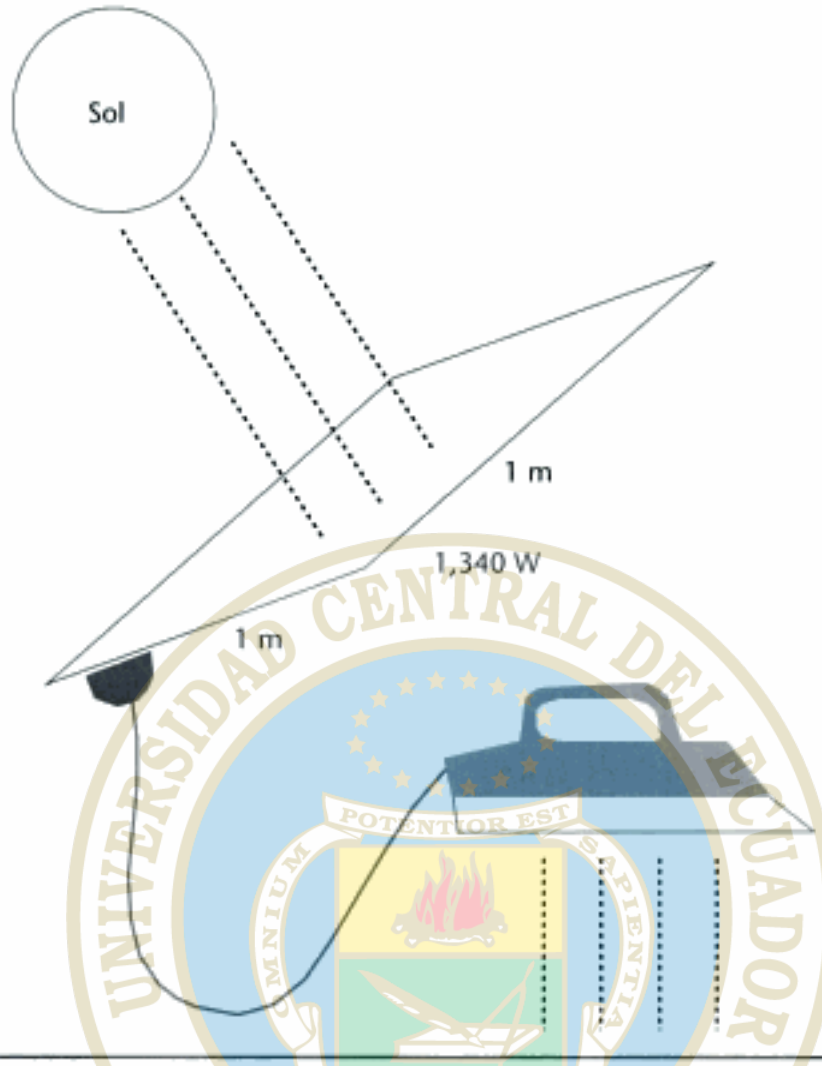


Figura 8.3 El flujo solar a la entrada a la atmósfera terrestre es de 1.34×10^3 W/m^2

energía se irradia al espacio posteriormente como radiación infrarroja. La mayoría de la energía solar que alcanza la superficie es absorbida y retornada al espacio para mantener el balance de calor. Además, una cantidad muy pequeña de energía (menos del 1% de la recibida del sol) alcanza la superficie de la tierra por procesos de convección y conducción desde el manto caliente de la tierra y ésta, también, debe perderse.

El transporte de energía, que es crucial para la eventual re-irrradiación de energía desde la tierra se efectúa por tres mecanismos principales: La conducción, la convección y la radiación.

La **conducción** de energía ocurre a través de la interacción de átomos o moléculas adyacentes, sin que se mueva el cuerpo material y es un medio relativamente lento de transferir energía en la atmósfera.

La **convección** involucra el movimiento de masas enteras de aire que pueden estar relativamente calientes o frías. Es el mecanismo por el cual ocurren las variaciones abruptas de temperatura cuando se mueven grandes masas de aire a través de una región. Así, mientras que hay conducción de

Copyrighted material

calor sensible, debido a la energía cinética de las moléculas, la convección lleva **calor latente** en forma de vapor de agua que libera calor cuando se condensa. Una fracción apreciable del calor de la superficie de la Tierra se transporta a las nubes en la atmósfera por conducción y convección, antes de perderse finalmente por radiación.

La **radiación** de energía en la atmósfera de la Tierra ocurre a través de la radiación electromagnética. La radiación electromagnética es la única manera en que se transmite energía a través de un vacío; por consiguiente, es el medio por el que toda la energía que debe perderse del planeta para mantener su balance de calor regrese finalmente al espacio. La intensidad máxima de radiación entrante es de en 0.5 micrómetros (500 nanómetros) en la región visible, con esencialmente ninguna fuera del rango de 0.2 a 3 µm. Este rango abarca la región visible entera y pequeñas partes del ultravioleta e infrarrojo adyacentes a ella. La radiación saliente está en la región infrarroja, con una intensidad máxima de aproximadamente 10 µm, principalmente entre 2 y 40 µm. Así, la Tierra pierde energía por radiación electromagnética de una longitud de onda mucho mayor (menor energía por fotón), que la radiación por la que recibe la energía, un factor crucial en el mantenimiento del balance de calor de la Tierra y susceptible de ser perturbado por las actividades humanas.

Balance de radiación de la Tierra

El balance de radiación de la Tierra se ilustra en la Figura 8.4. La temperatura media de la superficie se mantiene en unos relativamente confortables 15°C, debido a un "efecto invernadero" atmosférico en que el vapor de agua y, en menor grado, el dióxido de carbono, reabsorben gran parte de la radiación saliente y devuelven cerca de la mitad, a la superficie terrestre. Si no fuera así, la temperatura de la superficie sería en promedio alrededor de –18°C. La mayor parte de la radiación infrarroja es absorbida por las moléculas de agua en la atmósfera. La absorción es débil en las regiones de 7-8.5 µm y de 11-14 µm e inexistente entre 8.5 y 11 µm, dejando una "ventana" en el espectro de absorción infrarrojo a través del cual puede escapar la radiación. El dióxido de carbono, aunque se encuentra presente a una concentración mucho menor que el vapor de agua, absorbe fuertemente entre 12 y 16.3 µm y desempeña un papel importante en el mantenimiento del balance de calor. Hay preocupación de que un aumento en el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera pueda impedir la pérdida de energía, como para causar un aumento perceptible y perjudicial en la temperatura de la tierra. Este fenómeno, que se discute en más detalle en la Sección 8.11 y el Capítulo 10, se conoce popularmente como el **efecto invernadero** y puede ocurrir para elevados niveles de CO_2 causados por el aumento del uso de combustibles fósiles y la destrucción de árboles fotosintetizadores en los bosques y selvas tropicales.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

dado como nublado. Las nubes son importantes absorbentes y reflectores de radiación (calor). Su formación es afectada por los productos de las actividades humanas, especialmente la contaminación con material particulado y la emisión de gases delicuescentes, como el SO_2 y el HCl. Algunos procesos químicos atmosféricos ocurren en solución en el seno de las gotas líquidas de las nubes, mientras que las partículas de hielo cristalino de las nubes estratosféricas actúan como depósitos de especies de cloro que destruyen el ozono (ver la Sección 9.20).

La formación de lluvia a partir de las gotas muy pequeñas de agua que componen las nubes, es un proceso complicado e importante. Las gotas de las nubes normalmente tardan algo más de un minuto para formarse por condensación. La distancia transversal aproximada de las gotas, es de 0.04 mm, y no exceden los 0.2 mm de diámetro. El diámetro de las gotas de lluvia oscilan entre 0.5 y 4 mm. Los procesos de condensación no forman partículas suficientemente grandes para caer en forma de precipitación (lluvia, nieve, aguanieve o granizo). Las pequeñas gotas de condensación deben chocar y unirse para formar partículas del tamaño de las de la lluvia. Cuando las gotas alcanzan un diámetro umbral de aproximadamente 0.04 mm, crecen más rápidamente por unión con otras partículas, que por la condensación del vapor de agua.

Masas de aire

Las distintas masas de aire son una característica principal de la troposfera. Esas masas de aire son uniformes y horizontalmente homogéneas. Su temperatura y contenido de vapor de agua son particularmente uniformes. Estas características son determinadas por la naturaleza de la superficie encima de la cual se forman las grandes masas de aire. Las masas de aire polar continental, se forman encima de las regiones de tierra fría, mientras que las masas de aire polar marítimo se forman encima de los océanos polares. Las masas de aire que se originan en los trópicos pueden clasificarse, similarmente, como masas de aire continental tropical o masas de aire marítimo tropical. El movimiento de las masas de aire y sus condiciones, pueden tener efectos importantes en las reacciones, los efectos y la dispersión de los contaminantes.

Efectos topográficos

La **topografía**, la configuración de la superficie y los rasgos del relieve de la superficie de la tierra puede afectar fuertemente a los vientos y las corrientes de aire. El calentamiento y enfriamiento diferencial de las superficies de la tierra y de los reservorios de agua pueden producir **vientos convectivos locales**, como brisas terrestres y brisas marinas en momentos diferentes del día a lo largo de la costa, así como brisas asociadas con grandes cuerpos de agua tierra adentro. La topografía montañosa origina vientos localizados

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

complejos y variables. Las masas de aire en los valles montañosos se calientan durante el día causando vientos cuesta arriba y se enfrían por la noche causando vientos cuesta abajo. Otros vientos cuesta arriba fluyen por encima de las cimas de las cordilleras en las regiones montañosas. El bloqueo del viento y de masas de aire por formaciones montañosas a cierta distancia tierra adentro de las costas pueden encerrar masas de aire, particularmente cuando ocurren condiciones de inversión de temperatura (ver la Sección 8.6).

8.6 Inversiones térmicas y contaminación del aire

El movimiento complicado del aire a través de la superficie de la tierra es un factor crucial en la creación y la dispersión de los fenómenos de contaminación atmosférica. Cuando el movimiento del aire cesa, puede ocurrir un estancamiento, con un aumento resultante de los contaminantes atmosféricos en regiones localizadas.

Aunque la temperatura del aire relativamente cerca de la superficie de la tierra normalmente disminuye con el aumento de la altitud, ciertas condiciones atmosféricas pueden producir la condición opuesta —temperatura creciente con el aumento de la altitud. Tales condiciones se caracterizan por una alta estabilidad atmosférica y se conocen como **inversiones de temperatura**. Debido a que limitan la circulación vertical del aire, las inversiones de temperatura producen un estancamiento del aire, encerrando a los contaminantes atmosféricos en áreas localizadas (Figura 8.5).

Las inversiones pueden ocurrir de varias maneras, como cuando una masa de aire cálido pasa por encima de otra de aire frío. Las **inversiones de radiación** se forman, probablemente, en la tranquila atmósfera nocturna,

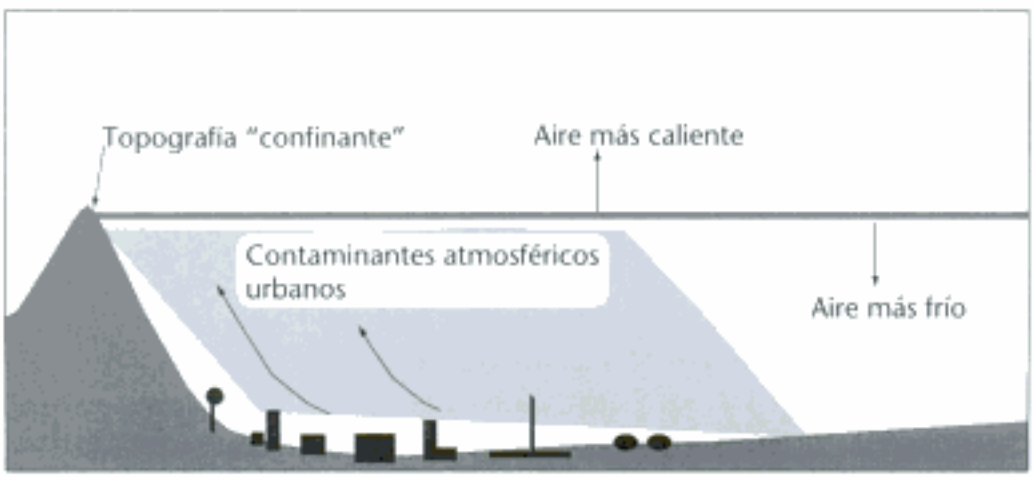


Figura 8.5 Ilustración de contaminantes atrapados en una situación de inversión de temperatura o inversión térmica

Copyrighted material

cuando la Tierra ya no recibe la radiación solar. El aire más cercano a la tierra se enfría más rápidamente que el aire que está más arriba en la atmósfera, que permanece cálido y por tanto menos denso. Además, el aire de la superficie, más fresco, tiende a fluir por la noche en los valles, donde es cubierto por el aire más cálido y, por tanto, menos denso. Las **inversiones de subsidencia**, a menudo extendidas y acompañadas por las inversiones de radiación, pueden formarse en la vecindad de un área de alta presión superficial, cuando el aire de los niveles altos desciende para tomar el lugar del aire de la superficie que sopla hacia fuera de la zona de alta presión. El aire que desciende se calienta a medida que va comprimiéndose y puede permanecer como capa cálida varios cientos metros sobre el nivel del terreno. La **inversión marina** se produce durante los meses de verano cuando el aire fresco cargado con humedad del océano sopla hacia la costa y bajo el aire cálido y seco de tierra adentro.

Como se señaló anteriormente, las inversiones contribuyen significativamente a los efectos de la contaminación atmosférica porque, como se muestra en la Figura 8.5, impiden la mezcla de los contaminantes atmosféricos, manteniendo así contaminada un área. Esto no sólo impide a los contaminantes escapar, sino que actúa también como un recipiente en el que se acumulan contaminantes adicionales. Además, en el caso de contaminantes secundarios, formados por procesos químicos atmosféricos, como el neblumo o *smog* fotoquímico (ver el Capítulo 9), los contaminantes pueden mantenerse juntos de manera que reaccionen unos con otros y con la luz solar para producir productos aún más nocivos.

8.7 Clima global y microclima

Quizás la influencia individual más importante en el medio ambiente de la Tierra es el **clima**, que son los patrones de tiempo a largo plazo, correspondientes a grandes áreas geográficas. Por regla general, las condiciones climáticas son características de una región en particular. Esto no significa que ese clima sea el mismo a lo largo del año, puesto que varía con la estación. Un ejemplo importante de tal variación es el **monzón**, que se origina a causa de las variaciones estacionales en los modelos de viento entre océanos y continentes acompañadas por periodos alternos de mucha y poca lluvia. Los climas de África y del subcontinente indio están influidos particularmente por los monzones. Las lluvias del monzón del verano son responsables de las pluviselvas tropicales en África Central. La interfase entre esta región y el Desierto de Sahara varía con el tiempo. Cuando el límite está relativamente lejano hacia el norte, la lluvia cae en la región del desierto de Sahel en la interfase, las cosechas crecen y las personas viven relativamente bien. Cuando el límite está más al sur, una situación que puede durar por varios años, pueden ocurrir sequías devastadoras e incluso hambrunas.

Copyrighted material

Se sabe que hay fluctuaciones y ciclos impuestos sobre ciclos en el clima. Las causas de estas variaciones no se entienden completamente todavía, pero se sabe que son sustanciales e, incluso, devastadoras para la civilización. La última **edad de hielo** que acabó hace sólo aproximadamente 10,000 años y que fue precedida por varias edades de hielo similares, produjo condiciones bajo las cuales gran parte de la masa continental actual del Hemisferio Norte estaba enterrada bajo gruesas capas de hielo e inhabitable. Una "mini edad de hielo" ocurrió durante el siglo XIV, causando pobres cosechas y severas penalidades en Europa del norte. En los tiempos modernos El Niño, en su oscilación sur, ocurre con un periodo de varios años cuando un área grande y semi-permanente de bajas presiones tropicales, se desplaza a la región del Pacífico Central desde su situación más común en la vecindad de Indonesia. Este desplazamiento modifica los vientos predominantes, cambia el patrón de las corrientes del océano y afecta el fluir de nutrientes del océano con efectos profundos en el tiempo meteorológico, la lluvia y la vida de peces y aves en una inmensa área del Pacífico desde Australia hasta las costas occidentales de América del Sur y del Norte. La mayor preocupación con el clima es ahora la influencia del dióxido de carbono liberado por la combustión de combustibles fósiles que causa el calentamiento del clima global de la Tierra. Este **efecto invernadero** se discute en el Capítulo 9.

Efectos de la urbanización en el microclima

El **microclima** en áreas locales y cerca de la superficie de Tierra es a menudo muy diferente del clima global. Un efecto particularmente marcado en el microclima es el inducido por la urbanización. En un escenario rural, la vegetación y los sistemas acuosos tienen un efecto moderador, absorbiendo cantidades modestas de energía solar y liberándolas lentamente. La piedra, el hormigón y el pavimento de asfalto de las ciudades tienen el efecto opuesto, absorben fuertemente la energía solar y re-irradiando el calor, al microclima urbano. A la lluvia en la ciudad, no se le permite acumularse en los estanques, sino que es drenada lejos tan rápida y eficazmente como sea posible. Las actividades humanas generan cantidades importantes de calor y producen cantidades grandes de CO_2 y otros gases invernadero que retienen el calor. El resultado neto de estos efectos es que la ciudad está cubierta por una **cúpula de calor** en que la temperatura es hasta 5°C mayor que en las áreas rurales circundantes. Como resultado, se ha descrito a las grandes ciudades grandes como "islas de calor". El aire cálido ascendente encima de una ciudad trae brisa del área circundante y causa un efecto invernadero local que, probablemente, es contrabalanceado en gran parte por la reflexión de la energía solar entrante, gracias a la presencia de la materia particulada que está sobre las ciudades. En conjunto, comparado con las condiciones climáticas en los ambientes rurales cercanos, el microclima de la ciudad es más

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

caluroso, más brumoso y cubierto con más capas de nubes durante un porcentaje mayor del tiempo y está sujeto a más precipitaciones, aunque generalmente es menos húmedo.

8.8 Reacciones químicas y fotoquímicas en la atmósfera

En la Figura 8.6. se esquematizan algunos de los principales procesos químicos atmosféricos que se discuten bajo el tema de **química atmosférica**. Algunos conceptos claves de química atmosférica que son importantes para esta discusión se definieron al principio del capítulo. Éstos incluyen la energía de un fotón, *hν*, el estado excitado, a menudo designado con un asterisco, *, los radicales libres como el radical hidroxilo, HO• y los terceros cuerpos que absorben energía llamados M.

El estudio de la química atmosférica es difícil y se ha referido a ella, como "química en un planeta, no en un tubo de ensayo" (Michalovic, 2003). Uno de los obstáculos primarios encontrados en el estudio de la química atmosférica es que el químico generalmente debe tratar con concentraciones increíblemente bajas, de manera que la detección y el análisis de los productos de la reacción son bastante difíciles (Sipin et al., 2003) (ver el Capítulo 14). Simular las condiciones de las grandes altitudes en el laboratorio puede ser

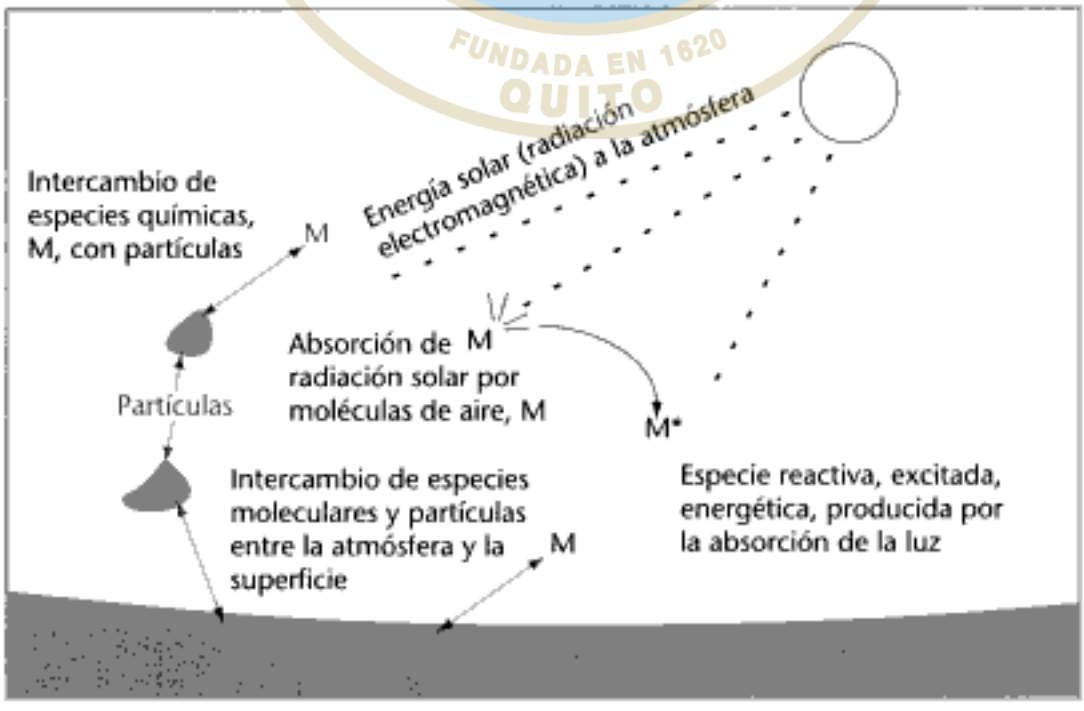


Figura 8.6 Representación de los principales procesos químicos atmosféricos

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

químico atmosférico para describir y explicar los procesos químicos atmosféricos. Todavía existen incertidumbres con respecto a los valores de las constantes de velocidad particulares.

Procesos fotoquímicos

La absorción de luz (básicamente radiación ultravioleta del Sol) por las especies químicas, puede provocar reacciones, llamadas **reacciones fotoquímicas**, que no ocurren de otra manera bajo las condiciones (particularmente de temperatura) del medio en ausencia de luz. Así, las reacciones fotoquímicas, incluso en ausencia de un catalizador químico, ocurren a temperaturas mucho más bajas a las reacciones que ocurren en la oscuridad. Las reacciones fotoquímicas, que son inducidas por la intensa radiación solar, desempeñan un papel muy importante determinando la naturaleza y el destino final de una especie química en la atmósfera.

El dióxido de nitrógeno, NO_2, es una de las especies más activas fotoquímicamente que se encuentran en una atmósfera contaminada y es un participante esencial en el proceso de formación del neblumo o *smog*. Una especie como el NO_2 puede absorber luz de energía $h\nu$, produciendo una **molécula electrónicamente excitada (*)**

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^* \qquad (8.8.1)$$

La fotoquímica del dióxido de nitrógeno se discute en mayor detalle en el Capítulo 9.

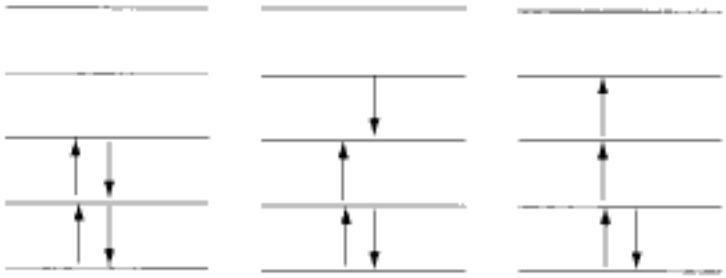
Las moléculas excitadas electrónicamente, componen uno de los tres tipos de especies relativamente reactivas e inestables que se encuentran en la atmósfera y están fuertemente involucradas con los procesos químicos atmosféricos. Las otras dos especies son átomos o fragmentos de moléculas con electrones no compartidos, llamados **radicales libres** e **iones** que consisten en átomos o fragmentos moleculares cargados eléctricamente.

Las moléculas excitadas electrónicamente se producen cuando las moléculas estables absorben radiación electromagnética energética en las regiones ultravioleta o visible del espectro. Una molécula puede poseer varios estados excitados posibles, pero generalmente la radiación ultravioleta o visible es bastante energética para excitar las moléculas sólo a algunos de los niveles de energía más bajos. La naturaleza del estado excitado puede ser entendida considerando la disposición de los electrones en una molécula. La mayoría de las moléculas tiene un número par de electrones. Los electrones ocupan orbitales, con un máximo de dos electrones con *spin* opuesto ocupando el mismo orbital. La absorción de luz puede promover uno de estos electrones a un orbital vacante de energía más alta. En algunos casos el electrón, una vez promovido, retiene el *spin* opuesto al de su compañero anterior, dando lugar a un **estado singulete excitado**. En otros casos, el spin del

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

electrón promovido se invierte, de forma que tiene el mismo spin que su compañero anterior; esto da lugar a un **estado triplete excitado**.



Estos estados se encuentran relativamente excitados energéticamente, en comparación con el estado basal o fundamental y son especies químicamente reactivas. Su participación en las reacciones químicas atmosféricas, como las involucradas en la formación del neblumo o *smog*, se discutirá después en detalle.

Para que ocurra una reacción fotoquímica, la luz debe ser absorbida por las especies reaccionantes. Si la luz absorbida está en la región visible del espectro solar, la especie absorbente es coloreada. El NO_2 coloreado es un ejemplo común de estas especies atmosféricas. Normalmente, el primer paso en un proceso fotoquímico es la activación de la molécula por absorción de una sola unidad de energía fotoquímica, caracterizada por una determinada frecuencia de la luz, llamada un **cuanto** (***quantum***) de luz. La energía de un quantum es igual al producto $h\nu$ donde h es la constante de Planck, 6.63×10^{-27} erg.s ($6.63\ 10^{-34}$ J.s) y ν es la frecuencia de la luz absorbida expresada en s^{-1} (inversamente proporcional a su longitud de onda, λ).

Las reacciones que ocurren después de la absorción de un fotón de luz que produce una especie excitada electrónicamente son determinadas en gran medida por la forma en que la especie excitada pierde su exceso de energía. Esto puede ocurrir por uno de los procesos siguientes:

- Pérdida de energía a otra molécula o átomo (M) por apagado o terminado (**"quenching" en inglés**) **físico**, seguida por disipación de la energía como calor

$$O_2{}^* + M \rightarrow O_2 + M(\text{más alta energía translacional}) \qquad (8.8.2)$$

- Disociación de la molécula excitada (el proceso responsable del predominio del oxígeno atómico en la atmósfera superior)

$$O_2{}^* \rightarrow O + O \qquad (8.8.3)$$

- Reacción **directa** con otra especie

$$O_2{}^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O \qquad (8.8.4)$$

Copyrighted material

- **Luminiscencia**, que consiste en la pérdida de energía por emisión de radiación electromagnética

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \tag{8.8.5}$$

Si la re-emisión de luz es casi instantánea, la luminiscencia se llama **fluorescencia** y si se retarda significativamente, el fenómeno se denomina **fosforescencia**. Se dice que ocurre **quimioluminiscencia** cuando la especie excitada (como el NO_2^*, en la reacción 8.8.6) se forma por un proceso químico:

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2^* + O_2 \text{ (más alta energía)} \tag{8.8.6}$$

- **Transferencia de energía intermolecular** en la que una especie excitada transfiere energía a otra especie, la cual queda excitada

$$O_2^* + Na \rightarrow O_2 + Na^* \tag{8.8.7}$$

La reacción propiciada por esta segunda especie se denomina reacción **fotosensibilizada**

- **Transferencia intramolecular** en que la energía se transfiere dentro de una misma molécula

$$XY^* \rightarrow XY\dagger$$
(donde † denota otro estado excitado de la misma molécula) (8.8.8)

- **Isomerización espontánea**, como la conversión del o-nitrobenzaldehido al ácido o-nitrosobenzoico, una **reacción** usada en los actinómetros químicos para medir la intensidad de una radiación electromagnética:



(8.8.9)

- **Fotoionización** a través de la pérdida de un electrón

$$N_2^* \rightarrow N_2^+ + e^- \tag{8.8.10}$$

La radiación electromagnética absorbida en la región infrarroja carece de la suficiente energía como para romper enlaces químicos, pero hace que las moléculas del receptor adquieran energía vibracional y rotatoria. La energía absorbida como radiación infrarroja se disipa finalmente como calor y eleva la temperatura de la atmósfera entera. Como se menciona en la Sección 8.3, la absorción de radiación infrarroja es muy importante en la adquisición de calor por la Tierra desde el Sol y en la retención de la energía radiada desde la superficie de la Tierra.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

media de varios minutos, o aún mayores. Los radicales pueden tomar parte en reacciones en cadena en que uno de los productos de cada reacción es un radical. Eventualmente, a través de procesos como la reacción con otro radical, uno de los radicales en una cadena es destruido y ésta finaliza:

$$H_3C\bullet + H_3C\bullet \rightarrow C_2H_6 \qquad (8.8.12)$$

Este proceso se denomina **reacción de terminación de cadena**. Las reacciones que involucran radicales libres son responsables de la formación del neblumo o *smog*, que se discute en el Capítulo 9.

Los radicales libres son bastante reactivos, por lo que tienen tiempos de vida, generalmente, cortos. Es importante distinguir entre alta reactividad e inestabilidad. Los radicales libres o átomos totalmente aislados son bastante estables. Por consiguiente, los radicales libres y los átomos individuales de los gases diatómicos tienden a persistir bajo las condiciones enrarecidas a grandes altitudes, porque pueden viajar largas distancias antes de chocar con otra especie reactiva. Sin embargo, las especies excitadas electrónicamente tienen un tiempo de vida finito, generalmente muy corto, porque pueden perder energía a través de la radiación sin tener que reaccionar con otra especie.

Radicales hidroxilo e hidroperoxilo en la atmósfera

El radical hidroxilo, HO•, es la especie simple reactiva intermediaria más importante en los procesos químicos atmosféricos. Se forma por varios mecanismos. A elevadas altitudes se produce por la fotólisis del agua:

$$H_2O + h\nu \rightarrow HO\bullet + H \qquad (8.8.13)$$

En presencia de materia orgánica, el radical hidroxilo se produce en cantidades abundantes como intermediario en la formación de neblumo o *smog* fotoquímico (ver el Capítulo 9). Hasta cierto punto en la atmósfera y en ensayos de laboratorio, el HO• se obtiene por fotólisis del vapor de ácido nitroso:

$$HONO + h\nu \rightarrow HO\bullet + NO \qquad (8.8.14)$$

El radical hidroxilo también se genera por fotodisociación del peróxido de hidrógeno, H_2O_2, el oxidante más importante en disolución en las partículas atmosféricas de la niebla, nube, o lluvia (Hemond y Fechner-Levy, 2000):

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO\bullet + HO\bullet \qquad (8.8.15)$$

En la troposfera relativamente no contaminada, el radical hidroxilo se produce como resultado de la fotólisis del ozono

$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 315\ nm) \rightarrow O^* + O_2 \qquad (8.8.16)$$

Copyrighted material

seguida por la reacción de una fracción de los átomos de oxígeno excitados con moléculas de agua:

$$O^* + H_2O \rightarrow 2HO\bullet \quad (8.8.17)$$

El radical hidroxilo está involucrado en transformaciones químicas de varias especies traza en la atmósfera. Entre las especies traza atmosféricas importantes que reaccionan con el radical hidroxilo están el monóxido de carbono, el dióxido de azufre, el sulfuro de hidrógeno, el metano y el óxido nítrico.

El radical hidroxilo se elimina o remueve más frecuentemente de la tro-

posfera por la reacción con metano o con monóxido de carbono:

$$CH_4 + HO\bullet \rightarrow H_3C\bullet + H_2O \quad (8.8.18)$$

$$CO + HO\bullet \rightarrow CO_2 + H \quad (8.8.19)$$

El radical metilo altamente reactivo, $H_3C\bullet$, reacciona con O_2

$$H_3C\bullet + O_2 \rightarrow H_3COO\bullet \quad (8.8.20)$$

para formar el radical **metilperoxilo**, $H_3COO\bullet$. (Las reacciones en las que interviene esta especie se discuten en el Capítulo 9.) El átomo de hidrógeno producido en la reacción 8.8.19 reacciona con O_2 para producir el **radical hidroperoxilo**, intermediario en algunas reacciones químicas importantes:

$$H + O_2 \rightarrow HOO\bullet \quad (8.8.21)$$

El radical hidroperoxilo puede experimentar reacciones de terminación de cadena, tales como

$$HOO\bullet + HO\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad (8.8.22)$$

$$HOO\bullet + HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (8.8.23)$$

o reacciones que regeneran el radical hidroxilo:

$$HOO\bullet + NO \rightarrow NO_2 + HO\bullet \quad (8.8.24)$$

$$HOO\bullet + O_3 \rightarrow 2O_2 + HO\bullet \quad (8.8.25)$$

Procesos químicos y bioquímicos en la evolución de la atmósfera

Se cree ahora ampliamente que la atmósfera de la Tierra era originalmente muy diferente de su estado actual y que los cambios fueron provocados por la actividad biológica y los cambios químicos asociados. Hace aproximada-

Copyrighted material

mente 3500 millones de años, cuando se formaron las primeras moléculas de vida primitiva, la atmósfera estaba probablemente libre de oxígeno y consistía en una variedad de gases como dióxido de carbono, vapor de agua y quizás metano, amoníaco e hidrógeno. La atmósfera fue bombardeada por intensa luz ultravioleta, capaz de romper enlaces que, junto con los relámpagos y la radiación de los radionúclidos, proporcionaron la energía suficiente como para efectuar reacciones químicas que dieron lugar a la producción de moléculas relativamente complicadas, incluyendo aminoácidos y azúcares. Las moléculas de la vida evolucionaron de la rica mezcla química en el mar. Inicialmente, estas formas de vida muy primitivas obtuvieron su energía de la degradación de materia orgánica formada por procesos químicos y fotoquímicos pero, eventualmente, ellos ganaron la capacidad de producir materia orgánica, "$\{CH_2O\}$" por fotosíntesis:

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + O_2(g) \qquad (8.8.26)$$

La fotosíntesis liberó oxígeno, estableciendo la fase de la transformación bioquímica masiva, que resultó en la producción de casi todo el O_2 de la atmósfera.

El oxígeno producido inicialmente por fotosíntesis era, probablemente, bastante tóxico para las formas de vida primitivas. Sin embargo, gran parte de este oxígeno fue convertido a óxidos de hierro por reacción con el hierro(II) soluble:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H^+ \qquad (8.8.27)$$

Esto resultó en la formación de depósitos enormes de óxidos de hierro, la existencia de los cuales proporciona la principal evidencia de la liberación de oxígeno libre en la atmósfera primitiva.

Eventualmente se desarrollaron sistemas enzimáticos que permitieron a los organismos mediar la reacción entre el subproducto oxígeno con la materia orgánica oxidable en el mar. Después, este modo de disposición de subproductos fue utilizado por los organismos para producir energía por medio de la respiración, que es ahora el mecanismo por el que los organismos no fotosintéticos obtienen energía.

Con el tiempo, el O_2 fue acumulándose en la atmósfera, proporcionando una fuente abundante de oxígeno para la respiración. Esto tuvo un beneficio adicional que proporcionó la formación de un escudo de ozono (ver la Sección 8.10), el cual absorbe la luz ultravioleta que rompe enlaces. Con el escudo de ozono protegiendo los tejidos de la destrucción por la radiación ultravioleta de alta energía, la Tierra devino en un medio mucho más hospitalario para la vida y las formas de vida pudieron desplazarse del mar para la tierra.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

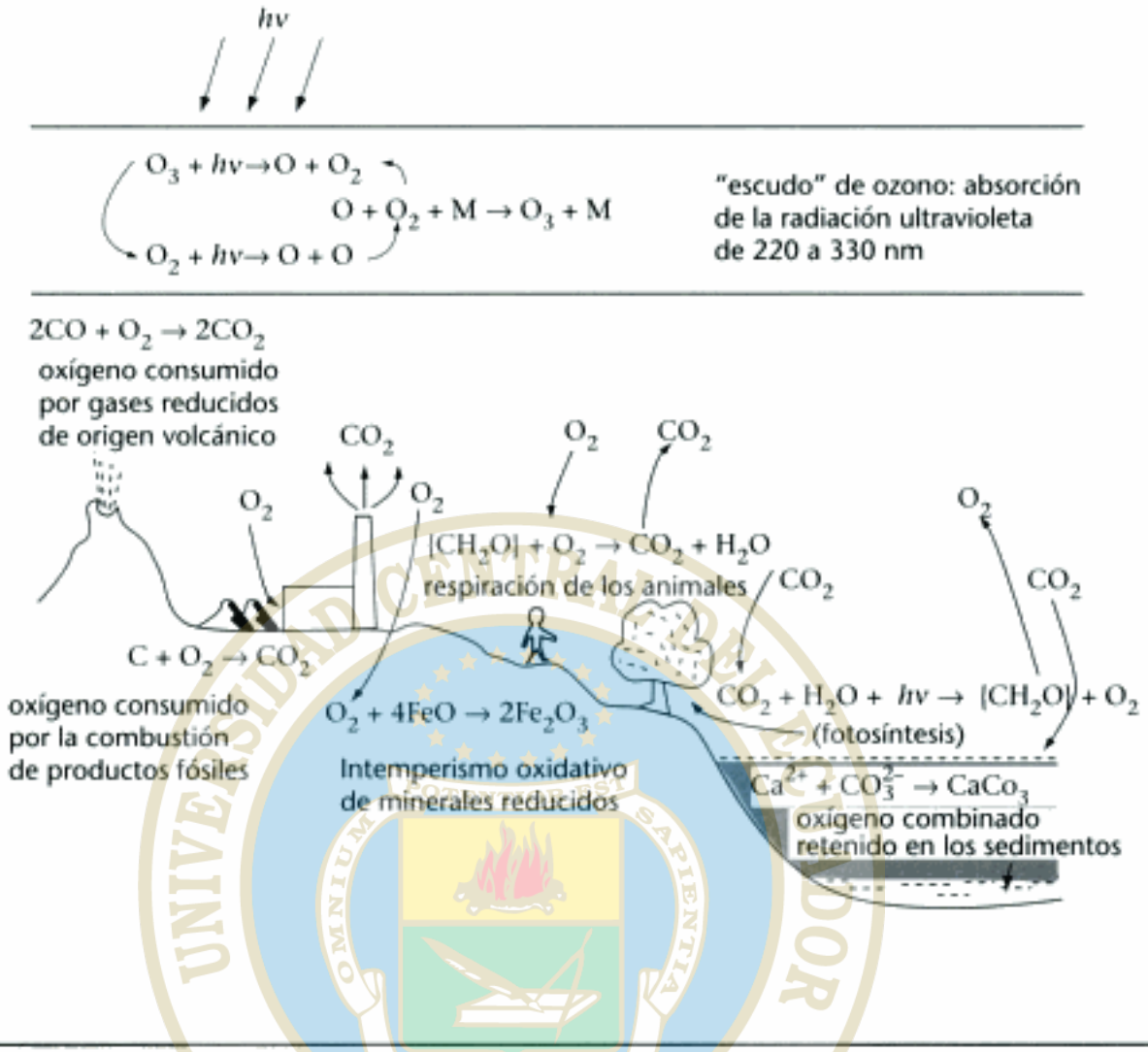


Figura 8.7 Intercambio de oxígeno entre la atmósfera, la geosfera, la hidrosfera y la biosfera

Debido a la atmósfera sumamente enrarecida y a los efectos de la radiación ionizante, el oxígeno elemental en la atmósfera superior existe en gran medida en formas distintas al O_2 diatómico. Además de O_2, la atmósfera superior contiene átomos de oxígeno, O; moléculas de oxígeno excitadas, O_2^* y ozono, O_3. El oxígeno atómico, O, es estable principalmente en la termosfera, donde la atmósfera está tan enrarecida que raramente ocurren las colisiones de cuerpos que involucran un tercer cuerpo, absorbente de energía y necesario para la reacción química del oxígeno atómico. En las regiones superiores de la atmósfera, el oxígeno atómico se produce gracias a una reacción fotoquímica:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \qquad (8.10.4)$$

El enlace oxígeno-oxígeno es fuerte (120 kcal/mol), con lo que se requiere radiación ultravioleta en las regiones de longitud de onda de 135-176 nm y 240-260 nm para causar la disociación del oxígeno molecular. Debido a la

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

disociación fotoquímica, el O_2 es casi inexistente en altitudes muy elevadas, de manera que menos del 10% del oxígeno en la atmósfera a altitudes que exceden aproximadamente 400 km está presente en la forma molecular. En altitudes que exceden aproximadamente 80 km, debido a la alta concentración de oxígeno atómico, el peso molecular promedio del aire es inferior a los 28.97 g/mol, que es el correspondiente al aire a nivel del mar. La división resultante de la atmósfera en una sección inferior con masa molecular uniforme y una región superior con masa molecular no uniforme es la base para clasificar estas dos regiones atmosféricas como la **homosfera** y la **heterosfera**, respectivamente.

Los átomos de oxígeno pueden existir en la atmósfera en el estado fundamental (O) y en estados excitados (O*). Los átomos de oxígeno excitados se producen a longitudes de onda por debajo de 308 nm por la fotólisis del ozono, el cual tiene una energía de enlace relativamente débil de 26 kcal/mol, con la reacción:

$$O_3 + h\nu\,(\lambda < 308\text{ nm}) \rightarrow O^* + O_2 \qquad (8.10.5)$$

También se generan átomos de oxígeno excitado, por medio de reacciones químicas muy energéticas como:

$$O + O + O \rightarrow O_2 + O^* \qquad (8.10.6)$$

El oxígeno atómico excitado emite luz visible a longitudes de onda de 636 nm, 630 nm y 558 nm, lo cual es la causa de la luminiscencia del aire o resplandor celeste, que es una radiación electromagnética muy débil, predominantemente infrarroja, emitida continuamente por la atmósfera terrestre.

El ozono en la estratosfera

El ozono cumple una función protectora vital en la estratosfera porque absorbe la radiación ultravioleta dañina y sirve como escudo de radiación, protegiendo a los seres vivos en la Tierra de los efectos de la exposición de cantidades excesivas de dicha radiación (Figura 8.7). El ozono se produce a través de una reacción fotoquímica

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \qquad (8.10.7)$$

(donde la longitud de onda de la radiación excitante debe ser menor de 242.4 nm), seguida por una reacción de tres cuerpos:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (8.10.8)$$

La región de concentración máxima de ozono se encuentra dentro del intervalo de 25-30 km de altura en la estratosfera, donde puede alcanzar la concentración de 10 ppm. La concentración absoluta de ozono en la atmósfera alcanza un valor máximo de casi 10^{13} moléculas/cm^3 a una altitud de 20-

Copyrighted material

25 km donde la presión de la atmósfera es menos de una décima parte de la presión atmosférica a nivel del mar.

El ozono absorbe la luz ultravioleta muy fuertemente en la región de 220-330 nm. Si esta luz no fuera absorbida por el ozono, ocurriría un daño severo a las formas de vida expuestas en la Tierra a ella. La absorción de radiación electromagnética por el ozono convierte la energía de la radiación en calor y es responsable del máximo de temperatura que se encuentra en el límite entre la estratosfera y la mesosfera a una altitud de aproximadamente 50 km. La razón de que el máximo de temperatura ocurra a una altitud mayor que la de concentración máxima de ozono surge del hecho de que el ozono es un absorbente tan eficaz de luz ultravioleta, que la mayor parte de esta radiación es absorbida en la estratosfera superior, donde genera calor y sólo una pequeña fracción alcanza las altitudes más bajas, que permanecen relativamente frescas.

La reacción global

$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \qquad (8.10.9)$$

está favorecida termodinámicamente, por lo que el ozono es inherentemente inestable. Sin embargo, la descomposición del ozono a una velocidad de reacción significativa requiere la reacción con especies catalizadoras. Algo de ozono se pierde por reacciones que involucran átomos de oxígeno intermediarios:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \qquad (8.10.10)$$

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 \qquad (8.10.11)$$

$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \text{ (reacción neta)} \qquad (8.10.12)$$

Esta secuencia de reacciones no puede responder a la destrucción del ozono requerida para mantener el nivel de ozono en la estratosfera, de forma que su destrucción es catalizada por varios constituyentes traza, tanto naturales como contaminantes, incluyendo NO, NO_2, H, HO•, HOO•, ClO, Cl, Br, and BrO. Aparte de los efectos de especies contaminantes de Cl y Br, el NO y el NO_2, de fuentes tanto naturales como contaminantes, son los intermediarios más importantes:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (8.10.13)$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \qquad (8.10.14)$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \qquad (8.10.15)$$

$$2O_3 \rightarrow 3O_2 \text{ (reacción neta)} \qquad (8.10.16)$$

El NO_x involucrado en las reacciones anteriores puede proceder de varias fuentes, como las descargas de relámpagos en la atmósfera. El despliegue de la aviación comercial de vuelos a elevada altitud durante los años setenta,

Copyrighted material

causó preocupación con respecto a los NO_x inyectados directamente a la estratosfera por estas aeronaves. Sin embargo, sólo el supersónico británico/francés Concorde entró en servicio comercial y tuvo su último vuelo comercial de Nueva York a Londres el 22 de octubre de 2003. El N_2O es una importante fuente natural y contaminante del NOx estratoférico:

$$N_2O + O \rightarrow 2NO \qquad (8.10.17)$$

Se debe recordar que el N_2O es un componente natural de la atmósfera y un producto principal del proceso de desnitrificación por el que el nitrógeno, una vez fijado, es devuelto a la atmósfera en forma gaseosa. Esto se muestra en el ciclo del nitrógeno (Figuras 1.4 y 7.4).

La descomposición del ozono también ocurre en las superficies sólidas, como los óxidos metálicos y las sales producidas por los gases de escape de los cohetes. El aire exterior que se bombea en los sistemas de ventilación de los aviones de navegación a elevada altitud, se hace pasar sobre partes calientes del motor para descomponer el ozono.

Ozono en la troposfera

Siendo un constituyente esencial de la estratosfera, el ozono es un contaminante indeseable en la troposfera y la especie más característica del neblumo o *smog* fotoquímico (ver Capítulo 10). Es tóxico para los animales y las plantas (ver el Capítulo 11) y también daña materiales, particularmente el hule o caucho. La radiación ultravioleta energética requerida para dividir moléculas de O_2 y producir átomos de O para la formación del ozono, no penetra a la troposfera, por lo que el ozono troposférico es generado por reacciones en cadena que involucran varias especies, tal como se discute con el neblumo o *smog* fotoquímico en el Capítulo 9.

8.11 Reacciones del nitrógeno atmosférico

El 78% en volumen de nitrógeno contenido en la atmósfera constituye un depósito inagotable de ese elemento esencial. En los capítulos 6 y 7 se discutieron el ciclo de nitrógeno y su fijación por los microorganismos. Una pequeña cantidad de nitrógeno se fija en la atmósfera por los relámpagos y también algo se fija a través de procesos de combustión, particularmente en motores de turbina y de combustión interna.

Antes de que el uso de fertilizantes sintéticos alcanzara los altos niveles actuales, a los químicos les preocupaba que los procesos de desnitrificación en el suelo condujeran al agotamiento del nitrógeno en la Tierra. Ahora, con millones de toneladas de nitrógeno fijado sintéticamente y que se agregan al

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

suelo cada año, la preocupación mayor ha cambiado a la posible acumulación excesiva de nitrógeno en el suelo, el agua dulce y los océanos.

A diferencia del oxígeno, que está casi completamente disociado a la forma monoatómica en las regiones más altas de la termosfera, el nitrógeno molecular no se disocia tan fácilmente por la radiación ultravioleta. Sin embargo, a altitudes que exceden aproximadamente 100 km, se produce nitrógeno atómico por reacciones fotoquímicas:

$$N_2 + h\nu \rightarrow N + N \tag{8.11.1}$$

Varias reacciones de las especies iónicas en la ionosfera pueden generar también átomos de N.

El ión N_2^+ se genera por fotoionización en la atmósfera

$$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^- \tag{8.11.2}$$

pudiendo reaccionar para formar otros iones. El ión NO^+ es una de las especies iónicas predominantes en la llamada región E de la ionosfera.

Los óxidos de nitrógeno contaminantes, particularmente el NO_2, son especies importantes involucradas en la contaminación del aire y en la formación del neblumo o *smog* fotoquímico. Por ejemplo, el NO_2 se disocia fotoquímicamente con rapidez a NO y oxígeno atómico reactivo:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \tag{8.11.3}$$

Esta reacción es el proceso fotoquímico primario más importante involucrado en la formación del neblumo o *smog*. Los papeles desempeñados por los óxidos de nitrógeno en la formación del neblumo o *smog* y otras formas de contaminación atmosférica se discuten en los Capítulos 9 y 10.

8.12 Agua atmosférica

El contenido de vapor de agua de la troposfera está, normalmente, dentro de un intervalo de 1-3% en volumen, con un promedio global de aproximadamente 1%. Sin embargo, el aire puede contener a veces sólo 0.1% o llegar al 5% de agua. El porcentaje de agua en la atmósfera disminuye rápidamente con el aumento de la altitud. El agua circula a través de la atmósfera en el ciclo hidrológico, tal como se muestra en la Figura 2.2.

El vapor de agua absorbe la radiación infrarroja más intensamente aún que el dióxido de carbono, influyendo mucho, por tanto, en el balance de calor de la Tierra. Las nubes formadas por el vapor de agua, reflejan la luz del sol y tienen el efecto de disminuir la temperatura. Por otro lado, el vapor de agua en la atmósfera actúa como una especie de "manta" por las noches, reteniendo el calor de la superficie de la tierra por absorción de la radiación infrarroja.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

Tabla 8.2: Términos importantes que describen a las partículas atmosféricas

Término	Significado, origen
Aerosol	Partícula atmosférica de tamaño coloidal
Condensación, condensados	Formados por condensación de vapores o reacciones de aerosoles gaseosos
Dispersión	Formado por sólidos molidos, la atomización de líquidos, aerosol o dispersión de polvos
Niebla	Término que denota un alto nivel de gotas de agua
Bruma	Denota visibilidad disminuida, debido a la presencia de partículas
Llovizna	Partículas líquidas
Humo	Partículas formadas por combustión incompleta de combustible

vizna, incluye gotas de lluvia, niebla y gotas de ácido sulfúrico. Algunas partículas son de origen biológico, como los virus, bacterias, esporas bacterianas, esporas fúngicas y polen. La materia particulada puede ser orgánica o inorgánica, siendo ambos tipos contaminantes atmosféricos muy importantes.

Procesos químicos para la formación de partículas inorgánicas

Los óxidos metálicos constituyen una clase importante de partículas inorgánicas en la atmósfera. Éstos se forman siempre que se queman combustibles que contienen metales. Por ejemplo, el óxido férrico particulado se forma durante la combustión de carbón que contiene pirita:

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2 \qquad (8.13.1)$$

El vanadio orgánico en el aceite combustible residual, se convierte en óxido de vanadio particulado. Parte del carbonato de calcio presente en las cenizas del carbón se convierte a óxido de calcio y se emite a la atmósfera a través de la chimenea:

$$CaCO_3 + \text{calor} \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (8.13.2)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Un proceso habitual de formación de lloviznas de aerosol, involucra la oxidación del dióxido de azufre atmosférico a ácido sulfúrico, una sustancia higroscópica que acumula el agua atmosférica para formar pequeñas gotas líquidas:

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \qquad (8.13.3)$$

Los contaminantes básicos del aire, como amoníaco u óxido de calcio, reaccionan con el ácido sulfúrico para formar sales:

$$H_2SO_4(\text{gotas}) + 2NH_3(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_4\ (\text{gotas}) \qquad (8.13.4)$$

$$H_2SO_4(\text{gotas}) + CaO(s) \rightarrow CaSO_4\ (\text{gotas}) \qquad (8.13.5)$$

En condiciones de baja humedad, se pierde el agua de estas gotas y se forma un aerosol sólido de sal.

Los ejemplos precedentes, muestran varias maneras de formación de aerosoles inorgánicos sólidos o líquidos, a partir de reacciones químicas. Tales reacciones constituyen un proceso general importante para la formación de aerosoles, en particular, para partículas más pequeñas.

Composición de las partículas inorgánicas

La Figura 8.8 ilustra los factores básicos responsables de la composición de la materia inorgánica particulada. En general, las proporciones de los elementos en la materia particulada atmosférica, reflejan las abundancias relativas en el material progenitor. La fuente de materia particulada se refleja en su composición elemental, teniendo en cuenta las reacciones químicas que pueden cambiar su composición. Por ejemplo, la materia particulada originada del aerosol ("spray", en inglés) del océano, en un área costera receptora de contaminación de dióxido de azufre, puede mostrar un contenido anormalmente alto de sulfatos y el correspondiente bajo contenido de cloruros. El sulfato viene de la oxidación atmosférica del dióxido de azufre para formar sulfato iónico no volátil, mientras que puede perderse algo de cloruro del aerosol sólido de NaCl, original del agua de mar, como HCl volátil:

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \qquad (8.13.6)$$

$$H_2SO_4 + 2NaCl(\text{particulada}) \rightarrow Na_2SO_4(\text{particulada}) + 2HCl \qquad (8.13.7)$$

La composición química de la materia particulada atmosférica es bastante diversa. Entre los constituyentes de la materia particulada inorgánica encontrados en atmósferas contaminadas están las sales, los óxidos, los compuestos de nitrógeno, los compuestos de azufre, diferentes metales y los radionúclidos. En las áreas costeras, el sodio y el cloro entran en las partículas atmosféricas como cloruro de sodio del aerosol marino. Los principales elementos traza, que existen típicamente a niveles superiores a 1 $\mu g/m^3$ de materia particulada,

Copyrighted material

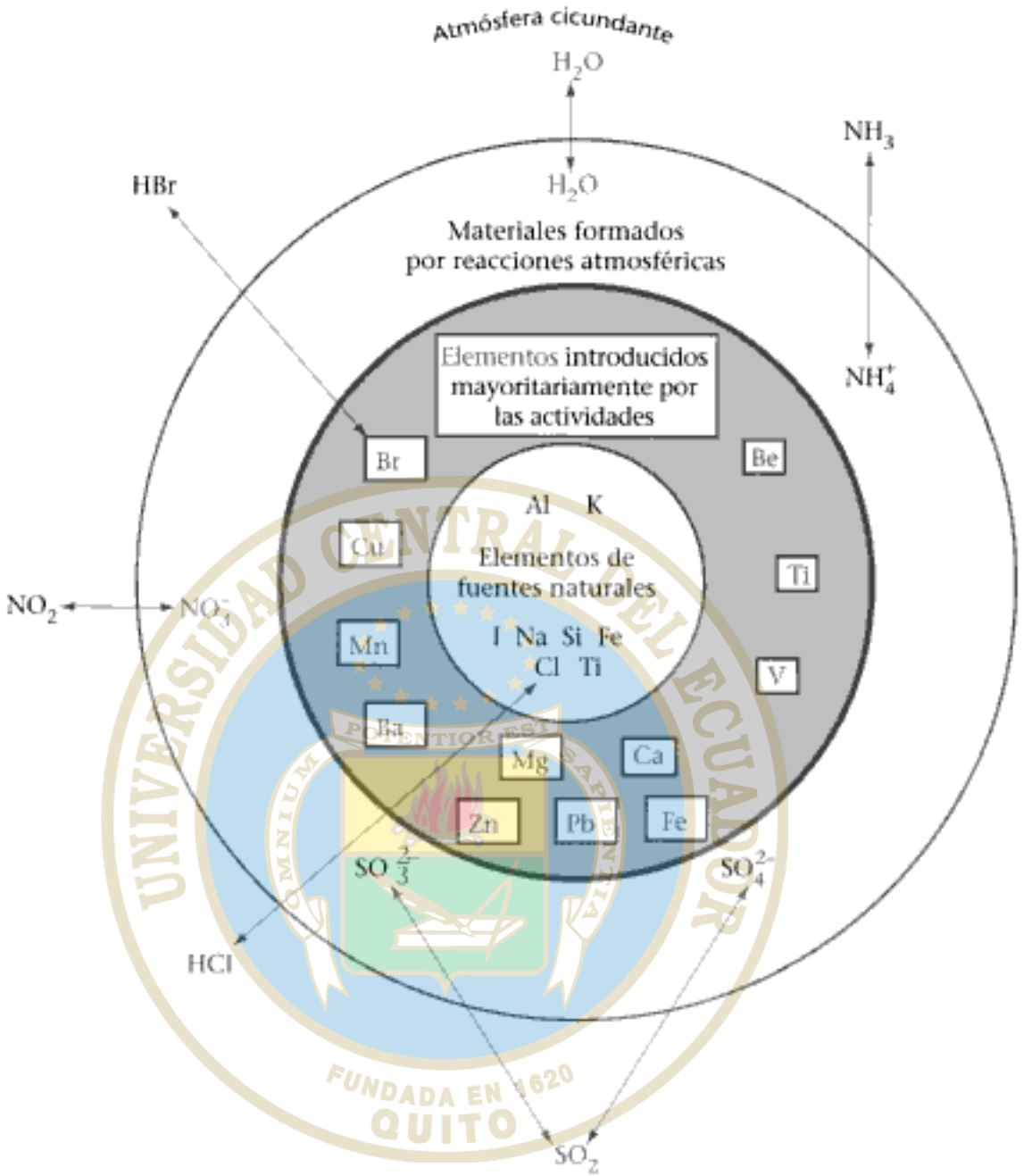


Figura 8.8 Algunos de los componentes de la materia inorgánica particulada y sus orígenes

son aluminio, calcio, carbono, hierro, potasio, sodio y silicio; debe notarse que la mayoría de estos elementos tiende a originarse de fuentes terrestres. Normalmente, se observan menores cantidades de cobre, plomo, titanio y zinc y aún más bajos niveles de antimonio, berilio, bismuto, cadmio, cobalto, cromo, cesio, litio, manganeso, níquel, rubidio, selenio, estroncio y vanadio. Las fuentes probables de algunos de estos elementos se dan a continuación:

- **Al, Fe, Ca, Si**: Erosión del suelo, polvo de roca, combustión de carbón
- **C**: Combustión incompleta de combustibles carbonosos

Copyrighted material

- **Na, Cl**: Aerosoles marinos, cloruros de la incineración de desechos de polímeros organohalogenados
- **Sb, Se**: Elementos muy volátiles, posiblemente de la combustión del petróleo, carbón o desechos
- **V**: Combustión del petróleo residual (presente a muy altos niveles en residuos de petróleo crudo de Venezuela y de México —cenizas de combustóleo—
- **Zn**: Tiende a existir en pequeñas partículas, probablemente a partir de procesos de combustión
- **Pb**: quema de combustibles con plomo y desechos que contienen este metal.

El carbono particulado, como el hollín, el negro de humo, el coque y el grafito se origina de los escapes de automóviles y camiones, hornos caloríficos, incineradores, plantas energéticas y operaciones de acero y fundición y constituye uno de los contaminantes atmosféricos particulados más visibles y molestos. Debido a sus buenas propiedades adsorbentes, el carbono puede ser un portador de contaminantes gaseosos y otros contaminantes particulados. Las superficies del carbono particulado pueden catalizar algunas reacciones atmosféricas heterogéneas, incluso la importante conversión de SO_2 a sulfato.

Cenizas volantes

Gran parte de la materia particulada mineral en una atmósfera contaminada está en forma de óxidos y otros compuestos producidos durante la quema de combustibles fósiles ricos en cenizas. Mucha de la materia mineral en los combustibles fósiles como el carbón o el lignito o el combustóleo se convierte, durante la combustión, a escoria fundida, vítrea, que no presenta ningún problema de contaminación atmosférica. Las partículas más pequeñas de cenizas volantes entran en los conductos del horno y se recogen eficazmente en un sistema colector adecuadamente equipado. Sin embargo, algunas cenizas escapan a través de la chimenea y entran a la atmósfera (como las cenizas volantes de la combustión del bagazo de caña de azúcar usado para producir electricidad y vapor de agua en los "ingenios" azucareros, conocidas como hollín). Desgraciadamente, las cenizas volantes liberadas consisten de partículas muy pequeñas, que hacen mucho daño a las plantas y en la salud humana, reduciendo además, la visibilidad. Si contienen SO_2 y SO_3 son aún más dañinas.

La composición de las cenizas volantes varía ampliamente, dependiendo del tipo de combustible. Los constituyentes predominantes son óxidos de aluminio, calcio, hierro y silicio. Otros elementos que están presentes en las cenizas volantes son magnesio, azufre, titanio, fósforo, potasio y sodio. El carbono elemental (hollín, negro de humo) es un constituyente significativo de las cenizas volantes.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

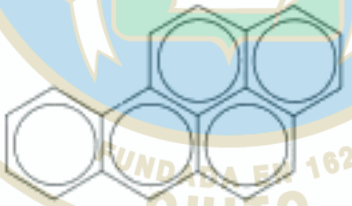
Partículas orgánicas

Una importante porción de materia particulada orgánica es producida por los motores de combustión interna en complicados procesos de pirosíntesis, que involucran diversos compuestos, tales como sustancias nitrogenadas y polímeros de hidrocarburos oxidados. El aceite lubricante y sus aditivos también pueden contribuir a la materia particulada orgánica. Un estudio de materia particulada emitida por los motores de gasolina de los autos (con y sin catalizadores) y los motores diesel de camiones, autobuses y automóviles midió más de 100 compuestos de forma cuantitativa (Reid y Sayer, 2002).

Entre las clases predominantes de compuestos encontrados estaban n-alcanos, ácidos n-alcanoicos, benzaldehídos, ácidos benzoicos, azonaftalenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP o PAH, por sus siglas en inglés), HAP oxigenados, triterpenos pentacíclicos y esteranos (las últimas dos clases de hidrocarburos son compuestos policíclicos característicos del petróleo que llegan a los gases de escape desde el aceite lubricante).

Síntesis de hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAP

Las partículas orgánicas de mayor interés son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP o PAH, por sus siglas en inglés), los que consisten en moléculas de anillos aromáticos condensados (arilícos). El ejemplo más citado de un HAP es el benzo(a)pireno, el cual puede metabolizarse a una forma carcinogénica en el cuerpo (especialmente cuando proviene de la combustión de cigarrillos, tanto para el fumador activo como para los fumadores pasivos):



Benzo(a)pireno

Los HAP pueden sintetizarse de los hidrocarburos saturados bajo condiciones deficientes de oxígeno. Los hidrocarburos con masas moleculares muy bajas, incluyendo el metano, pueden actuar como precursores para los compuestos aromáticos policíclicos. Los hidrocarburos de baja masa molar forman HAP por **pirosíntesis**. Esto sucede a temperaturas que exceden aproximadamente los 500°C, a las cuales se rompen los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono para formar radicales libres. Estos radicales sufren deshidrogenación y se combinan químicamente para formar estructuras aromáticas de anillos que son resistentes a la degradación térmica. El proceso básico iniciado por el etano para la formación de este tipo de anillos por pirosíntesis, es el que da lugar a la formación de estructuras estables de HAP (Figura 8.9). La tendencia de los hidrocarburos a formar HAP por pirosíntesis varía en el orden aromáticos > cicloolefinas > olefinas > parafinas. La estructura de anillos existente en los compuestos cíclicos conduce a la formación de HAP. Los compuestos insa-

Copyrighted material

turados son especialmente susceptibles a las reacciones de adición involucradas, también, en la formación de HAP.

A partir de alquenos de elevado peso molecular, presentes en los combustibles y en el material vegetal, pueden formarse compuestos aromáticos policíclicos por el proceso de pirólisis, consistente en el "craqueo" de compuestos orgánicos para formar radicales y moléculas más pequeñas y menos estables.

Efectos de las partículas

Las partículas atmosféricas tienen numerosos efectos. El más obvio de éstos es la reducción y distorsión de la visibilidad. Las partículas proporcionan superficies activas en que las que se facilita la ocurrencia de reacciones químicas atmosféricas heterogéneas. También constituyen cuerpos de nucleación para la condensación de vapor de agua atmosférico, ejerciendo una influencia significativa en el tiempo meteorológico y los fenómenos de contaminación del aire. En la Figura 8.9, se ilustran algunos aspectos químicos y físicos de las partículas atmosféricas. Las partículas como contaminantes del aire se discuten en el Capítulo 9.

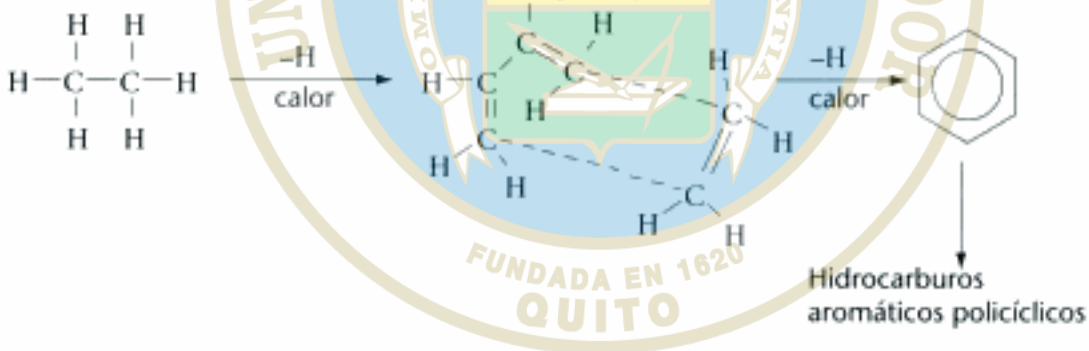


Figura 8.9 Algunos aspectos de las reacciones sobre partículas y sus efectos en la atmósfera

8.14 Influencia de la antroposfera

Las actividades humanas han tenido una influencia enorme en la atmósfera y la química atmosférica (Crutzen y Lelieveld, 2001). Las actividades agrícolas, industriales y de transporte han alterado sustancialmente la composición de los gases traza en la atmósfera. Estos efectos son particularmente pronunciados en lo que se refiere a los gases invernadero (en particular, dióxido de carbono y metano), que puede provocar el calentamiento global, y a lo que respecta a los niveles de ozono en la troposfera y estratosfera. Las emisiones de NO de fuentes industriales y de transporte y, quizás de forma

Copyrighted material

más importante, la quema de biomasa, ha llevado al aumento significativo de ozono en la troposfera en latitudes medias y bajas, donde es un contaminante atmosférico indeseable. Las emisiones de clorofluorocarburos (Freones, genéricamente) han causado la disminución del ozono en la estratosfera, particularmente en el Antártico, donde tiene una función protectora vital contra la radiación ultravioleta.

Aunque la atmósfera tiene la capacidad sustancial de autodepurarse de contaminantes dañinos oxidándolos, esta capacidad está llegando a un límite. Las emisiones crecientes procedentes de fuentes de contaminación en los países en vías de desarrollo, como China, son de preocupación particular para el futuro.

8.15 Transporte y destino químico en la atmósfera

La atmósfera está muy involucrada en los procesos de transporte y destino de sustancias químicas ambientales. Para entender estos procesos, es necesario considerar las fuentes, el transporte, la dispersión y los flujos de los contaminantes aerotransportados. Las interacciones en el límite atmósfera/superficie son importantes, incluso el flujo y la dispersión de sustancias en la atmósfera sobre terrenos geográficamente complejos y alrededor de obstáculos de la superficie, como árboles y edificios. Deben considerarse las interacciones y el intercambio con el medio superficial, incluyendo las rocas y el suelo, el agua y la vegetación. El transporte y la dispersión por advección debido al movimiento de masas de aire, así como la difusión y transporte difusivo, son consideraciones tan importantes como la dispersión y el tiempo medio de degradación (Cooter y Hutzell, 2002). Los contaminantes en la atmósfera pueden ser vistos a escala local, de largo alcance y a escala global.

El transporte y destino químico de un contaminante pueden considerarse a escala local con respecto a una chimenea. Como ilustra la Figura 8.10, de una chimenea se emiten gases y partículas que son llevadas y dispersadas por el viento y las corrientes aéreas, sufriendo mezcla y dilución. Debido a que los gases de la chimenea son llevados hacia arriba por una corriente ascendente más caliente que la atmósfera circundante, la altura eficaz de una chimenea siempre es mayor que su altura real. Los contaminantes estarán más diluidos cuanto más alejados estén de la chimenea, antes de alcanzar el nivel de la superficie. La dispersión de los contaminantes está influida fuertemente por las condiciones atmosféricas como el viento, la turbulencia del aire y la ocurrencia de inversiones de temperatura (Figura 8.5). Las chimeneas altas reducen el impacto de los contaminantes del aire en el entorno inmediato e ilustran la filosofía que hasta hace poco todavía prevalecía: "La solución a la contaminación es la dilución."

El transporte de largo alcance de especies en la atmósfera es un aspecto importante de contaminación del aire. Una ilustración de transporte de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

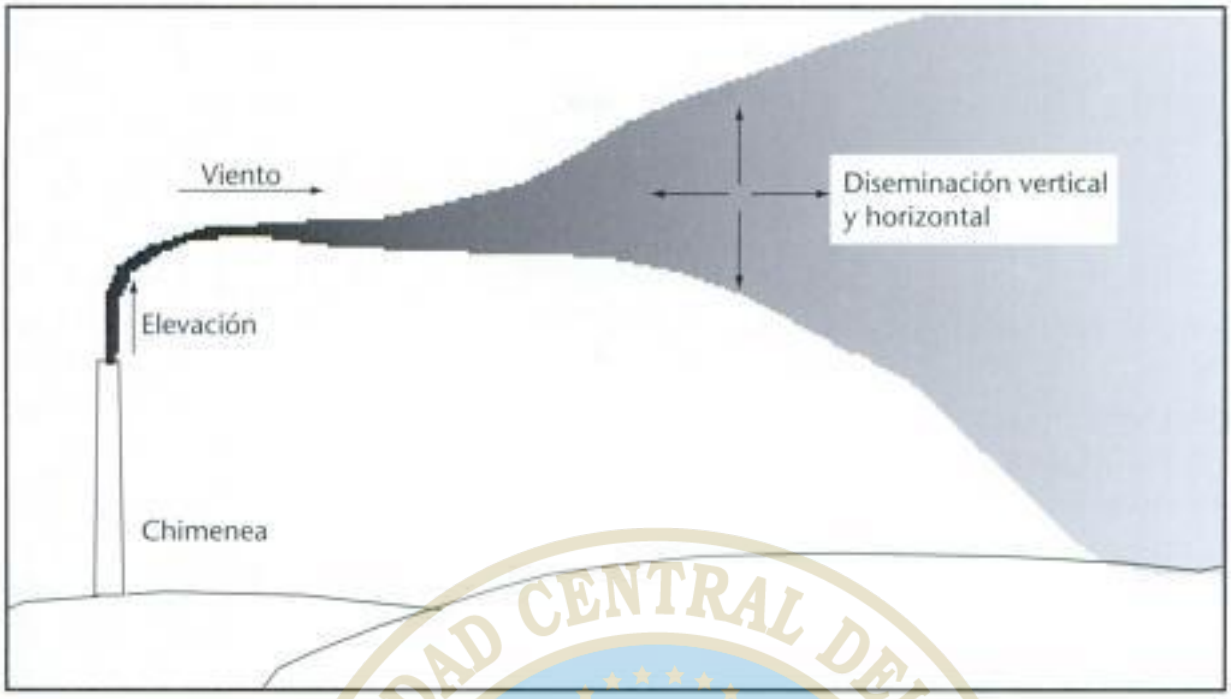


Figura 8.10 Ilustración del transporte y destino químico localizado y de contaminantes del aire desde una fuente puntual (chimenea)

largo alcance de contaminantes del aire fue la contaminación de gran parte de Europa, incluyendo la norteña Escandinavia, por los radionúclidos emitidos en el incendio y la fusión del reactor nuclear de Chernobyl. Nueva Inglaterra y el sudeste del Canadá son afectados por la lluvia ácida que se origina del dióxido de azufre emitido por las plantas térmicas en el valle americano del río Ohio, distante a cientos de kilómetros.

El modelado del transporte y destino ambiental de largo alcance es un ejercicio importante en la determinación de fuentes de contaminantes y la mitigación de sus efectos. Estos modelos, para ser fiables deben usar programas sofisticados y ordenadores o computadoras de alta capacidad de cálculo, para poder considerar los fenómenos de transporte por advección y de mezcla, así como tener en cuenta grandes áreas y largos intervalos de tiempo. Las condiciones meteorológicas son, también, factores importantes a considerar.

Algunos contaminantes atmosféricos importantes deben ser considerados a escala global. Tales contaminantes tienen tiempos de vida muy largos, de manera que persisten suficiente tiempo como para mezclarse y extenderse a lo largo de la atmósfera global y, además, son producidos a partir de una gran variedad de fuentes ampliamente dispersas (Molina y Molina, 2004). Un ejemplo de este tipo de sustancias es el gas invernadero dióxido de carbono, emitido a la atmósfera por miles de millones de calentadores y estufas de cocción, millones de automóviles y miles de plantas energéticas a lo largo y ancho del globo.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

Fishman, Jack. 2003. "Overview: Atmospheric Chemistry". En *Handbook of Weather, Climate and Water*. Thomas D. Potter y Bradley R. Colman, Eds. John Wiley & Sons, pp. 3-28. Hoboken, NJ, EEUUA.

Hemond, Harold F., Fechner-Levy, Elizabeth J. 2000. "The Atmosphere". En *Chemical Fate and Transport in the Environment*. Cap. 4. Academic Press, 2a ed., Nueva York, EEUUA.

Michalovic, Mark. 2003. "News from Online: In a Planet, Not a Test Tube: Atmospheric Chemistry," *Journal of Chemical Education*, **80**, 362, 364-365.

Molina, L.T., Molina, J.M. Eds. 2002. "Air Quality in the México Megacity, An Integrated Assessment". Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Países Bajos (Holanda).

Reid, Jonathan P., Sayer, Robert M. 2002. "Chemistry in the Clouds: the Role of Aerosols in Atmospheric Chemistry". *Science Progress*, **85**, 263-296.

Sipin, Michele F., Guazzotti, Sergio A., Prather, Kimberly A. 2003. "Recent Advances and Some Remaining Challenges in Analytical Chemistry of the Atmosphere". *Analytical Chemistry*, **75**, 2929-2940.

Wayne, Richard P. 2003. "Chemical Kinetics". En *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. James R. Holton, Judith A. Curry, John A. Pyle, Eds., Academic Press/Elsevier Science, pp. 343-352. Amsterdam, Países Bajos (Holanda).

Referencias complementarias

Ackerman, Steven A., Knox, John A. 2003. *Meteorology: Understanding the Atmosphere*. Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, EEUUA.

Ahrens, C. Donald. 2003. *Meteorology Today: An Introduction to Weather, Climate, and the Environment*. 7a ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, EEUUA.

Anónimo. 2000. American Meteorological Society. *Symposium on Atmospheric Chemistry Issues in the 21st Century*, American Meteorological Society, Boston, EEUUA.

Anónimo. 1998. Board on Atmospheric Sciences and Climate, Commission on Geosciences, Environment, and Resources, National Research Council, *The Atmospheric Sciences: Entering the Twenty-First Century*, National Academy Press, Washington, D.C., EEUUA.

Austin, Jill, Brimblecombe, Peter, Sturges, William. Eds. 2002. *Air Pollution Science for the 21st Century*. Elsevier Science, Nueva York, EEUUA.

Barker, John. R. 1995. "A Brief Introduction to Atmospheric Chemistry". *Advances Series in Physical Chemistry*, **3**, 1-33.

Barnes, Ian. 2002. *Global Atmospheric Change and Its Impact on Regional Air*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Barratt, Rod. 2001. *Atmospheric Dispersion Modelling: An Introduction to Practical Applications*. Earthscan, Sterling, VA, EEUUA.

Barry, Roger Graham, Chorley, Richard J. 1998. *Atmosphere, Weather, and Climate*. 8a ed., Routledge, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Berner, Elizabeth Kay, Berner, Robert A. 1996. *Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Brasseur, Guy P., Prinn, Ronald G., Pszenny, Alexander A.P. Eds. 2003. *Atmospheric Chemistry in a Changing World: An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research*. Springer, Nueva York, EEUUA.

Brasseur, Guy P., Orlando, John J., Tyndall, Geoffrey S. Eds. 1999. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Chock, David P., Carmichael, Eds. Gregory R. 2002. *Atmospheric Modeling*. Springer, Nueva York, EEUUA.

Crutzen, Paul J., Ramanathan, Veerabhadran. 1996.*Clouds, Chemistry and Climate*. Springer, Berlin, Alemania.

Danielson, Eric W., Levin, James, Abrams, Elliot. 2003. *Meteorology*. McGraw-Hill, Boston, EEUUA.

Finlayson-Pitts, Barbara J., Pitts, James N. 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Goody, Richard. 1995. *Principles of Atmospheric Physics and Chemistry*. Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Graedel, Thomas E., Crutzen, Paul J. 1995. *Atmosphere, Climate, and Change*. W.H. Freeman, Nueva York, EEUUA.

Hewitt, Nick, Jackson, Andrea. Eds. 2002. *Handbook of Atmospheric Science*. Blackwell Publishing, Malden, MA, EEUUA.

Hobbs, Peter V. 2000. *Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences*. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Hobbs, Peter V. 2000. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Jacob, Daniel J. 1999. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, Princeton, NJ, EEUUA.

Jacobson, Mark Z. 2002. *Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.

Lutgens, Frederick K., Tarbuck, Edward J., Tasa, Dennis. 1997. *The Atmosphere: An Introduction to Meteorology*. 7a ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, EEUUA.

Midgley, Pauline M., Reuther, Markus, Williams, Marilee. 2001. *Transport and Chemical Transformation in the Troposphere*. Springer-Verlag, Nueva York, EEUUA.

Nalwa, Hari Singh, Ed. 2003. *Handbook of Photochemistry and Photobiology*. American Scientific Publishers,

Oliver, John E., Hidore, John J. 2001. *Climatology: An Atmospheric Science*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Spellman, Frank R. 1999. *The Science of Air: Concepts and Applications*. Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, EEUUA.

Stull, Roland B. 2000. *Meteorology for Scientists and Engineers*. 2a ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, EEUUA.

Warneck, Peter. 2000. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. 2a ed., Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Yung, Y. L., Demore, William B. 1998. *Photochemistry of Planetary Atmospheres*. Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

13. A una altitud de 50 km, la temperatura media atmosférica es, esencialmente, 0°C ¿Cuál es el número medio de moléculas de aire por centímetro cúbico de aire a esa altitud?
14. ¿Cuál es la distinción entre quimiluminiscencia y luminiscencia causadas cuando la luz es absorbida por una molécula o átomo?
15. Cite dos factores que hacen la estratosfera particularmente importante en lo referente a actuar como una región donde los contaminantes traza atmosféricos se convierten en otras formas, químicamente menos reactivas.
16. ¿Qué dos especies químicas son, generalmente, responsables de la eliminación del radical hidroxilo de la troposfera no contaminada?

17. ¿Cuál es la distinción entre los símbolos * y • al discutir las especies químicamente activas en la atmósfera?
18. De las siguientes, la afirmación verdadera es (A) la energía solar entrante está principalmente en forma de radiación infrarroja, (B) La capa muy fría de la tropopausa encima de la troposfera es el mayor absorbente de la radiación ultravioleta dañina del sol, (C) La estratosfera se define como una región de la atmósfera en que la temperatura disminuye con la altitud creciente, (D) Una fracción grande de la energía solar se convierte en calor latente por la evaporación de agua en la atmósfera, (E) Las inversiones de temperatura son muy útiles, porque causan la dispersión de los contaminantes del aire.
19. De las siguientes, la afirmación verdadera es (A) La quimiluminiscencia se refiere a una reacción química resultado de que una molécula ha absorbido un fotón de luz, (B) O* denota a un átomo de oxígeno excitado, (C) O_2* denota a un radical libre, (D) HO• es una especie insignificante en la atmósfera, (E) Mientras más larga es la longitud de onda de la radiación solar entrante, más probable es que cause que una reacción fotoquímica ocurra.
20. Haga corresponder los siguientes términos que pertenecen a las clases de especies químicas atmosféricas:

A. NO_2	1. Reductor
B. H_2S	2. Sustancia corrosiva
C. NH_4HSO_4	3. Especie activa fotoquímicamente
D. O_3*	4. De las especies mostradas, la que más probablemente se disocia sin entrada adicional desde afuera

21. ¿Cuál de estas frases es la correcta? Los radicales libres (A) no tienen electrones no apareados, (B) No son, normalmente, muy reactivos, (C) No duran mucho más tiempo en la estratosfera que en la troposfera, (D) No

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

toman parte en las reacciones en cadena, (E) No pierden su energía espontáneamente, pasando a una especie estable por sí mismos.

22. De las siguientes, la afirmación verdadera es (A) La característica central del tiempo global es la redistribución de humedad desde las áreas ecuatoriales donde ésta disminuye a las áreas polares donde se congela, (B) Las tormentas ciclónicas son causadas por inversiones de temperatura, (C) Las inversiones de temperatura limitan la circulación vertical del aire, (D) El albedo se refiere al porcentaje de radiación infrarroja que se reabsorbe a medida que la energía se emite de la Tierra, (E) La troposfera tiene una composición homogénea de todos los gases y vapores, incluyendo el agua.

23. Usando números que van del 1 al 4, coloque las siguientes especies en orden de su tiempo de vida en la troposfera, desde el que tiene una vida más corta (1) al de más larga vida (4) y explíquelo: CH_4, CCl_2F_2, NO_2^*, SO_2.

24. La atmósfera de la Tierra está estratificada en capas. De las siguientes, la afirmación verdadera con respecto a esa estratificación, a las características de las capas y a las características de las especies en las capas es (A) La estratosfera y la troposfera tienen, esencialmente, la misma composición, (B) El límite superior de la estratosfera está más frío que el límite superior de la troposfera, porque la primera es más alta, (C) El ozono es más deseable a niveles más bajos de la troposfera, (D) La composición de la troposfera se caracteriza por su contenido alto y uniforme de vapor de agua, (E) El límite entre la troposfera y la estratosfera sirve como una barrera al movimiento de uno de los constituyentes importantes del aire troposférico.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

CAPÍTULO 9

Contaminación del aire

9.1 Contaminación y contaminantes del aire

La **contaminación del aire** debido a contaminantes dañinos en la atmósfera es un problema antiguo y extendido. El alcance de la contaminación atmosférica varía enormemente. Puede ocurrir en una escala muy pequeña en forma de **contaminación del aire en interiores**. Un ejemplo de esta contaminación es la causada por las cocinas alimentadas con leña o madera y pobremente ventiladas, en las viviendas sencillas que se encuentran en áreas rurales de México o en amplias regiones de Asia o África. La contaminación atmosférica puede ser **local**, como es el caso con una sola fábrica contaminante o grupos de fábricas en una ciudad. La **contaminación atmosférica regional**, ocurre en una escala de hasta varios cientos de kilómetros cuadrados, como el neblumo o *smog* fotoquímico que aflige la gran área metropolitana de la Ciudad de México (Molina y Molina, 2002). Los clorofluocarburos que merman la capa protectora de ozono en la estratosfera o los gases como el dióxido de carbono y metano, causan el calentamiento de toda el planeta, dando lugar a una **contaminación atmosférica global**.

Los **contaminantes atmosféricos** que causan el deterioro de la atmósfera consisten en una gran variedad de gases, vapores y partículas. Algunos de los contaminantes más comunes del aire, consisten en gases inorgánicos, especialmente óxidos de nitrógeno, azufre y carbono. Vapores orgánicos de varios tipos, constituyen una clase importante de contaminantes atmosféricos, como por ejemplo los responsables del neblumo o *smog* fotoquímico. Las partículas atmosféricas emitidas directamente a la atmósfera o formadas por procesos químicos atmosféricos causan importantes problemas de contaminación. Además de gases y vapores, los contaminantes atmosféricos pueden consistir en partículas. En este capítulo se discuten todas estas clases de contaminantes atmosféricos.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Contaminantes atmosféricos primarios y secundarios

Los **contaminantes primarios** en la atmósfera son aquéllos que se emiten directamente. Un ejemplo de contaminante primario es el dióxido de azufre, SO_2, que daña directamente la vegetación y es un irritante pulmonar. De importancia mayor en la mayoría de los casos son los **contaminantes secundarios**, que se forman por medio de procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o incluso sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Generalmente, los contaminantes secundarios son producidos por la tendencia natural de la atmósfera a oxidar los gases traza en ella. El ácido sulfúrico, H_2SO_4, que es un contaminante secundario, se genera por oxidación del contaminante primario SO_2, mientras que el, contaminante secundario NO_2 se produce cuando se oxida el contaminante primario NO. Uno de los contaminantes secundarios más importantes en la troposfera es el ozono, O_3, para el que la materia prima es el oxígeno atmosférico, O_2. En la troposfera se producen niveles contaminantes de ozono por medio de procesos fotoquímicos en presencia de hidrocarburos u otros compuestos carbonosos y NO_x ($NO + NO_2$). Otro tipo importante de contaminante secundario consiste en la materia particulada generada por reacciones químicas atmosféricas que operan sobre los contaminantes primarios gaseosos.

9.2 Efectos de las partículas

Las partículas atmosféricas tienen numerosos efectos, muchos de los cuales constituyen una seria contaminación atmosférica. El más obvio de éstos es la reducción y distorsión de la visibilidad. Estas partículas, proporcionan superficies activas donde pueden ocurrir reacciones químicas atmosféricas heterogéneas y constituyen sitios de nucleación para la condensación de vapor de agua atmosférico, ejerciendo por ello una influencia significativa en el tiempo y los fenómenos de contaminación del aire.

Los efectos más visibles de las partículas de aerosol en la calidad del aire resultan de sus efectos ópticos. Las partículas de diámetro menor de aproximadamente 0.1 μm, dispersan la luz casi igual que las moléculas, esto es, dispersión Rayleigh. Generalmente, dichas partículas tienen un efecto insignificante sobre la visibilidad en la atmósfera. Las propiedades de dispersar e interceptar la luz de las partículas mayores que 1 μm, son aproximadamente proporcionales al área de la sección transversal de las partículas. Las partículas de 0.1-1 μm, dan lugar al fenómeno de la interferencia, debido a que tienen un tamaño, aproximadamente igual a la dimensión de las longitudes de onda de la luz visible, por lo que sus propiedades dispersantes son especialmente significativas.

Copyrighted material

Las partículas atmosféricas inhaladas a través del tracto respiratorio pueden dañar la salud. Las partículas relativamente grandes, probablemente, son retenidas en la cavidad nasal y en la faringe, mientras que las partículas más pequeñas alcanzan los pulmones, donde quedan retenidas o, si son todavía más pequeñas, pasan a los fluidos corporales . El sistema respiratorio posee mecanismos para expulsar las partículas inhaladas. En la región ciliada del sistema respiratorio, las partículas son llevadas hasta la entrada del tracto gastrointestinal por un flujo de mucosidad. Los macrófagos en las regiones pulmonares no ciliadas llevan las partículas a la región ciliada.

El sistema respiratorio puede ser dañado directamente por la materia particulada que entra al sistema sanguíneo o al linfático, a través de los pulmones. Adicionalmente, el material particulado o los componentes solubles de él pueden transportarse a los órganos alejados de los pulmones y pueden tener un efecto perjudicial sobre estos órganos. Las partículas desalojadas del tracto respiratorio son llevadas en gran medida hacia el tracto gastrointestinal.

Se ha encontrado una fuerte correlación entre los aumentos de la tasa de mortalidad diaria y los episodios agudos de contaminación atmosférica. Un aumento de 10 mg/m^3 en las partículas atmosféricas menores de 10 μm de tamaño se correlaciona con un aumento del 0.5% en la mortalidad diaria. En tales casos, los altos niveles de materia particulada están acompañados por elevadas concentraciones de SO_2 y otros contaminantes, por lo que cualquier conclusión debe evaluarse con cautela.

Un caso clásico de efectos adversos a la salud asociados con altos niveles de partículas atmosféricas ocurrió en Londres durante un incidente en un periodo de 5 días en 1952, en que una inversión de temperatura estabilizó una masa de aire cargado con niebla, partículas de carbón, compuestos de azufre oxidados y otras partículas. Los datos epidemiológicos de este período mostraron que hubo, aproximadamente, unas 4000 muertes. Se sospechó que las partículas ultrafinas menores de 0.1 μm en tamaño y los constituyentes formadores de ácido habrían contribuido a estas muertes. Se analizaron, 50 años después, muestras archivadas de pulmón y tracto respiratorio de las víctimas de este evento, en un esfuerzo por determinar la causa de la morbilidad (Hunt et al., 2003). El examen de las muestras con microscopio electrónico mostró la presencia predominante de hollín carbonoso en las partículas retenidas en el tracto respiratorio. También se encontraron partículas con metales incluyendo plomo, zinc y estaño. De este triste episodio justamente se acuñó el término neblumo o *smog*.

Reparto de las sustancias semivolátiles orgánicas entre el aire y las partículas

Un efecto de las partículas atmosféricas es el reparto de los compuestos semivolátiles orgánicos como los BPC entre el aire y las partículas (Cousins y Mackay, 2001). Tal como se muestra en la Figura 9.1, estas partículas pueden

Copyrighted material

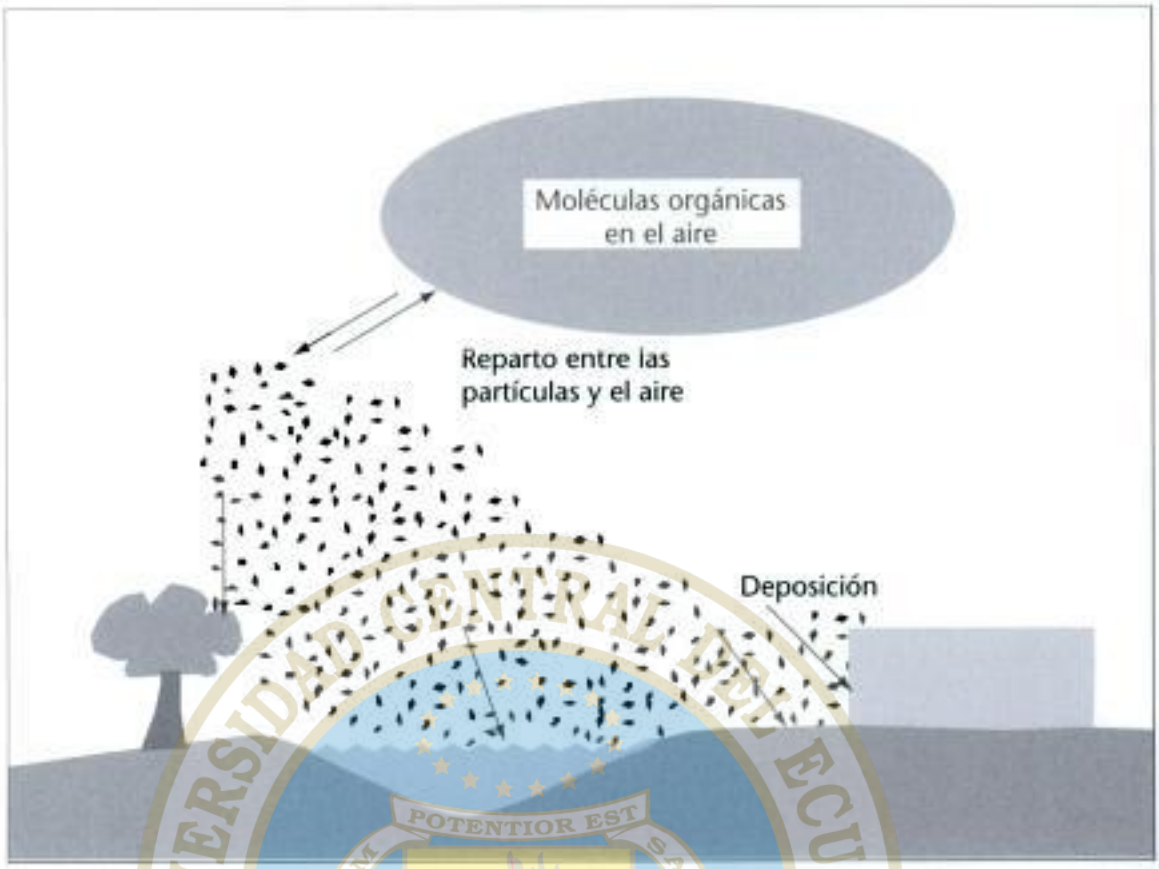


Figura 9.1 Los compuestos orgánicos semivolátiles en la atmósfera pueden repartirse entre el aire y las partículas, las cuales a su vez pueden depositarse junto con los compuestos orgánicos en la vegetación, el agua, la tierra y otras estructuras en la antroposfera

actuar como portadores para depositar tales compuestos desde la atmósfera hacia las superficies en las otras esferas ambientales. La unión con las partículas, puede influir en la reactividad de los compuestos orgánicos, particularmente con respecto a la oxidación.

9.3 El agua como materia particulada

Las gotas de agua están muy extendidas en la atmósfera. Aunque es un fenómeno natural, dichas gotas pueden tener efectos significativos y a veces dañinos. La más importante de estas consecuencias es la reducción de la visibilidad, acompañada de los efectos perjudiciales en la conducción, en los vuelos y en la navegación de barcos. Las gotas de agua actúan en la niebla también como portadoras de contaminantes. Las más importantes son las soluciones de sales corrosivas, particularmente de nitratos y sulfatos de amonio y soluciones de ácidos fuertes. El pH del agua en las gotas recogidas durante una niebla ácida en Los Ángeles llegó a ser de 1.7, muy por debajo del de la lluvia ácida. Dicha niebla ácida puede ser especialmente dañina, sobre todo, al tracto respiratorio porque es muy penetrante.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

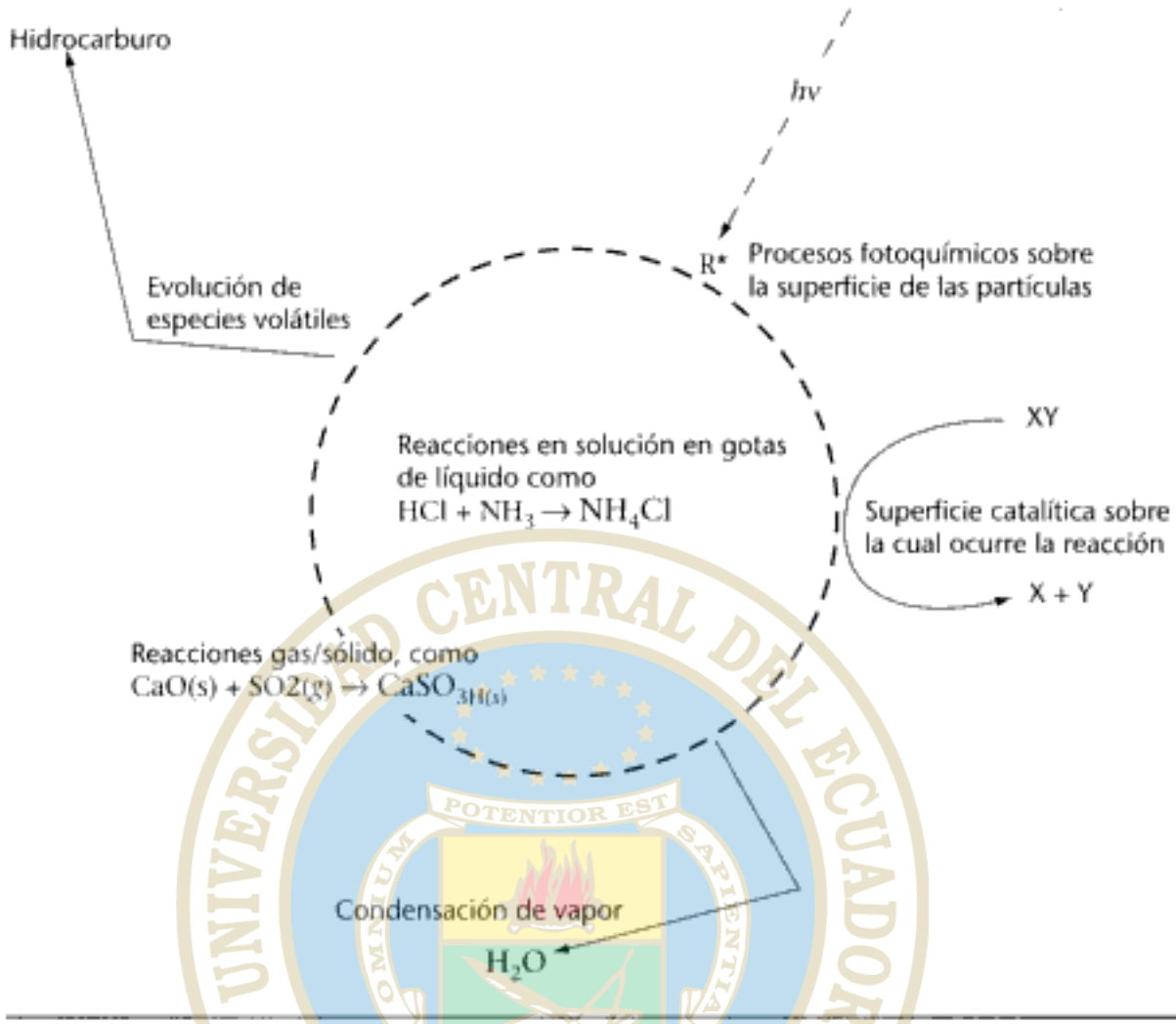


Figura 9.2 Las partículas brindan un lugar (sitio activo) para muchos procesos químicos atmosféricos importantes

pesar del desafío que supone la química atmosférica, la química de los procesos en fase gaseosa es, relativamente, simple comparada con la química heterogénea que involucra a las partículas. Éstas pueden servir como fuentes y sumideros de las especies participantes en una reacción química atmosférica. Las superficies de partículas sólidas pueden adsorber especies reaccionantes y productos, servir como catalizador, intercambiar carga eléctrica y absorber fotones de radiación electromagnética, actuando así como superficies fotocatalíticas. Las gotas de agua líquida pueden actuar como medio para reacciones en solución, incluyendo ciertas reacciones fotoquímicas.

Las reacciones en las superficies de las partículas son muy difíciles de estudiar debido a factores como la variabilidad en la materia particulada atmosférica, la virtual imposibilidad de reproducir las condiciones que ocurren con las partículas suspendidas en la atmósfera, así como los efectos del vapor de agua y el agua condensada en las superficies de las partículas. Entre las partículas sólidas que sirven como sitios de reacción, se destacan el hollín y el carbono elemental, óxidos, carbonatos, sílice y polvo mineral (Grassian, 2001). Las par-

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

9.5 Gases inorgánicos contaminantes

Varios contaminantes inorgánicos gaseosos entran en la atmósfera como resultado de actividades humanas, siendo los que se han acumulado en mayores cantidades, CO, SO_2, NO y NO_2• (Las cantidades acumuladas son relativamente pequeñas comparadas con la cantidad de CO_2 existente en la atmósfera). Los posibles efectos ambientales del incremento de los niveles de CO_2 atmosférico se discuten más adelante en este mismo capítulo. Otros gases contaminantes inorgánicos son NH_3, N_2O, N_2O_5, H_2S, Cl_2, HCl y HF. Cada año se añaden a la atmósfera cantidades sustanciales de algunos de estos gases, debido a las actividades humanas. Globalmente, las emisiones atmosféricas de monóxido de carbono, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno son del orden de uno a varios centenares de millones de toneladas por año.

9.6 Monóxido de carbono en la atmósfera

El monóxido de carbono, CO, es un constituyente natural de la atmósfera y un contaminante cuando está presente por encima de las concentraciones normales de fondo (Novelli, 2003). Este contaminante causa problemas en los casos de concentraciones localmente altas, debido a su toxicidad (ver el Capítulo 11). La concentración atmosférica global de monóxido de carbono es de aproximadamente 0.1 ppm, lo que corresponde a una cantidad total en la atmósfera terrestre de, aproximadamente, 500 millones de toneladas métricas de CO con un tiempo medio de residencia que va de 36 a 110 días. La mayoría de este CO está presente como intermediario en la oxidación del metano por el radical hidroxilo. El contenido de metano de la atmósfera es aproximadamente 1.6 ppm, más de 10 veces la concentración de CO. Por consiguiente, cualquier proceso de oxidación de metano que produzca monóxido de carbono como intermediario, es evidente que contribuye sustancialmente a la cantidad de monóxido de carbono global, probablemente alrededor de dos tercios del CO total.

Durante los meses de otoño, la degradación de la clorofila libera CO, que contribuye, probablemente, a un 20% de la descarga anual total. Las fuentes antropogénicas responden de, aproximadamente, un 6% de las emisiones de CO. El resto de CO atmosférico viene de fuentes mayoritariamente desconocidas. Éstas incluyen algunas plantas y ciertos organismos marinos del orden de los hidrozoos (*Hydrozoa*). El monóxido de carbono, también se produce por la descomposición de materia vegetal distinta a la clorofila.

Debido a las emisiones de monóxido de carbono de los motores de combustión interna, los niveles más altos de este gas tóxico tienden a ocurrir en las áreas urbanas congestionadas, en momentos en que está expuesto el mayor número de personas, como en las horas pico. En esas ocasiones, los

Copyrighted material

niveles de monóxido de carbono en la atmósfera han llegado a alcanzar concentraciones de 50-100 ppm, muy peligrosas para la salud humana.

Los niveles atmosféricos de monóxido de carbono en las áreas urbanas muestran una correlación positiva con la densidad de tráfico vehicular y una correlación negativa con la velocidad del viento. Las atmósferas urbanas pueden mostrar niveles promedio de monóxido de carbono del orden de varios ppm, que son mucho más altos que los de áreas remotas.

9.7 Destino del CO atmosférico

Generalmente se acepta que el monóxido de carbono se elimina de la atmósfera por reacción con el radical hidroxilo, HO•:

$$CO + HO\bullet \rightarrow CO_2 + H \qquad (9.7.1)$$

La reacción genera como producto, radical hidroperoxilo:

$$O_2 + H + M \rightarrow HOO\bullet + M \qquad (9.7.2)$$

y se genera HO• a partir del HOO• por medio de las siguientes reacciones:

$$HOO\bullet + NO \rightarrow HO\bullet + NO_2 \qquad (9.7.3)$$

$$HOO\bullet + HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (9.7.4)$$

La última reacción es seguida por la disociación fotoquímica del H_2O_2 para regenerar HO•:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO\bullet \qquad (9.7.5)$$

El metano está también involucrado en el ciclo atmosférico CO/HO•/CH_4.

Los microorganismos del suelo actúan para eliminar el CO de la atmósfera. Por ello, el suelo es un sumidero para el monóxido de carbono.

9.8 Dióxido de azufre en la atmósfera

En la atmósfera hay numerosas fuentes de azufre gaseoso, como las emisiones de sulfuro de hidrógeno, H_2S, por la acción de bacterias que proliferan en ausencia de oxígeno, el dimetil sulfuro, $(CH_3)_2S$, de los organismos en el océano y el dióxido de azufre emitido por los volcanes. Las fuentes más importantes de dióxido de azufre atmosférico son fuentes contaminantes, sobre todo la combustión de carbón que contiene azufre. Durante la combustión del carbón, el azufre orgánico en el carbón se oxida a dióxido de

Copyrighted material

azufre, como también se oxida el azufre de la pirita mineral comúnmente asociada con el carbón:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (9.8.1)$$

Muchos factores, como la temperatura, humedad, intensidad de la luz, el transporte atmosférico y las características superficiales de la materia particulada, pueden influir en las reacciones químicas atmosféricas del dióxido de azufre. Como muchos otros contaminantes gaseosos, el dióxido de azufre reacciona para formar materia particulada que luego sedimenta o es barrida de la atmósfera por la lluvia u otros procesos. Se sabe que los niveles altos de contaminación atmosférica están acompañados normalmente por un marcado aumento de partículas de aerosol y una reducción consecuente en la visibilidad. Se piensa que los productos de reacción del dióxido de azufre son responsables de la formación de cierta cantidad de aerosol. Cualquiera que sea el proceso involucrado, la gran parte del dióxido de azufre en la atmósfera se oxida finalmente a ácido sulfúrico y sales de sulfato, particularmente sulfato de amonio y bisulfato de amonio. De hecho, es probable que estos sulfatos expliquen la niebla turbia que cubre en gran medida la parte oriental de los EEUUA, en cualquiera de las condiciones atmosféricas, excepto aquellas caracterizadas por las intrusiones masivas de aire ártico durante los meses de invierno. El potencial de los sulfatos para inducir cambio climático es alto y debe tenerse en cuenta al considerar el control del dióxido de azufre.

Algunas de las posibles maneras en que el dióxido de azufre puede reaccionar en la atmósfera son: (1) Reacciones fotoquímicas; (2) Reacciones fotoquímicas y químicas en presencia de óxidos de nitrógeno y/o hidrocarburos, particularmente alquenos; (3) Procesos químicos en las gotas de agua, particularmente aquéllos que contienen sales metálicas y amoníaco y (4) Reacciones en las partículas sólidas en la atmósfera. Dado que la atmósfera es un sistema muy dinámico con grandes variaciones en la temperatura, composición, humedad e intensidad de la luz solar, pueden predominar diferentes procesos bajo diversas condiciones atmosféricas.

Las reacciones fotoquímicas están probablemente involucradas en algunos de los procesos que dan por resultado la oxidación atmosférica del SO_2. La luz con longitudes de onda superiores a 218 nm no es suficientemente enérgica como para provocar la fotodisociación del SO_2, por lo que las reacciones fotoquímicas directas en la troposfera no son de importancia. La oxidación de dióxido de azufre a niveles de partes por millón, en una atmósfera libre de cualquier otro contaminante, es un proceso lento. Por consiguiente, en atmósferas contaminadas con SO_2, deben estar involucradas otras especies en el proceso de oxidación.

La presencia de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno aumenta grandemente la velocidad de oxidación del SO_2 atmosférico. Como se discute más adelante en este capítulo, los hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y la luz ultravioleta son los ingredientes necesarios para la formación del neblumo o

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

smog fotoquímico. Esta desagradable condición se caracteriza por altos niveles de varias especies oxidantes (oxidantes fotoquímicos), que son capaces de oxidar el SO_2. En el área de Los Ángeles, propensa al neblumo o *smog*, la oxidación del SO_2 alcanza el 5-10% por hora. Entre las especies oxidantes presentes que pueden llevar a cabo esta rápida reacción están HO•, HOO•, O, O_3, NO_3, N_2O_5, ROO• y RO•. Las últimas dos especies son radicales libres orgánicos reactivos que contienen oxígeno (en los que R es un grupo de hidrocarburos, como metilo, $-CH_3$). Aunque el ozono, O_3, es un producto importante del neblumo o *smog* fotoquímico, se cree que la oxidación de SO_2 por el ozono en fase gaseosa es demasiado lenta para ser apreciable, pero es probablemente significativa en las gotas de agua.

La reacción en fase gaseosa más importante conducente a la oxidación del SO_2 es la adición del radical HO•

$$HO\bullet + SO_2 \rightarrow HOSO_2\bullet \tag{9.8.2}$$

formando un radical libre reactivo el cual se convierte, finalmente, a una forma de sulfato.

En todas las atmósferas excepto las relativamente secas, es probable que el dióxido de azufre se oxide por reacciones que ocurren dentro de las gotas de aerosol de agua. El proceso global de oxidación del dióxido de azufre en fase acuosa es bastante complicado. Involucra el transporte del SO_2 gaseoso y el oxidante a la fase acuosa, la difusión de especies en la gota acuosa, la hidrólisis e ionización del SO_2 y la oxidación del SO_2 por el proceso global siguiente, donde {O} representa un agente oxidante como H_2O_2, HO• u O_3 y S(IV) es $SO_2(aq)$, $HSO_3^-(aq)$ y $SO_3^{2-}(aq)$.

$$\{O\}(aq) + S(IV)(aq) \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \text{ (reacción no equilibrada)} \tag{9.8.3}$$

En ausencia de especies catalíticas, la reacción con O_2 molecular disuelto

$$\frac{1}{2}O_2(aq) + SO_2(aq) + H_2O \rightarrow H_2SO_4(aq) \tag{9.8.4}$$

es demasiado lenta como para ser significativa. El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante importante en la atmósfera, el cual reacciona con el dióxido de azufre disuelto por medio de la ración global

$$SO_2(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow H_2SO_4(aq) \tag{9.8.5}$$

para producir ácido sulfúrico. La reacción principal se piensa que ocurre entre el peróxido de hidrógeno y el ión HSO_3^- con ácido peroximonosulfuroso, $HOOSO_2^-$, como intermediario.

El ozono, O_3, oxida al dióxido de azufre en el agua. La reacción más rápida es con el ión sulfito:

$$SO_3^{2-}(aq) + O_3(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + O_2 \tag{9.8.6}$$

Copyrighted material

Las reacciones son más lentas con HSO_3^- (*aq*) y SO_2 (*aq*) y la velocidad de oxidación de las especies acuosas de SO_2 por el ozono aumenta con el aumento del pH. La oxidación del dióxido de azufre en las gotas de agua es más rápida en presencia de amoníaco, que reacciona con el dióxido de azufre para producir el ion bisulfito y el ion sulfito en solución:

$$NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + HSO_3^- \qquad (9.8.7)$$

Algunos solutos disueltos en el agua catalizan la oxidación del SO_2 acuoso. Tanto el Fe (III) como el Mn(II) tienen este efecto. Las reacciones catalizadas por estos dos iones son más rápidas a medida que aumenta el pH. Las especies disueltas de nitrógeno, NO_2 y HNO_2, oxidan el dióxido de azufre acuoso en el laboratorio. Como se destaca en la Sección 10.10, el nitrito disuelto en las gotas de agua puede reaccionar fotoquímicamente para producir radicales HO• y esta especie a su vez pueda actuar oxidando el sulfito disuelto.

Las reacciones heterogéneas en las partículas sólidas también pueden jugar un papel importante en la eliminación del dióxido de azufre de la atmósfera. En las reacciones fotoquímicas atmosféricas, estas partículas pueden funcionar como centros de nucleación, que a su vez actúan como catalizadores, aumentando de tamaño por acumulación de los productos de la reacción. El resultado final es la producción de un aerosol de composición diferente a la de la partícula original. Las partículas de hollín, que consisten en carbono elemental contaminado con hidrocarburos aromáticos policíclicos, producidos en la combustión incompleta de combustibles carbonosos, puede catalizar la oxidación del dióxido de azufre a sulfato como indica la presencia de sulfato en las partículas de hollín. Las partículas de hollín son muy comunes en las atmósferas contaminadas, por lo que es muy probable que estén muy involucradas catalizando la oxidación del dióxido de azufre.

Los óxidos de metales como aluminio, calcio, cromo, hierro, plomo o vanadio, también pueden ser catalizadores para la oxidación heterogénea del dióxido de azufre. Estos óxidos también pueden adsorber dióxido de azufre. Sin embargo, el área superficial total de la materia particulada de óxidos en la atmósfera es muy baja, de manera que la fracción de dióxido de azufre oxidado en las superficies de óxidos metálicos es relativamente pequeña.

9.9 Efectos contaminantes del dióxido de azufre

Aunque no es muy tóxico para la mayoría de las personas, los niveles bajos de dióxido de azufre en el aire sí tienen algunos efectos en la salud. Su efecto primario es en el tracto respiratorio, produciendo irritación y aumentando la resistencia al flujo de aire de las vías respiratorias, sobre todo en las personas con debilidad respiratoria y asmáticos sensibles. Por consiguiente, la exposición al gas puede aumentar el esfuerzo requerido para respirar. La secreción

Copyrighted material

de mucosidad está también estimulada por la exposición al aire contaminado por dióxido de azufre. Aunque el SO_2 causa la muerte en los seres humanos a 500 ppm, no se ha encontrado que dañe a los animales de laboratorio a niveles de 5 ppm.

El dióxido de azufre ha sido implicado, al menos parcialmente, en varios incidentes agudos de contaminación atmosférica. En diciembre de 1930, una inversión térmica atrapó productos de desecho de varias fuentes industriales en el estrecho valle del río Meuse, en Bélgica, lo cual hizo que los niveles de dióxido de azufre alcanzaran concentraciones de 38 ppm. Aproximadamente, 60 personas murieron en el incidente, además de haber pérdidas de ganado. En octubre de 1948 un episodio similar causó enfermedades a más del 40% de la población de Donora, Pennsylvania, EEUUA y 20 personas murieron. Se registraron concentraciones de dióxido de azufre de 2 ppm. Como se mencionó en el capítulo anterior, durante un período de cinco días marcado por una inversión de temperatura y niebla en Londres en diciembre de 1952, ocurrieron aproximadamente 3500-4000 muertes más que lo normal. Los niveles de SO_2 alcanzaron 1.3 ppm. Las autopsias revelaron irritación del tracto respiratorio y los altos niveles de dióxido de azufre fueron sospechosos de contribuir al exceso de mortalidad.

El dióxido de azufre atmosférico es dañino para las plantas y algunas especies se ven más afectadas que otras. La exposición aguda a altos niveles de gas mata el tejido de las hojas, una condición llamada necrosis de la hoja. Los bordes de las hojas y las áreas entre las venas de la hoja muestran daños característicos. La exposición crónica de las plantas al dióxido de azufre causa clorosis, blanqueando o poniendo amarillas las partes normalmente verdes de la hoja. Las lesiones de las plantas aumentan al aumentar la humedad relativa. Las plantas incurren en más lesiones con el dióxido de azufre cuando sus estomas (pequeñas aperturas en el tejido de la superficie que permiten el intercambio de gases con la atmósfera) están abiertos. Para la mayoría de las plantas, los estomas están abiertos durante las horas de luz diurna y es entonces que ocurre el mayor daño con dióxido de azufre. La exposición a largo plazo, a bajos niveles de dióxido de azufre puede reducir los rendimientos de las cosechas de grano como el trigo o la cebada. El dióxido de azufre en la atmósfera se convierte en ácido sulfúrico, por lo que en las áreas con altos niveles de contaminación de dióxido de azufre, las plantas pueden dañarse por aerosoles de ácido sulfúrico. Tal daño aparece como pequeñas manchas donde las gotas de ácido sulfúrico han contactado las hojas.

Uno de los efectos más costosos de la contaminación de dióxido de azufre es el deterioro de los materiales de construcción. La caliza, el mármol y la dolomita son minerales carbonatados de calcio y/o magnesio que son atacados por el dióxido de azufre atmosférico para formar productos que son o bien solubles en agua o compuestos de costras sólidas poco adherentes en la superficie de las piedras, afectando adversamente la apariencia, integridad estructural y vida del edificio, escultura u otra obra humana. Aunque el SO_2 y los NO_x atacan tales piedras, el análisis químico de las costras muestra, predominante-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

mente, sales de sulfato. La dolomita, un mineral de carbonato de calcio/magnesio, reacciona con el dióxido de azufre atmosférico como sigue:

$$CaCO_3.MgCO_3 + 2SO_2 + O_2 + 9H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + MgSO_4.7H_2O + 2CO_2 \quad (9.9.1)$$

convirtiéndose finalmente a una forma de sulfato.

9.10 Óxidos de nitrógeno en la atmósfera

Los tres óxidos de nitrógeno normalmente encontrados en la atmósfera son el óxido nitroso (N_2O), el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). Adicionalmente, el radical nitrato, NO_3^-, es una especie importante involucrada en la química nocturna del neblumo o *smog* fotoquímico (esta especie no es importante en la química diurna porque con la luz solar sufre fotodisociación muy rápidamente). La química de los óxidos de nitrógeno y otras especies nitrogenadas inorgánicas reactivas es muy importante en la atmósfera en ámbitos como la formación del neblumo o *smog* fotoquímico, la producción de lluvia ácida y el agotamiento del ozono estratosférico, y está detallada en una publicación reciente (Crawford et al., 2003).

El óxido nitroso, que es usado normalmente como anestésico, y conocido como "gas hilarante", se produce por procesos microbiológicos, siendo un componente de la atmósfera no contaminada, a una concentración de, aproximadamente, 0.3 ppm (ver la Tabla 8.1). Este gas es relativamente inerte y probablemente no influye significativamente en las reacciones químicas importantes en la atmósfera más baja. Su concentración disminuye rápidamente con la altitud en la estratosfera debido a la reacción fotoquímica

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O \quad (9.10.1)$$

y a reacciones con el oxígeno atómico simple:

$$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2 \quad (9.10.2)$$

$$N_2O + O \rightarrow 2NO \quad (9.10.3)$$

Estas reacciones son significativas por lo que se refiere al agotamiento de la capa de ozono. El aumento de la fijación global de nitrógeno, acompañada por el aumento de la producción microbiana de N_2O, puede contribuir al agotamiento de la capa de ozono.

El óxido nítrico incoloro, inodoro (NO) y el dióxido de nitrógeno rojo-castaño picante (NO_2), son muy importantes en el aire contaminado. Designados conjuntamente como NO_x, estos gases entran en la atmósfera desde fuentes naturales, como los relámpagos y los procesos biológicos y desde fuentes contaminantes. Las últimas fuentes citadas son mucho más signifi-

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

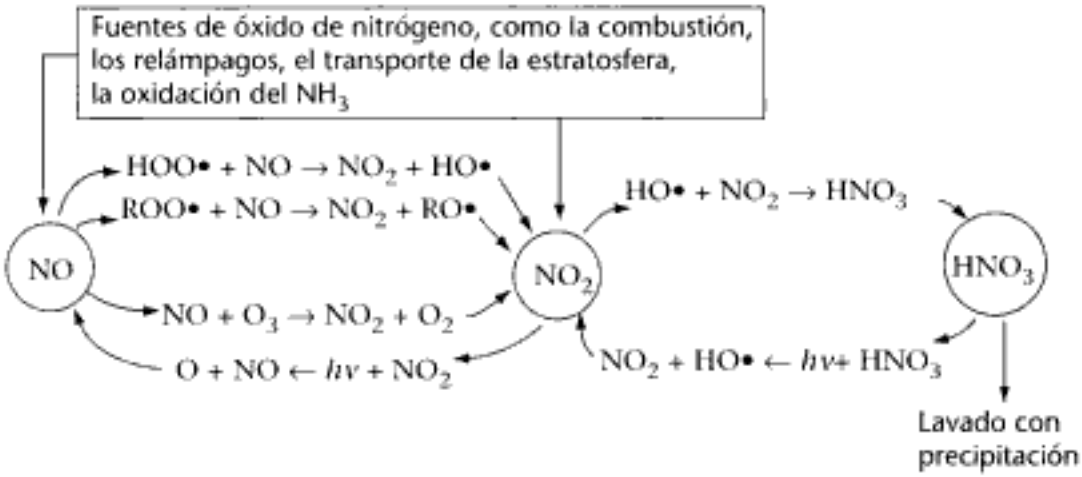


Figura 9.3 Principales reacciones entre NO, NO_2, y HNO_3 en la atmósfera. ROO• representa un radical orgánico peroxilo, como el radical metilperoxil, $CH_3OO\bullet$

para producir átomos de oxígeno en estado fundamental. Por encima de 430 nm, sólo se forman moléculas excitadas de NO_2

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2^* \qquad (9.10.6)$$

mientras que a longitudes de onda entre 398 nm y 430 nm, pueden ocurrir ambos procesos. La fotodisociación a estas longitudes de onda requiere la entrada de energía rotacional debida a la rotación de la molécula de NO_2. La tendencia del NO_2 a fotodisociarse se muestra claramente por el hecho de que, bajo la luz directa del sol, la vida media del NO_2 es mucho más corta que la de cualquier otra especie atmosférica molecular común. La fotodisociación del dióxido de nitrógeno puede dar lugar a las siguientes reacciones inorgánicas significativas, además de una multitud de reacciones atmosféricas que involucran especies orgánicas:

$$O + O_2 + M(\text{tercer cuerpo}) \rightarrow O_3 + M \qquad (9.10.7)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (9.10.8)$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (9.10.9)$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \qquad (9.10.10)$$

$$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M \qquad (9.10.11)$$

$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5 \qquad (9.10.12)$$

$$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2 \qquad (9.10.13)$$

$$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M \qquad (9.10.14)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El dióxido de nitrógeno es finalmente eliminado de la atmósfera como ácido nítrico, como nitrato o como nitrógeno orgánico (en atmósferas donde se forma neblumo o *smog* fotoquímico). El pentóxido de dinitrógeno formado en la Reacción 9.10.12, es el óxido del ácido nítrico que se forma por reacción con el agua:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \qquad (9.10.15)$$

En la estratosfera, el dióxido de nitrógeno reacciona con radicales hidroxilo para producir acido nítrico:

$$HO\bullet + NO_2 \rightarrow HNO_3 \qquad (9.10.16)$$

En esta región, el ácido nítrico puede también ser destruido por radicales hidroxilo

$$HO\bullet + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3 \qquad (9.10.17)$$

o por una reacción fotoquímica

$$HNO_3 + h\nu \rightarrow HO\bullet + NO_2 \qquad (9.10.18)$$

por lo que el HNO_3 sirve como sumidero temporal para el NO_2 en la estratosfera. El ácido nítrico producido a partir del NO_2 es eliminado por precipitación o reacciona con bases (amoníaco, cal particulada), para producir nitratos en forma de partículas.

Las reacciones de los óxidos de nitrógeno y el dióxido de azufre en los penachos de humo emitido por centrales termoeléctricas, son importantes en el transporte y destino ambiental de los NO_x y el SO_2. La presencia de vapor y gotas de agua, así como de partículas, puede facilitar las reacciones de los NO_x y el SO_2 en los penachos o plumas de humo, como se les conoce en México.

9.11 Efectos dañinos de los óxidos de nitrógeno

El óxido nítrico, NO, es menos tóxico que el NO_2. Igual que el monóxido de carbono y el nitrito, el NO se adhiere a la hemoglobina y reduce la eficiencia del transporte de oxígeno. Sin embargo, en una atmósfera contaminada, la concentración de óxido nítrico es normalmente mucho más baja que la de monóxido de carbono por lo que el efecto en la hemoglobina es mucho menor.

La exposición aguda a NO_2 puede ser muy dañina para la salud humana. Para exposiciones que van de varios minutos a una hora, un nivel de 50-100 ppm de NO_2 causa la inflamación del tejido pulmonar en un periodo de 6-8, semanas después del cual el individuo afectado normalmente se recu-

Copyrighted material

pera. La exposición de personas a 150-200 ppm de NO_2, causa *bronchiolitis fibrosa obliterans*, una condición fatal a las 3-5 semanas posteriores a la exposición. La muerte generalmente ocurre dentro de los 2-10 días posteriores a la exposición a 500 ppm o más de NO_2. La "enfermedad del silo", causada por el NO_2 generado por la fermentación de materiales biológicos ensilados que contienen nitratos (generalmente trozos de tallos húmedos de maíz o sorgo para alimentar al ganado), es un ejemplo particularmente llamativo de envenenamiento con dióxido de nitrógeno. Han ocurrido muertes como resultado de la inhalación de gases que contienen NO_2 generados en la combustión de películas de celuloide y nitrocelulosa, así como del escape de NO_2 oxidante (usado con el combustible de hidracina líquida) en los motores de los misiles.

Aunque se han observado extensos daños en plantas, en áreas que reciben una fuerte exposición al NO_2, la mayoría de estos daños proviene, probablemente, de los productos secundarios de los óxidos de nitrógeno, como el nitrato de peroxiacetilo, conocido como PAN por sus siglas en inglés ("peroxyacetyl nitrate"), formado en el neblumo o *smog* (ver más adelante). La exposición de las plantas al NO_2 a una concentración de varias partes por millón en el laboratorio, da lugar a que se manchen las hojas y se estropee el tejido de la planta. La exposición a 10 ppm de NO causa una disminución reversible en la velocidad de fotosíntesis. El efecto en las plantas como consecuencia de la exposición a largo plazo de NO_2 a niveles de unas décimas de partes por millón es menos evidente.

Se sabe que los óxidos de nitrógeno causan que palidezcan algunos colores y tintes usados en algunos textiles. Esto se ha observado en los aparatos secadores de ropa de gas, y se debe a los NO_x formados en la llama del secador. La mayoría del daño a los materiales causados por los NO_x proviene de los nitratos secundarios y el ácido nítrico. Por ejemplo, la rotura de los resortes usados en los relevadores ("relays" en inglés) telefónicos ocurre muy por debajo de la resistencia a la deformación del metal del resorte, debido a la acción de nitratos particulados y al aerosol de ácido nítrico formados a partir de los NO_x.

Se ha expresado la preocupación acerca de la posibilidad de que los NO_x emitidos a la atmósfera por los aviones de transporte supersónicos, pueda catalizar la destrucción parcial de la capa de ozono estratosférica que absorbe radiaciones ultravioleta de las longitudes de onda dañinas (240-300 nm). Esta posibilidad aumenta las preocupaciones iniciales con respecto al daño antropogénico a la capa de ozono estratosférica, alrededor de 1970. La consideración detallada de este efecto es bastante complicada y aquí sólo se consideran los rasgos principales.

En la estratosfera superior y en la mesosfera, el oxígeno molecular se fotodisocia al incidir luz ultravioleta de longitud de onda menor de 242 nm:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \qquad (9.11.1)$$

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org

9.12 Neblumo o *smog* fotoquímico

El neblumo o *smog* oxidante o *smog* fotoquímico que permanece en las atmósferas de Los Ángeles, la Ciudad de México, Zurich y muchas otras áreas urbanas, es hoy uno de los contaminantes regionales atmosféricos más molestos. El neblumo o *smog* tiene una larga historia. Explorando lo que es ahora el sur del estado de California (Alta California antes de 1848), en 1542, Juan Rodríguez Cabrillo nombró la bahía de San Pedro como la "Bahía de los Humos", debido a la pesada niebla que cubría el área. Las quejas de irritación de los ojos por el aire contaminado generado por las actividades humanas en Los Ángeles se registraron en tiempos tan lejanos como en 1868. Caracterizado por visibilidad reducida, irritación de los ojos, agrietamiento del hule o caucho y deterioro de los materiales, el neblumo o *smog* devino en una seria molestia en el área de Los Ángeles durante los años cuarenta del Siglo XX. Las condiciones del neblumo o *smog* se manifiestan por la irritación moderada o severa de los ojos o por una visibilidad inferior a 5 km (3 millas) cuando la humedad relativa está por debajo de 60%. La formación de compuestos oxidantes en el aire, particularmente ozono, es indicativa de la formación de neblumo o *smog*. Puede suponerse que están presentes elevados niveles de neblumo o *smog* fotoquímico cuando el nivel de compuestos oxidantes excede de 0.15 ppm durante más de una hora. El neblumo o *smog* se reconoce ahora como un problema fundamental de contaminación atmosférica en muchas áreas del mundo.

Ingredientes que forman el neblumo o *smog*

Los tres ingredientes necesarios para generar neblumo o *smog* fotoquímico son luz ultravioleta, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Los motores de combustión interna usados en los automóviles y camiones producen hidrocarburos reactivos y óxidos de nitrógeno, dos de los tres ingredientes importantes necesarios para formar el *smog*. La producción de estos contaminantes atmosféricos a partir de los automóviles y otras fuentes se discuten en esta sección y su control en el Capítulo 10.

Como se muestra en la Figura 9.4, aparte del escape, el automóvil tiene varias fuentes potenciales de emisión de hidrocarburos. Una de estas fuentes es la niebla de hidrocarburos compuesta de aceite lubricante y los gases que emanan del "cárter" del motor. El último consiste en gas de escape y mezcla no oxidada de combustible/aire que entra en el "cárter" desde las cámaras de combustión alrededor de los pistones. Una segunda fuente importante de emisiones automotrices de hidrocarburos es el sistema del combustible, del que se emiten hidrocarburos a través de las aberturas del tanque de combustible y del carburador. Cuando el motor se apaga y el calor del mismo calienta al combustible, la gasolina puede evaporarse y emitirse a la atmósfera. Además, el calentamiento durante el día y el enfriamiento por la noche

Copyrighted material



Figura 9.4 Fuentes potenciales de hidrocarburos contaminantes de un automóvil sin dispositivos de control de contaminación

causan que el tanque de combustible "respire" y emita vapores de gasolina. La mayor fuente de hidrocarburos emitida por los automóviles, es la que genera hidrocarburos a causa de la combustión incompleta del combustible en el motor y emitidos a través del sistema de escape. En las condiciones de alta temperatura y presión en un motor de combustión interna, los productos de la combustión incompleta de la gasolina sufren reacciones químicas que producen varios centenares de hidrocarburos diferentes. Muchos de éstos son muy reactivos y forman neblumo o *smog* fotoquímico. La causa principal de hidrocarburos sin quemar en el cilindro del motor es el "apagado de pared", donde la pared relativamente fría en la cámara de combustión del motor de combustión interna, causa que se extinga la llama dentro de una capa de varias milésimas de centímetro de la pared. Parte de los hidrocarburos restantes, puede retenerse como gas residual en el cilindro y parte puede oxidarse en el sistema de escape. El resto se emite a la atmósfera como hidrocarburos contaminantes. Los fallos de encendido del motor, debido al ajuste incorrecto y la desaceleración, aumentan grandemente la emisión de hidrocarburos. Los motores de turbina no están sujetos al fenómeno de apagado de pared porque sus superficies siempre están calientes.

Plantas verdes contaminantes

En algunas áreas, los hidrocarburos biogénicos emitidos a la atmósfera por las plantas son fuentes significativas y hasta dominantes de hidrocarburos que contribuyen al neblumo o *smog*. Los hidrocarburos de plantas que más contribuyen a la formación de *smog* son los terpenos, que son alquenos altamente reactivos. Algunos de los terpenos biogénicos más comunes son el α-pineno de los árboles de pino, el limoneno de los árboles cítricos y el isopreno, que es un monómero del hule o caucho natural (Figura 9.5).

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

Los hidrocarburos y casi todos los compuestos orgánicos en la atmósfera son termodinámicamente inestables frente a la oxidación y tienden a ser oxidados a través de una serie de pasos. El proceso de oxidación termina con la formación de CO_2, de materia particulada sólida orgánica que sedimenta de la atmósfera o con la formación de productos solubles en agua (por ejemplo, ácidos, aldehídos), que son eliminados por la lluvia. Las especies inorgánicas como el ozono o el ácido nítrico son subproductos de estas reacciones.

Reacciones fotoquímicas del metano

Algunas de las principales reacciones involucradas en la oxidación de hidrocarburos atmosféricos pueden entenderse considerando la oxidación de metano, que es el hidrocarburo atmosférico más común y ampliamente disperso (aunque también el menos reactivo en la atmósfera). Como otros hidrocarburos, el metano reacciona con los átomos de oxígeno (generalmente producidos por la disociación fotoquímica de NO_2 a O y NO) para generar el importante radical hidroxilo y un radical alquilo (metilo)

$$CH_4 + O \rightarrow H_3C\bullet + HO\bullet \qquad (9.13.1)$$

El radical metilo producido reacciona rápidamente con oxígeno molecular para formar radicales peroxilos muy reactivos

$$H_3C\bullet + O_2 + \rightarrow H_3COO\bullet + M \qquad (9.13.2)$$

en este caso, el radical metil peroxil, $H_3COO\bullet$. En esta reacción M que es un tercer cuerpo "absobedor de energía", usualmente una molécula de N_2 o de O_2. Estos radicales participan en una variedad de reacciones subsecuentes en cadena, incluyendo aquellas que llevan a la formación de neblumo o *smog*. El radical hidroxilo reacciona rápidamente con hidrocarburos para formar radicales reactivos de hidrocarburos

$$CH_4 + HO\bullet \rightarrow H_3C\bullet + H_2O \qquad (9.13.3)$$

en este caso, el radical metilo, $H_3C\bullet$. Le siguen más reacciones involucradas en la oxidación global del metano:

$$H_3COO\bullet + NO \rightarrow H_3CO\bullet + NO_2 \qquad (9.13.4)$$

Éste es un tipo muy importante de reacción en la formación del neblumo o *smog* porque la oxidación de NO por los radicales peroxilo, es el medio predominante de regenerar NO_2 en la atmósfera después de que ha sido fotoquímicamente disociado a NO:

$$H_3CO\bullet + O_3 \rightarrow \text{diferentes productos} \qquad (9.13.5)$$

$$H_3CO\bullet + O_2 \rightarrow CH_2O + HOO\bullet \qquad (9.13.6)$$

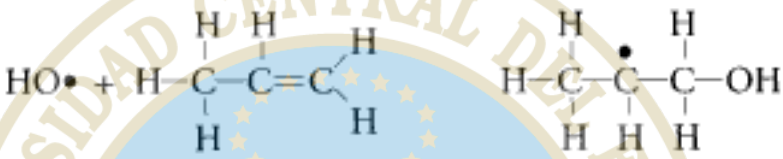
Copyrighted material

$$H_3COO\bullet + NO_2 + M \rightarrow CH_3OONO_2 + M \qquad (9.13.7)$$

$$CH_2O + h\nu \rightarrow \text{productos de fotodisociación (fotodisociación de formaldehido)} \qquad (9.13.8)$$

Como se destaca a lo largo de este capítulo, el radical hidroxilo, HO• y el radical hidroperoxilo, HOO•, son intermediarios ubicuos en las reacciones fotoquímicas en cadena. Estas dos especies son colectivamente conocidas como **radicales de hidrógeno impar**.

Las reacciones como (9.13.1) y (9.13.3) son **reacciones de abstracción** que involucran la eliminación de un átomo, normalmente hidrógeno, por reacción con una especie activa. Las **reacciones de adición** de compuestos orgánicos también son comunes. Típicamente, el radical hidroxilo reacciona con un alqueno como el propileno para formar otro radical libre reactivo:



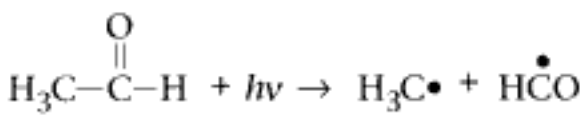
(9.13.9)

El ozono se adiciona a los compuestos insaturados para formar ozónidos reactivos:



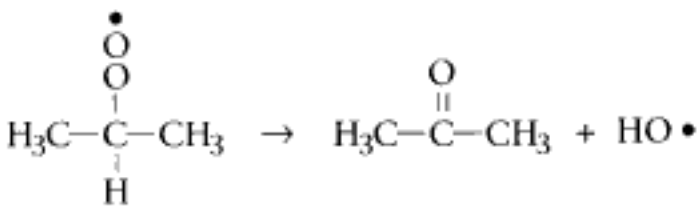
(9.13.10)

Los compuestos orgánicos (en la troposfera, casi exclusivamente carbonilos) pueden sufrir reacciones primarias fotoquímicas, que dan por resultado la formación directa de radicales libres. La más importante de estas reacciones es, con mucho, la disociación fotoquímica de los aldehídos:



(9.13.11)

Los radicales libres orgánicos sufren varias reacciones químicas. Los radicales hidroxilo pueden generarse a partir de reacciones de peroxilo orgánico como



(9.13.12)

dando como resultado un aldehído o una cetona. El radical hidroxilo puede reaccionar con otros compuestos orgánicos, manteniendo la reacción en

Copyrighted material

cadena. Las reacciones en cadena de fase gaseosa, normalmente, tienen muchos pasos. Más aún, tienen lugar reacciones de ramificación en las que un radical libre reacciona con una molécula excitada, causando que se produzcan dos nuevos radicales. La terminación de la cadena puede ocurrir de distintas maneras, como por ejemplo la reacción entre dos radicales libres

$$2HO\bullet \rightarrow H_2O_2 \qquad (9.13.13)$$

o la formación del aducto con óxido nítrico o dióxido de nitrógeno (el cual, debido a su número impar de electrones, son propiamente radicales libres estables)

$$HO\bullet + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \qquad (9.13.14)$$

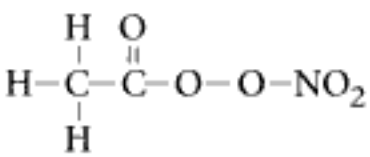
o bien, la reacción del radical con la superficie de una partícula sólida.

Los hidrocarburos pueden sufrir reacciones heterogéneas en las partículas de la atmósfera. Los polvos compuestos de óxidos metálicos o carbón vegetal tienen un efecto catalizador en la oxidación de compuestos orgánicos. Los óxidos metálicos pueden entrar en reacciones fotoquímicas. Por ejemplo, el óxido de zinc fotosensibilizado por exposición a la luz, promueve la oxidación de los compuestos orgánicos.

Los tipos de reacciones recién discutidos están involucrados en la formación del neblumo o *smog* fotoquímico en la atmósfera. A continuación, se considera el proceso formador del *smog*.

9.14 Formación del neblumo

Esta sección expone las condiciones que son características de una atmósfera con neblumo o *smog* y los procesos globales involucrados en su formación. En atmósferas que reciben contaminación de hidrocarburos y NO, acompañadas por una intensa luz solar y masas estancadas de aire, tienden a formarse oxidantes. En lenguaje de contaminación atmosférica, **oxidante fotoquímico total** se refiere a una sustancia en la atmósfera capaz de oxidar el ión ioduro a yodo elemental. A veces se usan otros agentes reductores para medir los oxidantes. El oxidante más importante en la atmósfera es el ozono. Otros oxidantes atmosféricos incluyen al H_2O_2, peróxidos orgánicos (ROOR'), hidroperóxidos orgánicos (ROOH) y nitratos peroxiacilos como el nitrato de peroxiacetilo (PAN, en inglés)

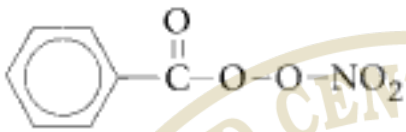

(Nitrato de peroxiacetilo, NPA)

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El dióxido de nitrógeno, NO_2, no se considera un oxidante fotoquímico total. Sin embargo, es aproximadamente un 15% tan eficaz como el O_3 en oxidar el ioduro a iodo(0), lo que obliga a hacer una corrección en las mediciones por la interferencia positiva de NO_2. El dióxido de azufre es oxidado por el O_3 y produce una interferencia negativa por lo que también debe hacerse una corrección de la medición.

El nitrato de peroxiacetilo y los compuestos relacionados que contienen la parte $-C(O)OONO_2$, como el nitrato de peroxibenzoílo (PBN, por sus siglas en inglés)



(Nitrato de peroxibenzoilo, NPB)

que es un poderoso irritante ocular y lacrimógeno, se producen fotoquímicamente, en atmósferas que contienen alquenos y NO_x. Sobre todo, el PAN y el PBN son notorios oxidantes orgánicos. Producen varios efectos adversos, como irritación ocular, fitotoxicidad y mutagenicidad y son quizás los mejores indicadores simples de las condiciones de neblumo o *smog* fotoquímico (Grosjean, 2001). Además del PAN y del PBN, son también importantes otros oxidantes orgánicos específicos en atmósferas contaminadas, como es el nitrato de peroxipropionilo (PPN); el ácido peracético, $CH_3(CO)OOH$; el acetilperóxido, $CH_3(CO)OO(CO)CH_3$; el butil hidroperóxido, $CH_3CH_2CH_2CH_2OOH$ y el ter-butilhidroperóxido, $(CH_3)_3COOH$. Afortunadamente, los niveles de PAN, PPN y, probablemente también, otros oxidantes orgánicos han disminuido alrededor de 5-10 veces en el sur de California, en los EEUUA, desde los años sesenta al presente (Grosjean, 2003).

Como se muestra en la Figura 9.6, las atmósferas con neblumo o *smog* muestran variaciones características con la hora del día en los niveles de NO, NO_2, hidrocarburos, aldehídos y oxidantes. El examen de la figura muestra que poco después de la salida del Sol, el nivel de NO en la atmósfera disminuye significativamente, pero que está acompañada por un pico en la concentración de NO_2. Durante el mediodía (significativamente, después que la concentración de NO ha disminuido a un nivel muy bajo), los niveles de aldehídos y oxidantes se vuelven relativamente altos. La concentración de hidrocarburos totales en la atmósfera aumenta bruscamente en la mañana y luego disminuye durante las restantes horas de luz diurna.

Una apreciación global de los procesos responsables de esta conducta recién discutida se resume en la Figura 9.6. En la sección siguiente se explican las bases químicas para los procesos ilustrados en esta figura.

Copyrighted material

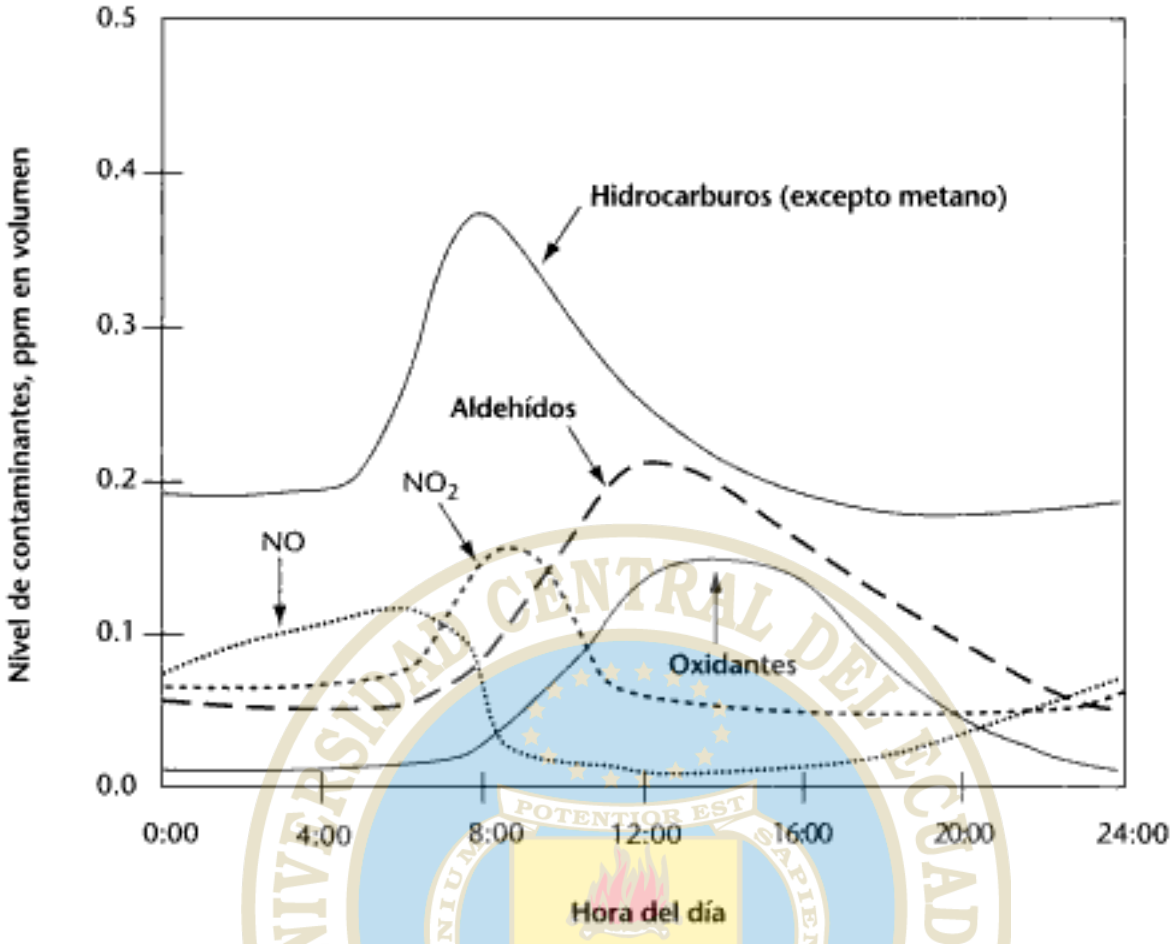


Figura 9.6 Gráfico generalizado de las concentraciones atmosféricas de especies involucradas en la formación del neblumo o *smog* en función de la hora del día

Mecanismos de formación del neblumo

Aquí se discuten algunos de los aspectos fundamentales de la formación del neblumo o *smog* fotoquímico. Para más detalles, se remite al lector a libros de Química Atmosférica (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986) y Físico-Química Atmosférica (Seinfeld y Pandis, 1998). Dado que la química exacta de la formación del neblumo o *smog* fotoquímico es muy compleja, muchas de las reacciones se dan como ejemplos ilustrativos plausibles en lugar de mecanismos probados.

El tipo de comportamiento resumido en la Figura 9.6 contiene varias anomalías aparentes que confundieron a los científicos durante muchos años. La primera de éstas es el rápido aumento en la concentración de NO_2 y la disminución en la concentración de NO bajo condiciones donde se conocía que ocurre la fotodisociación de NO_2 a O y NO. Más aún, podía verse que la desaparición de alquenos y otros hidrocarburos era mucho más rápida que la que podía explicarse por sus reacciones relativamente lentas con O_3 y O. Estas anomalías son explicadas ahora por la ocurrencia de reacciones en

Copyrighted material

cadena que involucran la interconversión de NO y NO_2, la oxidación de hidrocarburos y la generación de intermediarios reactivos, particularmente, el radical hidroxilo (HO•).

La Figura 9.7 muestra el esquema de la reacción global para la formación del neblumo o *smog* que se basa en las reacciones iniciadas fotoquímicamente, que ocurren en una atmósfera que contiene óxidos de nitrógeno, hidrocarburos reactivos y oxígeno. Las variaciones con el tiempo en los nive-

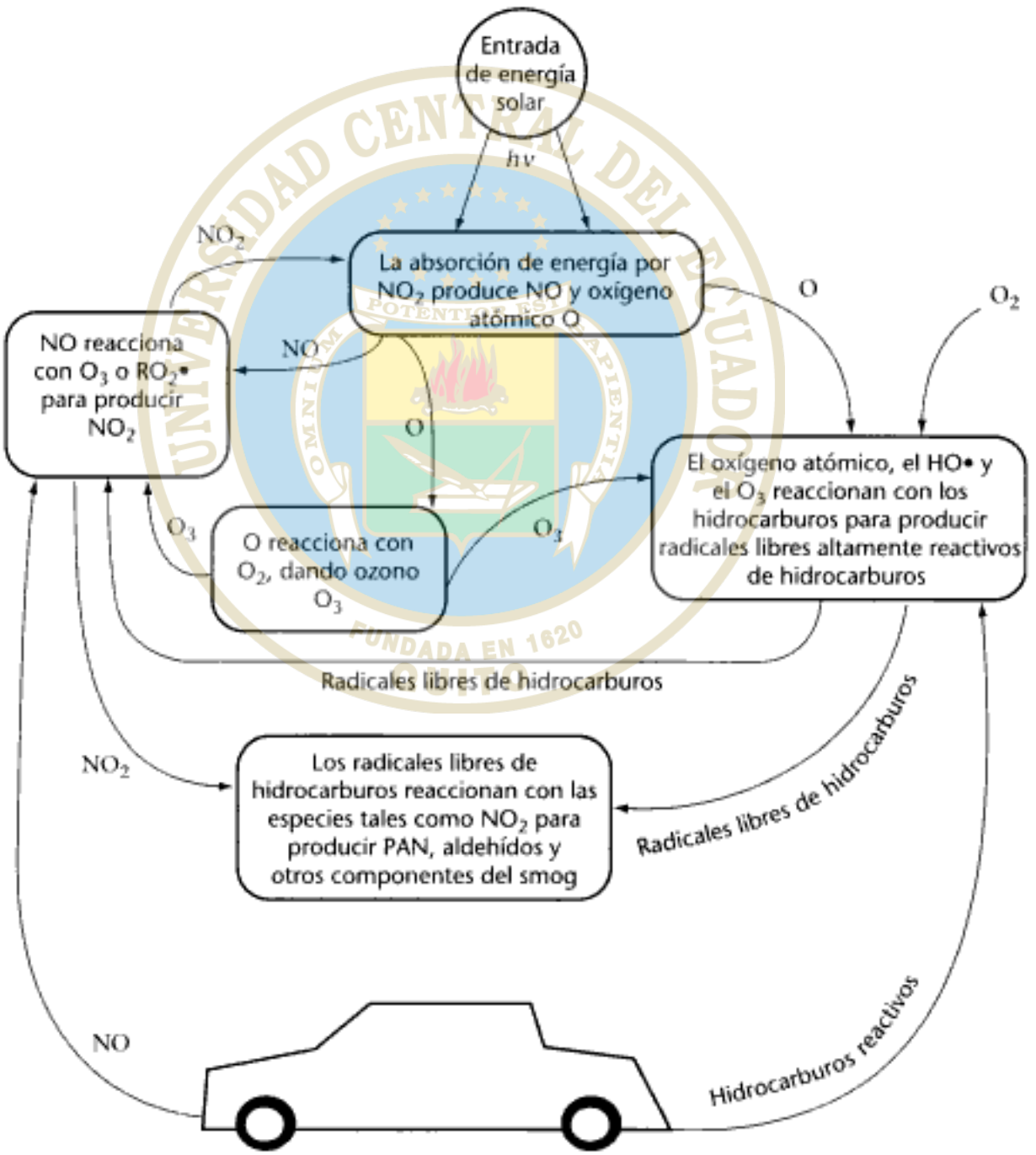


Figura 9.7 Esquema generalizado de la formación del neblumo o *smog* fotoquímico

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \quad (9.14.10)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (9.14.11)$$

$$O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M \quad (9.14.12)$$

$$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (9.14.13)$$

Hay varias reacciones atmosféricas importantes que involucran óxidos de nitrógeno, agua, ácido nitroso y ácido nítrico:

$$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5 \quad (9.14.14)$$

$$N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2 \quad (9.14.15)$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2 \quad (9.14.16)$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad (9.14.17)$$

Esta reacción es lenta en la fase gaseosa pero puede ser rápida en superficies. Pueden formarse radicales HO• muy reactivos, por medio de la reacción del oxígeno atómico excitado con agua

$$O^* + H_2O \rightarrow 2HO\bullet \quad (9.14.18)$$

por fotodisociación del peróxido de hidrógeno

$$H_2O_2 + h\nu\ (\lambda < 350\ \text{nm}) \rightarrow 2HO\bullet \quad (9.14.19)$$

o por fotólisis del ácido nitroso

$$HNO_2 + h\nu \rightarrow HO\bullet + NO \quad (9.14.20)$$

Esta reacción puede ser la fuente principal de radicales hidroxilo durante las primeras horas de la mañana, cuando son mínimas las fuentes que se derivan de la presencia de ozono. Entre las especies inorgánicas con las que reacciona el radical hidroxilo están los óxidos de nitrógeno

$$HO\bullet + NO_2 \rightarrow HNO_3 \quad (9.14.21)$$

$$HO\bullet + NO + M \rightarrow HNO_2 + M \quad (9.14.22)$$

y el monóxido de carbono

$$CO + HO\bullet + O_2 \rightarrow CO_2 + HOO\bullet \quad (9.14.23)$$

La última reacción es importante, puesto que es responsable de la desaparición de la mayor parte del CO atmosférico y porque produce el radical

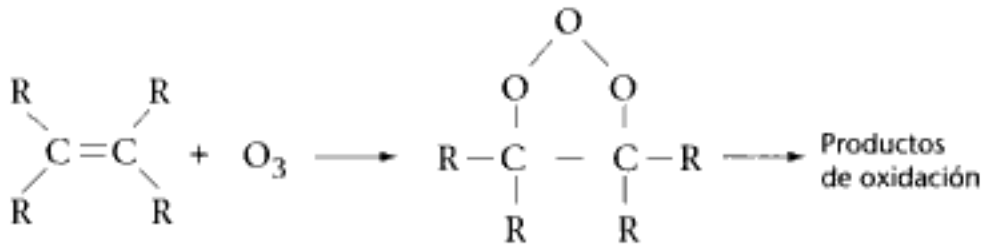
Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

o con ozono:



(9.14.29)

Los hidrocarburos aromáticos, Ar-H, también pueden reaccionar con O y HO•, estando favorecidas las reacciones de adición de los aromáticos con HO•. El producto de la reacción del benceno con HO• es el fenol, como se muestra en la siguiente secuencia de reacción:



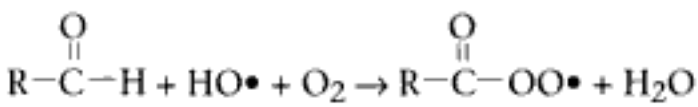
(9.14.30)



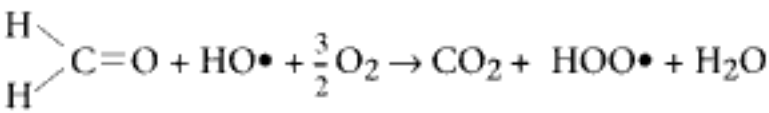
(9.14.31)

En el caso de los alquil-bencenos, como el tolueno, el ataque del radical hidroxilo puede ocurrir sobre el grupo alquilo, dando lugar a secuencias de reacciones como las de los alcanos.

Los aldehídos reaccionan con HO•

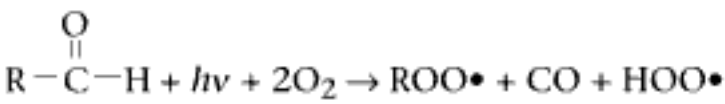


(9.14.32)



(9.14.33)

y experimentan reacciones fotoquímicas:



(9.14.34)

Copyrighted material

$$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H \end{matrix} + h\nu + 2O_2 \rightarrow CO + 2HOO\bullet \qquad (9.14.35)$$

El radical hidroxilo (HO•), que reacciona con algunos hidrocarburos a velocidades que son casi controladas por la difusión, es el reactivo predominante en las etapas iniciales de formación del *smog*. El radical hidroperoxilo (HOO•) y el O_3 hacen contribuciones importantes después que la formación del *smog* está en progreso.

Una de las secuencias de reacción más importante en el proceso de formación del neblumo comienza con la captura de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo por un HO• dando lugar a la oxidación de NO a NO_2 como sigue:

$$RH + HO\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O \qquad (9.14.36)$$

El radical alquílico, R•, reacciona con O_2 para producir un radical peroxilo, ROO•:

$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet \qquad (9.14.37)$$

Esta especie fuertemente oxidante oxida muy eficazmente el NO a NO_2

$$ROO\bullet + NO \rightarrow RO\bullet + NO_2 \qquad (9.14.38)$$

explicando así la anteriormente enigmática conversión rápida de NO a NO_2 en una atmósfera en la que este último está experimentando fotodisociación. El radical alcoxilo, RO•, producido, no es tan estable como el ROO•. En casos donde el átomo de oxígeno se enlaza a un átomo de carbono que también está unido a un H, probablemente, se forme un compuesto carbonilo por el siguiente tipo de reacción

$$H_3CO\bullet + O_2 \rightarrow H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + HOO\bullet \qquad (9.14.39)$$

La producción rápida de compuestos carbonilos fotosensibles a partir de radicales alcoxilos es un estimulante fuerte para reacciones fotoquímicas atmosféricas posteriores. En ausencia de hidrógenos extraíbles, ocurre la escisión del radical que contiene el grupo carbonilo:

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\bullet \rightarrow H_3C\bullet + CO_2 \qquad (9.14.40)$$

Los compuestos carbonilos, que se discuten con más detalle en la Sección 12.4, son importantes iniciadores, intermediarios y productos finales de la formación de neblumo o *smog*. Típicamente, en el aire contaminado de Río

Copyrighted material

de Janeiro, Brasil, se midieron más de 60 compuestos carbonílicos (Grosjean et al., 2002). Los carbonilos más abundantes en la atmósfera urbana contaminada normalmente son el formaldehído y el acetaldehído; la acetona normalmente es la cetona más abundante. Otra reacción que puede producir la oxidación de NO es del tipo siguiente

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{C}{-}OO\bullet + NO + O_2 \rightarrow ROO\bullet + NO_2 + CO_2} \qquad (9.14.41)$$

Los nitratos de peroxiacilos se forman por una reacción de adición con NO_2:

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{C}{-}OO\bullet + NO_2 \rightarrow R{-}\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{C}{-}OO{-}NO_2} \qquad (9.14.42)$$

Cuando R es el grupo metilo, el producto es el nitrato de peroxiacetilo (PAN, en inglés), antes mencionado. Aunque es térmicamente inestable, el nitrato de peroxiacetilo no sufre fotólisis rápidamente, sólo reacciona lentamente con el radical HO•. Y, además, tiene una baja solubilidad en el agua. Por consiguiente, la vía principal de eliminación del PAN de la atmósfera es la descomposición térmica.

Los nitratos de peroxiacilos son contaminantes del aire muy importantes que son sintomáticos del neblumo fotoquímico. Estos compuestos son irritantes oculares y mutagénicos; son potentes fitotoxinas, lo cual daña a las plantas y son agentes para el transporte atmosférico del nitrógeno reactivo. Hay una cierta preocupación de que el uso creciente de etanol como aditivo antidetonante en la gasolina podría aumentar el nivel de nitrato de peroxiacetilo. Esto es porque el etanol se oxida fotoquímicamente a acetaldehído, cuya oxidación fotoquímica conduce a la formación de PAN. Este etanol sería el equivalente de los hidrocarburos no quemados que escapan de los equipos accesorios de los motores de combustión interna.

Los nitratos y nitritos de alquilo pueden formarse por la reacción de radicales alcóxidos (RO•) con dióxido de nitrógeno y óxido nítrico, respectivamente:

$$\mathrm{RO\bullet + NO_2 \rightarrow RONO_2} \qquad (9.14.43)$$

$$\mathrm{RO\bullet + NO \rightarrow RONO} \qquad (9.14.44)$$

Las reacciones de adición con NO_2 y NO como las mostradas en las reacciones 9.14.43 y 9.14.44, son importantes en la terminación de las reacciones en cadena involucradas en la formación del neblumo. Dado que el NO_2 está involucrado, tanto en la etapa de iniciación de la cadena, como en el de terminación (reacción 9.14.1), las reducciones moderadas en las emisiones de NO_x solas no pueden disminuir la formación del neblumo y en algunas circunstancias pueden incluso aumentarlas.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Los nitratos y peroxinitratos son constituyentes importantes de las atmósferas con neblumo. Un estudio de muestras de aire de Ulm, Alemania, Las Vegas, Nevada y Salt Lake City, Utah, en los EEUUA, identificó 43 C_6-C_{13} mononitratos alquílicos, 24 C_3-C_6 dinitratos alquílicos y 19 C_2-C_6 nitratos hidroxialquilos, a niveles de hasta 28 partes por billón en volumen (Kastler et al., 2000).

Como se muestra en la reacción 13.5.39, la reacción de oxígeno con los radicales alcoxilos produce radicales hidroperoxilos. Los radicales peroxilos pueden reaccionar entre sí para producir peróxido de hidrógeno reactivo, radicales alcoxilos y radicales hidroxilos:

$$HOO\bullet + HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (9.14.45)$$

$$HOO\bullet + ROO\bullet \rightarrow RO\bullet + HO\bullet + O_2 \quad (9.14.46)$$

$$ROO\bullet + ROO\bullet \rightarrow 2RO\bullet + O_2 \quad (9.14.47)$$

Radical nitrato

Observado por primera vez en la troposfera en 1980, el radical nitrato, NO_3, es reconocido ahora como una especie química atmosférica importante, especialmente en la noche. Esta especie se forma por la reacción

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (9.14.48)$$

y existe en equilibrio con NO_2:

$$NO_2 + NO_3 + M \rightleftharpoons N_2O_5 + M \text{ (tercer cuerpo absorbedor de energía)} \quad (9.14.49)$$

Los niveles de NO_3 permanecen bajos durante la luz diurna, con un tiempo de vida al mediodía de sólo 5 segundos, debido a las dos reacciones de disociación siguientes:

$$NO_3 + h\nu\ (\lambda < 700\ nm) \rightarrow NO + O_2 \quad (9.14.50)$$

$$NO_3 + h\nu\ (\lambda < 580\ nm) \rightarrow NO_2 + O \quad (9.14.51)$$

Hay evidencias que indican que los niveles de NO_3 alcanzan valores suficientemente altos como para tener un efecto en la química troposférica antes del anochecer (Geyer et al., 2003). Sin embargo, en la noche, los niveles de NO_3 se vuelven mucho más altos, alcanzando típicamente valores de alrededor de 8×10^7 moléculas $\times$ cm^{-3}, comparado con sólo 1×10^6 moléculas $\times$ cm^{-3}, aproximadamente, para el radical hidroxilo. Aunque el radical hidroxilo reacciona de 10 a 1000 veces más rápidamente que el NO_3, la concentración mucho más alta de este último significa que es responsable de

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

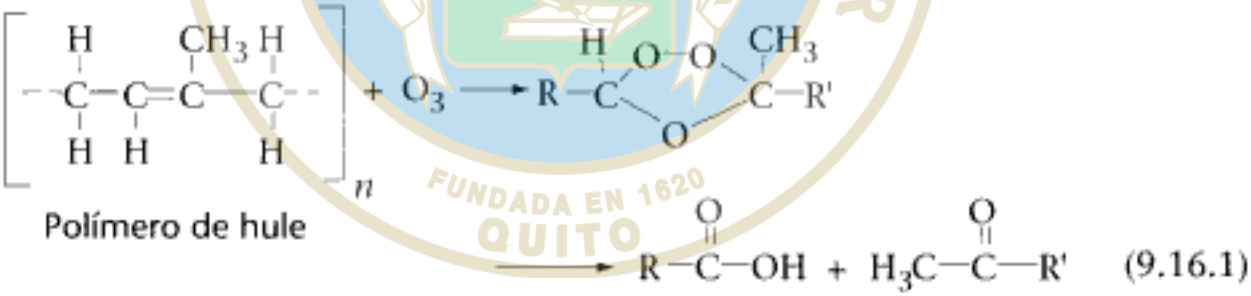

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org

9.16 Efectos del neblumo

Los efectos dañinos del neblumo ocurren, principalmente, en: (1) La salud humana y su confort, (2) los materiales, (3) efectos en la atmósfera y (4) la toxicidad para las plantas. El grado exacto en que la exposición al neblumo afecta la salud humana no se conoce, aunque se sospechan efectos adversos sustanciales. El ozono, de olor acre, producido por el neblumo o *smog*, se sabe que es tóxico. El ozono causa tos a 0.15 ppm, jadeo, contracción bronquial e irritación en el sistema mucoso respiratorio en individuos sanos. Debido a los efectos potenciales en la salud, la Agencia de Protección del Ambiente de los EEUUA, en julio de 1997, propuso confrontar estándares de calidad nacional de aire para ozono a nivel terrestre que eliminarían el actual límite de una hora a uno nuevo de 8 horas de 0.08 ppm de ozono. Además del ozono, los oxidantes nitratos de peroxiacetilo y aldehídos que se encuentran en el neblumo son irritantes de los ojos.

Los materiales también se afectan de manera adversa por algunos componentes del neblumo. El hule o caucho tiene una alta afinidad por el ozono y se agrieta y envejece cuando está expuesto a este contaminante. De hecho, anteriormente se empleaba el agrietamiento del hule o caucho como una prueba para la presencia de ozono. El ozono ataca el caucho o hule natural y materiales similares, oxidando y rompiendo los dobles enlaces en el polímero según la siguiente reacción:



Polímero de hule

(9.16.1)

Este tipo de reacción de escisión oxidativa, causa la rotura de los enlaces en la molécula del polímero, dando por resultado un deterioro.

Las partículas de aerosol que reducen la visibilidad están formadas por la polimerización de moléculas más pequeñas, producidas por las reacciones formadoras de neblumo. Dado que estas reacciones involucran grandemente la oxidación de hidrocarburos, no es sorprendente que los compuestos orgánicos que tienen oxígeno formen el grueso del volumen de la materia particulada producida por el neblumo o *smog*. Los aerosoles solubles en éter extraídos de la atmósfera de Los Ángeles presentan una fórmula empírica aproximada de CH_2O. Entre los tipos específicos de compuestos identificados en los aerosoles de neblumo orgánico están los alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, ésteres y nitratos orgánicos. Los hidrocarburos de

Copyrighted material

origen vegetal son prominentes entre los precursores de la formación de partículas en el neblumo fotoquímico.

Los aerosoles del neblumose forman, probablemente, por condensación en núcleos existentes en lugar de formarse por autonucleación de las moléculas producidas por las reacciones en el neblumo. Esto queda confirmado por la observación de las micrografías electrónicas de estos aerosoles, que muestran que las partículas de aerosol del neblumo en la región de tamaño micrométrico, consisten en gotas líquidas con un núcleo inorgánico opaco (Figura 9.8). Así, la materia particulada procedente de otra fuente que no sea el neblumo, puede tener alguna influencia en la formación y en las propiedades de los aerosoles del neblumo.

En vista de la escasez mundial de alimentos, los conocidos efectos dañinos del neblumo sobre las plantas, dan lugar a una cierta preocupación. Estos efectos son principalmente debidos a oxidantes en la atmósfera con neblumo. Los tres oxidantes principales involucrados son ozono, NPA o PAN y óxidos de nitrógeno. De éstos, el NPA o PAN tiene la toxicidad más alta para las plantas, atacando las hojas más jóvenes y causando el "bronceado" y "vidriado" de sus superficies. La exposición durante varias horas a una atmósfera que contiene NPA o PAN a un nivel de sólo 0.02-0.05 ppm, daña a la vegetación. El grupo sulfhidrilo de las proteínas en los organismos, es susceptible a dañarse por el NPA o PAN, ya que reacciona con dichos grupos, tanto como agente oxidante, así como agente acetilante. Afortunadamente, el NPA o PAN está presente, normalmente, sólo a niveles bajos. Los óxidos de nitrógeno existen a concentraciones relativamente altas durante los episodios de neblumo, pero su toxicidad respecto a las plantas es relativamente baja.



Figura 9.8 Representación de una micrografía electrónica de partículas de aerosol de neblumo recolectadas por medio de un "haz impactador inercial", donde se muestran los núcleos opacos en los centros de las gotas impactadas

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

Desde que la vida apareció por primera vez en la Tierra, la atmósfera ha estado influenciada por los procesos metabólicos de los organismos vivientes. Cuando se formaron las primeras moléculas de vida primitiva, hace aproximadamente 3.5 mil millones años, la atmósfera era muy diferente de su estado actual. En aquel momento era químicamente reductora y se piensa que contenía nitrógeno, metano, amoníaco, vapor de agua e hidrógeno, pero no oxígeno elemental. Estos gases y el agua en el mar fueron bombardeados por intensas radiaciones ultravioletas, rompedoras de enlaces que, junto con los relámpagos y la radiación de radionúclidos, proporcionaron la

energía para llevar a cabo reacciones químicas, que dieron por resultado la producción de moléculas relativamente complicadas, incluyendo aminoácidos y azúcares. De esta mezcla química rica, evolucionaron las moléculas de la vida. Inicialmente, estas formas de vida muy primitivas obtuvieron su energía de la degradación de la materia orgánica formada por los procesos químicos y fotoquímicos, pero finalmente adquirieron la capacidad para producir materia orgánica, $\{CH_2O\}$, por fotosíntesis

$$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + O_2(g) \qquad (9.17.1)$$

de manera que el escenario estuvo dispuesto para la transformación bioquímica masiva que dio por resultado la producción de casi todo el oxígeno de la atmósfera.

El oxígeno inicialmente producido por fotosíntesis era probablemente bastante tóxico para las formas de vida primitiva. Sin embargo, la mayor parte de este oxígeno fue convertido a óxidos de hierro por reacción con el hierro(II) soluble:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H^+ \qquad (9.17.2)$$

Los enormes depósitos de óxidos de hierro así formados, proporcionan evidencia convincente de la producción de oxígeno libre en la atmósfera primitiva.

Finalmente, se desarrollaron sistemas de enzimas que permitieron a los organismos mediar en la reacción del oxígeno, producido como desecho, con la materia orgánica oxidable en el mar. Luego, este modo de disponer los productos de desecho, fue utilizado por los organismos para producir energía por respiración, que es ahora el mecanismo por el que los organismos no fotosintéticos obtienen la energía.

Con el tiempo, el oxígeno se acumuló en la atmósfera, proporcionando una fuente abundante de O_2 para la respiración. Tenía un beneficio adicional, permitiendo la formación de un escudo de ozono contra la radiación solar ultravioleta. Con este escudo, la Tierra se volvió un ambiente mucho más hospitalario para la vida y se permitió a las formas de vida desplazarse desde el entorno protector del mar al ambiente más expuesto de la superficie terrestre.

Copyrighted material

Pueden citarse otros casos de cambio climático y regulación inducidos por los organismos. Un ejemplo es el mantenimiento del dióxido de carbono atmosférico a bajos niveles, a través de la acción de organismos fotosintéticos (ver la reacción 9.17.1, por la que la fotosíntesis elimina el CO_2 de la atmósfera). Pero, a un paso siempre acelerado durante los últimos 200 años, otro organismo, el ser humano, se ha comprometido en varias actividades que están alterando profundamente la atmósfera. Como se dijo en el Capítulo 1, las influencias humanas son tan fuertes que es útil invocar una quinta esfera del medio ambiente, la antroposfera. Los efectos de las actividades humanas y de la antroposfera en la atmósfera se resumen abajo:

- Actividades industriales, que emiten una variedad de contaminantes atmosféricos, como SO_2, materia particulada, hidrocarburos fotoquímicamente reactivos, clorofluorocarburos y sustancias inorgánicas (como metales pesados tóxicos)
- La quema de grandes cantidades de combustible fósil, que puede introducir CO_2, CO, SO_2, NO_x, hidrocarburos (incluso CH_4) y partículas de hollín, hidrocarburos aromáticos policíclicos y cenizas volantes en la atmósfera
- Prácticas de transporte, que emiten CO_2 CO, NO_x, hidrocarburos fotoquímicamente reactivos (formadores de neblumo o *smog*) e hidrocarburos aromáticos policíclicos
- Alteración de superficies terrestres, como la deforestación de bosques templados y selvas tropicales
- La quema de biomasa y vegetación, como bosques tropicales y subtropicales y vegetación de sabana, produciendo CO_2 atmosférico, CO, NO_x y partículas de hollín e hidrocarburos aromáticos policíclicos
- Prácticas agrícolas y pecuarias que producen metano (del tracto digestivo de los animales domésticos y del cultivo de arroz en suelos anaerobios anegados) y N_2O de la desnitrificación bacteriana de los suelos fertilizados con nitratos.

Estos tipos de actividades humanas han alterado significativamente la atmósfera, particularmente con respecto a su composición de constituyentes menores y gases traza. Los efectos principales han sido los siguientes:

- Aumento de la acidez en la atmósfera
- Producción de contaminantes oxidantes (neblumo o *smog* fotoquímico) en áreas localizadas de la troposfera baja (ver Capítulo 13)
- Elevación de los niveles de gases absorbentes de infrarrojo (gases invernadero)
- Amenazas a la capacidad de filtración ultravioleta por la capa de ozono en la estratosfera
- Aumento de la corrosión de los materiales inducida por los contaminantes atmosféricos

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

En 1957, el neblumo o *smog* fotoquímico estaba sólo empezando a ser reconocido como un problema serio, la lluvia ácida y el efecto invernadero eran curiosidades científicas y el potencial de los clorofluorocarburos para destruir la capa de ozono no había sido ni siquiera imaginado. En ese año, Revelle y Suess (1957), proféticamente se refirieron a las perturbaciones humanas de la tierra y su clima como un "experimento geofísico" masivo. Los efectos que este experimento puede tener en la atmósfera global se discuten en este capítulo.

Cambios en el clima

Existe amplia evidencia de los cambios masivos en el clima de la Tierra en tiempos pasados. De hecho, la humanidad ahora se encuentra en una era interglacial de aproximadamente 10,000 años llamada **holoceno**. La evidencia de los fenómenos del pasado, sugiere que pueden ocurrir cambios importantes en el clima de forma muy rápida, dentro de un periodo de tiempo de pocos años (Alley et al., 2003). Estos cambios pueden ocurrir a través de mecanismos de retroalimentación positiva en que, una vez que se pasa un cierto umbral, el cambio se alimenta a sí mismo y procede rápida e irreversiblemente. Una analogía es la de una canoa que, inclinándose suavemente sobre un lado causa que la canoa se ladee ligeramente, de forma que se enderece por sí misma una vez que el ocupante ha dejado de inclinarse. Sin embargo, más allá de cierto punto, la canoa se vuelca completa e irreversiblemente. El enfriamiento del clima, puede dar por resultado un mayor recubrimiento de la superficie de la Tierra con hielo y nieve que refleja la energía solar y da por resultado más enfriamiento y más hielo y nieve. La sequía puede destruir la vegetación sin la cual hay menos transpiración de la humedad a la atmósfera, causando menos lluvia y la pérdida aún mayor de vegetación.

Las fluctuaciones en el clima tienen efectos ecológicos significantes, tanto directos como indirectos (Stenseth et al., 2002). En años recientes la tensión se ha desplazado de los fenómenos localizados, a corto plazo (lluvia, cobertura de nieve, temperatura), a los fenómenos climáticos a mayor escala y sobre períodos de tiempo más largos. Los fenómenos a escala global, sobre todo El Niño (Oscilación Sur) y la Oscilación del Atlántico Norte, pueden tener efectos ecológicos muy importantes que duren varios años sobre enormes áreas del globo. Los efectos en las plantas terrestres y su productividad, pueden causar cambios en las poblaciones animales y las relaciones entre herbívoros y carnívoros. La elevación convectiva ("upwelling", en inglés) de los nutrientes y las temperaturas del océano puede causar variaciones en la actividad fotosintética en los ambientes marinos, afectando a las poblaciones de peces y otra biota marina.

Copyrighted material

9.18 Calentamiento global

Esta sección trata de los gases traza absorbentes de energía infrarroja (aparte del vapor de agua) en la atmósfera, que contribuyen al calentamiento global y de la influencia de las partículas en la temperatura. Estos gases producen un "efecto invernadero", permitiendo que la energía radiante solar penetre a la superficie de la Tierra y reabsorbiendo la radiación infrarroja que emana de ella. Los niveles de estos gases "invernadero" han aumentado a una rápida velocidad durante las décadas recientes y todavía continúan haciéndolo. La preocupación por este fenómeno se ha intensificado desde, aproximadamente, 1980. Esto es porque desde que se han llevado registros exactos de temperatura, los años ochenta del Siglo XX fue el periodo de 10 años más caluroso registrado e incluyó varios años con "records" de calentamiento. En general, en los años noventa del mismo Siglo XX ha continuado la tendencia al calentamiento. Todos los meses, en 1998, salvo octubre (sólo por, aproximadamente, 0.1°C), establecieron "records" mensuales de alta temperatura y 1998 fue el año más caluroso, como también lo fue el 1999. En febrero y marzo de 2002, un masa de hielo mayor que el estado de Rhode Island se separó de la Península Antártica, lo cual fue consecuencia de un calentamiento de la región de, aproximadamente, 2.5°C desde 1940.

La Figura 9.11 muestra las tendencias de temperatura globales desde 1880 hasta la actualidad. Además de ser un problema científico, el calentamiento de la atmósfera se ha vuelto también un importante asunto político y económico.

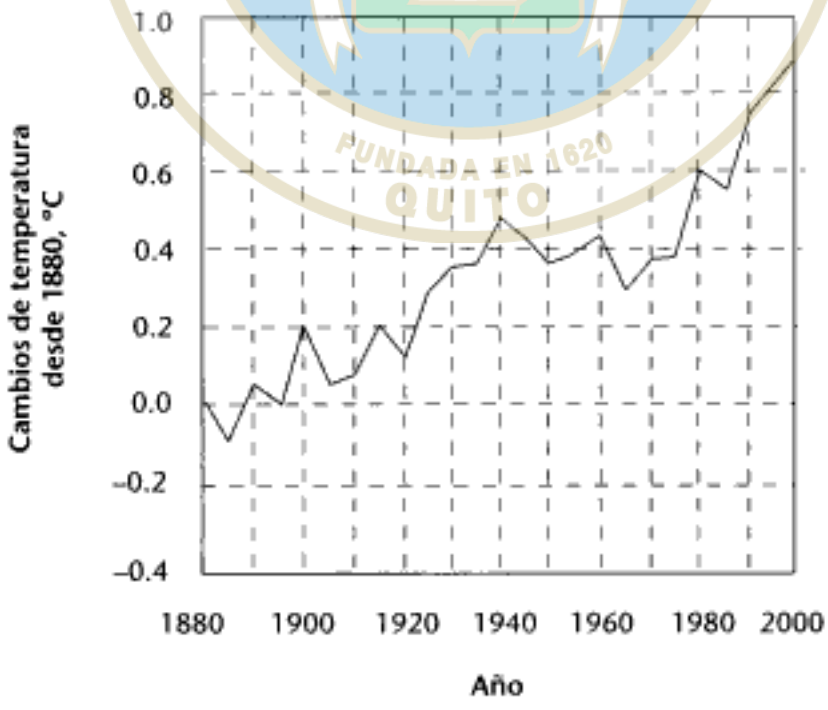


Figura 9.11 Tendencias de la temperatura global. Los primeros valores son menos veraces, debido a la falta de medios para medir la temperatura de manera más confiable. Los valores más recientes son muy exactos, debido al uso de tecnologías satelitales para medir la temperatura

Copyrighted material

El análisis del hielo fósil proporciona evidencia de las variaciones en la temperatura del pasado. Una característica del hielo, que indica la temperatura a que fue sometido, es la conductividad, la cual disminuye con la disminución de la temperatura de formación del hielo. La otra característica es la proporción $^{18}O/^{16}O$ que es más alta con la temperatura creciente de formación del hielo. El hielo de la muestra de Vostok tomado en la Antártica data de hasta 500,000 años, proporcionando un valioso registro de las condiciones climáticas pasadas.

Hay muchas incertidumbres que rodean el problema del calentamiento por efecto invernadero. Sin embargo, varias cosas sobre el fenómeno son ciertas. Se sabe que el CO_2 y otros gases invernadero, como el CH_4, absorben la radiación infrarroja por la cual la tierra pierde calor. Los niveles de estos gases han aumentado notablemente desde aproximadamente 1850, a medida que las naciones se han industrializado y las tierras de bosques y praderas se han convertido a terrenos agrícolas.

Dióxido de carbono atmosférico

Aunque sólo aproximadamente el 0.037% (370 ppm) del aire consiste en dióxido de carbono, ésta es la especie "no contaminante" atmosférica de mayor preocupación. El dióxido de carbono, junto con el vapor de agua, es la principal responsable de la absorción de energía infrarroja re-emitida, y de que parte de esta energía sea re-irradiada de vuelta a la superficie de la Tierra. La evidencia actual sugiere que los cambios en el nivel de dióxido de carbono atmosférico alterarán el clima de la tierra sustancialmente a través del efecto invernadero.

Sólo en áreas muy alejadas de las de actividad industrial, pueden tomarse mediciones válidas de CO_2 atmosférico global. Tales áreas incluyen el polo Antártico y la cima del volcán Mauna Loa en Hawaii. Las mediciones de los niveles de dióxido de carbono en estas localidades durante varias décadas muestran un aumento anual de, aproximadamente, 1 ppm de CO_2 por año (Figura 9.12).

El factor más obvio que contribuye al aumento del dióxido de carbono atmosférico es el consumo de combustibles fósiles que contienen carbono. Adicionalmente, la emisión de CO_2 de la biodegradación de biomasa y la captación por fotosíntesis son factores importantes que determinan el nivel de CO_2 global en la atmósfera. El papel de la fotosíntesis se ilustra en la Figura 9.12, la cual muestra un ciclo estacional en los niveles de dióxido de carbono en el hemisferio norte. Los valores máximos ocurren en abril y los valores mínimos a finales de septiembre o a inicios de octubre. Estas oscilaciones se deben a los "pulsos fotosintéticos", influenciados más fuertemente por los bosques en latitudes medianas. Los bosques tienen una influencia mucho mayor que otro tipo de vegetación, puesto que los árboles llevan a cabo más fotosíntesis. Además, los bosques almacenan suficiente carbono

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

en los niveles de estos gases son bien conocidas, sus efectos en la temperatura global y el clima son mucho menos ciertos. El fenómeno ha sido el objeto de muchos modelos computacionales, la mayoría de los cuales predicen la ocurrencia de un calentamiento global de por lo menos 3.0 y hasta 5.5°C en un periodo de sólo unas décadas. Estas estimaciones son moderadas, porque corresponden al aumento de temperatura aproximado desde la última edad de hielo, hace 18,000 años, y que tuvo lugar de forma mucho más lenta, de sólo 1 o 2°C por cada 1,000 años. Tal calentamiento tendría efectos profundos en la pluviometría, en el crecimiento de las plantas y en los niveles del mar, que podrían llegar a subir hasta 0.5-1.5 metros.

El dióxido de carbono es el gas que uno piensa en primer lugar como gas invernadero; es responsable de casi la mitad del calor atmosférico retenido por los gases traza. Se produce, principalmente, por la quema de combustibles fósiles y por la deforestación, la cual viene acompañada de la quema y la biodegradación de la biomasa. Molécula-por-molécula, el metano, CH_4, es 20-30 veces más eficaz que el CO_2 atrapando el calor. Otros gases traza que contribuyen al efecto invernadero, son los clorofluorocarburos y el N_2O. El potencial de estos gases para causar el calentamiento por efecto invernadero puede expresarse por el Potencial de Calentamiento Global, PCG (Global Warming Potential, GWP, por sus siglas en inglés). Este parámetro fue definido originalmente por el "Intergovernmental Panel on Climate Change" de la Organización de las Naciones Unidas y es una función tanto de las características de absorción de radiación infrarroja, como del tiempo de vida del gas.

Los análisis de gases atrapados en muestras de hielos polares indican que los niveles preindustriales de CO_2 y CH_4 en la atmósfera eran de aproximadamente 260 y 0.70 ppm, respectivamente. Durante los últimos 300 años, estos niveles han aumentado hasta alcanzar los valores actuales de alrededor de 370 y 1.8 ppm, respectivamente; la mayor parte del aumento ha tenido lugar de forma acelerada durante los últimos 100 años. (Una nota de interés es la observación basada en los análisis de los gases atrapados en las muestras de hielo, que muestran que el nivel atmosférico de CO_2 en el pico de la última edad de hielo, unos 18,000 años atrás, era el 25% inferior al nivel preindustrial). Casi la mitad del aumento en el dióxido de carbono en los últimos 300 años puede atribuirse a la deforestación que todavía es responsable de, aproximadamente, un 20% del aumento anual de este gas. El dióxido de carbono está aumentando a un ritmo de, aproximadamente, 1 ppm por año.

Metano y otros gases invernadero

Los niveles de metano están aumentando a una velocidad de casi 0.02 ppm/año. El aumento comparativamente muy rápido en los niveles de metano se atribuye a varios factores que son resultado de las actividades humanas. Entre éstos está el escape directo de gas natural, las emisiones como subpro-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

Una variedad de otros problemas, algunos de ellos ahora imprevistos, podría ser el resultado del calentamiento global. Un ejemplo es el efecto del calentamiento en las plagas de plantas y animales —insectos, malezas, enfermedades y roedores—. Muchos de éstos crecerían ciertamente mucho mejor bajo condiciones más calurosas.

Por otra parte, otro contaminante atmosférico, el dióxido de azufre formador de lluvia ácida, puede tener un efecto contrario, contrarrestando los gases invernadero. Esto es así porque el dióxido de azufre se oxida en la atmósfera a ácido sulfúrico, formando una niebla reflectora de la luz. Además, el ácido sulfúrico y los sulfatos resultantes actúan como núcleos de condensación, favoreciendo que el vapor de agua atmosférico se condense, aumentando así la magnitud, densidad y brillo de la capa de nubes que reflejan la luz. Los aerosoles de sulfato son particularmente eficaces contrarrestando el calentamiento de invernadero en Europa Central y el oriente de los Estados Unidos de América durante el verano.

Por la forma en que ha afectado a la parte norte del continente americano y que da evidencia de los efectos del calentamiento global, debe mencionarse el poderoso fenómeno de El Niño, que ocurrió por primera vez durante los meses finales de 1997 y los primeros meses de 1998. El Niño es el nombre dado al calentamiento de la superficie del agua en el Océano Pacífico oriental que, normalmente, tiene lugar alrededor de la época de Navidad. En 1997/98, El Niño fue particularmente poderoso y causó muchos fenómenos climáticos muy marcados. De forma interesante, también aumentó la confianza en los modelos climáticos globales debido a los pronósticos bastante exactos de su efecto en el clima. En este sentido, se cumplieron esos pronósticos de un invierno más cálido y más húmedo que el normal en la parte continental de los Estados Unidos de América con lluvias particularmente intensas en las regiones de California y la Costa del Golfo. De hecho, Los Ángeles experimentó más de 33 centímetros de lluvia durante febrero de 1998, fijando un nuevo record para ese mes y el sudeste de los EEUUA tuvo la mayor lluvia en más de un siglo de registros. La parte oriental del África ecuatorial experimentó lluvias torrenciales, como también lo hicieron algunas partes de Perú. Indonesia experimentó una severa sequía que dio como resultado una extensa destrucción de bosques por incendios. El centro y norte de la parte continental de los EEUUA, se benefició de un invierno más cálido que el usual, con "records" de calor moderado en algunas regiones del este y el medio este.

El Niño promovió la intensidad de las corrientes propulsoras de alta altitud que fluían hacia el este como resultado de una diferencia de temperaturas mayor de lo habitual entre las aguas tropicales de la zona tórrida y las regiones frías del hemisferio norte. La intensa corriente de chorro llevó tormentas rápidamente a través del sur de los EEUUA, causando intensas tempestades en estas regiones y manteniendo el aire frío del Ártico en el norte. Algunas autoridades afirman que los efectos de El Niño en 1997/1998 se incrementaron, debido al calentamiento global.

Copyrighted material

Seria preocupación sobre los cambios climáticos

Las compañías de seguros se están preocupando cada vez más sobre la posibilidad de cambios significativos en el clima global, sobre todo debido a los efectos potenciales en la frecuencia y severidad de las tormentas perjudiciales. En 1996-97 hubo por lo menos seis desastres debido a la meteorología, que costaron más de mil millones de dólares cada uno de ellos. Éstos incluyeron, para el caso de los EEUUA: (1) Sequía catastrófica en las llanuras del sur que empezaron en el otoño de 1995 y duraron hasta el verano de 1996; (2) una ventisca seguida de inundaciones ocurridas en la parte nororiental, los estados medio-atlánticos y las áreas montañosas de los Apalaches en enero de 1996; (3) inundación en el noroeste del Pacífico en febrero de 1996; (4) el huracán Fran que causó 36 muertes y más de $5 mil millones de dólares americanos en daños durante septiembre de 1996; (5) inundación severa en la región de la costa noroccidental en diciembre de 1996 y enero de 1997 y (6) una inundación, sin precedentes en 500 años, complicada con heladas, que provocaron atascamientos en los estados de Dakota del Norte y del Sur y en Minnesota en abril de 1997, borrando virtualmente la ciudad de Grand Forks, en Dakota del Norte.

Una de las tormentas más destructivas de todos los tiempos fue el huracán Mitch, que golpeó Centroamérica en 1998. Loas estimaciones de pérdidas de vidas en esta tormenta fueron de hasta 13,000 personas. El daño a la propiedad en Honduras fue de, aproximadamente, 3 mil millones de dólares y en Nicaragua, el daño fue, aproximadamente, de mil millones de dólares. En 1998, en México, hubieron incendios en todo el territorio, incluso en la zona arbolada que rodea la Ciudad de México reduciéndola considerablemente. El 3 de mayo de 1999, un tornado F5, la clase más grande de este tipo de tormenta traicionera, cobró varias vidas y causó daños de, aproximadamente, $1 mil millones de dólares en Oklahoma Central. En 2003, el huracán Isabel causó daños de, aproximadamente, mil millones de dólares en la parte oriental de los EEUUA[1]. Incendios catastróficos en el sur de California, en octubre de 2003, originados por las condiciones de sequía a largo plazo y atizados por fuertes vientos secos de Santa Ana, causaron pérdidas de alrededor de mil millones de dólares y dieron por resultado varias muertes.

La preocupación internacional sobre el calentamiento global, condujo a una reunión de 160 naciones en Kyoto, Japón, en diciembre de 1997. En esa reunión, EEUUA, el país que más CO_2 genera en el planeta (Figura 9.13), propuso estabilizar las emisiones de gases invernadero a los niveles de 1990 durante el periodo 2008-2012. Si esto se lograra, el nivel de gases de invernadero sería un 23% por debajo del correspondiente a si no se realizara ninguna acción preventiva. Los acuerdos propuestos como resultado de esta

1 En 2005, el número de huracanes excedieron ya las letras del alfabeto. Además, su intensidad generó daños proporcionalmente mayores que los de años anteriores.

Copyrighted material

reunión, se han enfrentado a la crítica severa en EEUUA, debido a varios argumentos, entre ellos, las exenciones para países en desarrollo, con lo que puede esperarse que produzcan fracciones crecientes de gases de invernadero en el futuro, de manera que EEUUA se ha negado a ratificar el tratado de Kyoto. Lo preocupante es que no se ven medidas unilaterales que tiendan a disminuir la producción de CO_2 en los EEUUA, Australia, Canadá, Rusia, Alemania y Japón, que son los países que más lo generan. Entretanto, el aumento de popularidad de los grandes vehículos deportivos en los EEUUA y otros países desarrollados, que emiten cantidades desproporcionadas de dióxido de carbono por unidad de distancia recorrida, continúa contribuyendo a aumentar los niveles de dióxido de carbono atmosférico.

9.19 LLuvia ácida

Como ya se ha reiterado, la precipitación acidificada por la presencia de ácidos más fuertes que el $CO_2(aq)$ se conoce como **lluvia ácida**; el término se aplica a todos los tipos de precipitación ácida acuosa, incluso niebla, rocío, nieve y aguanieve. En un sentido más general, la **deposición ácida** se refiere a la deposición en la superficie de la tierra de ácidos acuosos, gases ácidos (como SO_2) y sales ácidas (como NH_4HSO_4). Según esta definición, la deposición en forma de solución es la *precipitación ácida* y la deposición de gases secos y compuestos es **deposición seca**. Aunque el dióxido del carbono está presente a niveles más altos en la atmósfera que el dióxido de azufre, SO_2, este último contribuye más a la acidez de la precipitación por dos razones. La primera de éstas es que el dióxido de azufre es significativamente más soluble en el agua que el dióxido de carbono, como indica su constante de la ley de Henry (Sección 5.3) de 1.2 mol L^{-1} atm^{-1} comparado con un valor de 3.38 10^{-2} mol L^{-1} atm^{-1} para el CO_2. En segundo lugar, el valor de Ka_1 para $SO_2(aq)$

$$SO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad (9.19.1)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2]} = 1.7 \times 10^{-2} \qquad (9.19.2)$$

es más de cuatro órdenes de magnitud mayor que el valor de 4.45×10^{-7} para el CO_2.

Aunque la lluvia ácida puede originarse de la emisión directa de ácidos fuertes, como el HCl gaseoso o la neblina de ácido sulfúrico, la mayor parte de ésta se origina por la presencia de contaminantes atmosféricos secundarios, producidos por la oxidación atmosférica de los gases formadores de ácidos como el siguiente:

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

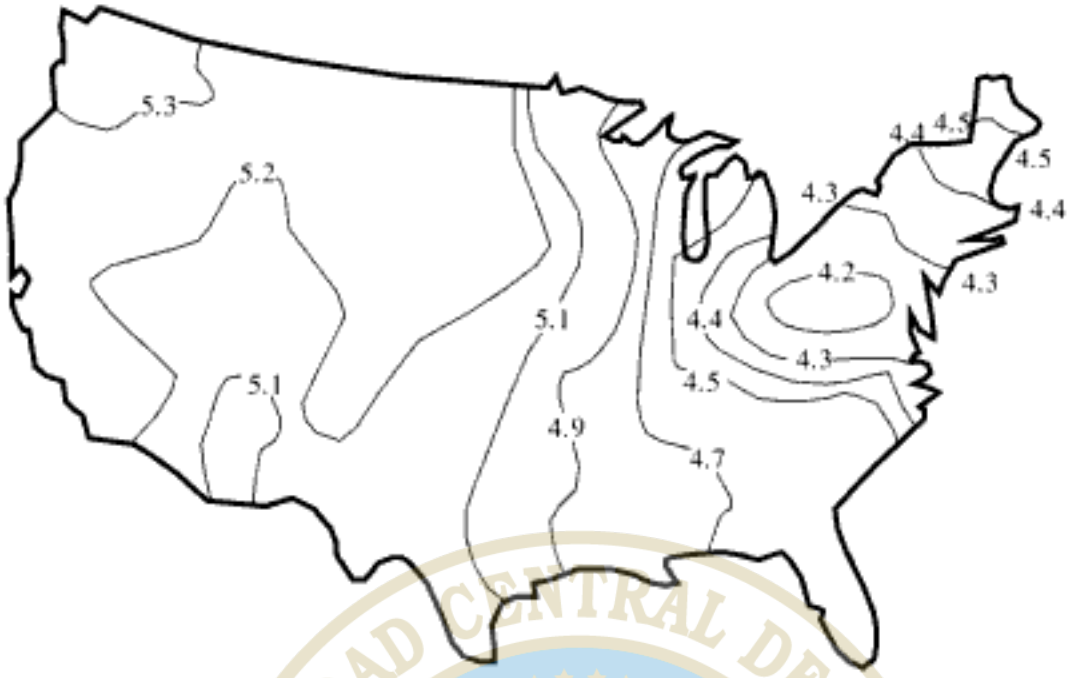


Figura 9.14 Isolíneas de pH que ilustran un modelo precipitación-pH hipotético en los Estados Unidos de América (continental). Los valores reales encontrados pueden variar con la época del año y las condiciones climáticas

La lluvia ácida ha sido observada durante más de un siglo y muchas de las observaciones más antiguas son del Reino Unido (Inglaterra). Las primeras manifestaciones de este fenómeno eran niveles elevados de SO_4^{2-} en las precipitaciones recolectadas en áreas industrializadas. Una evidencia más moderna se obtuvo de los análisis de la precipitación en Suecia en los años cincuenta y de la precipitación en los EEUUA una década o más después, en el Siglo XX. En este sentido, se realizó un inmenso esfuerzo de investigación sobre la lluvia ácida para América del Norte (mas bien los EEUUA, ya que ni México ni Canadá participaron), por parte del "National Acid Precipitation Assessment Program", como resultado de la ley "U.S. Acid Precipitation Act" de 1980.

La medición de los aniones presentes en la precipitación ácida proporciona información con respecto a las fuentes de los gases ácidos. En la mayoría de los casos, el anión más abundante es el sulfato, reflejando la presencia de ácido sulfúrico que se origina principalmente del contaminante dióxido de azufre, que se oxida en la atmósfera a ácido sulfúrico. El segundo anión más abundante es usualmente el nitrato, que procede de la oxidación de los óxidos de nitrógeno atmosféricos. Como las fuentes de contaminación de dióxido de azufre se han controlado más, la proporción de ácido debido al ácido nítrico ha aumentado. El tercer anión más abundante es el cloruro, debido a la presencia de ácido clorhídrico.

Copyrighted material

Existe una amplia evidencia de los efectos perjudiciales de la lluvia ácida. Los mayores efectos son los siguientes:

- Fitotoxicidad directa de las plantas por concentraciones ácidas excesivas (La evidencia de la fitotoxicidad directa o indirecta de la lluvia ácida es proporcionada por la merma en la salud de los bosques escandinavos y de EE.UU. Oriental y sobre todo por el daño a la Selva Negra de Alemania)
- Fitotoxicidad de los gases formadores de ácidos, particularmente SO_2 y NO_2 que acompañan la lluvia ácida
- Fitotoxicidad indirecta, como la del Al^{3+} liberado del suelo
- Destrucción de bosques sensibles
- Efectos respiratorios en los seres humanos y otros animales
- Acidificación del agua de los lagos con efectos tóxicos a la flora y fauna lacustres, especialmente las crías de los peces o alevines
- Corrosión de estructuras expuestas, relevadores eléctricos, equipos y materiales ornamentales, debido al efecto del ión hidrógeno

$$2H^+ + CaCO_3(s) \rightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + H_2O$$

  la calcita, $CaCO_3$, es especialmente susceptible a dañarse por la lluvia ácida
- Efectos asociados, como la reducción de la visibilidad por los aerosoles de sulfato y la influencia de éstos en las propiedades físicas y ópticas de las nubes (la intensificación de la cubierta de nubes y cambios en las propiedades ópticas de las gotas de la nubes —específicamente, el aumento de la reflectancia de la luz— resultante del sulfato ácido en la atmósfera pueden tener un efecto mitigador del calentamiento por efecto invernadero de la atmósfera). Existe una asociación significativa entre el sulfato ácido en la atmósfera y la nebulosidad.

La sensibilidad del suelo a la precipitación ácida puede estimarse a partir de la capacidad de intercambio catiónica. El suelo es generalmente insensible si están presentes carbonatos libres o si frecuentemente se inunda. Las tierras con una capacidad de intercambio catiónico superior a 15.4 miliequivalentes/100 g también son insensibles. Los suelos con capacidades de intercambio catiónico entre 6.2 meq/100g y 15.4 meq/100g son ligeramente sensibles. Los suelos con capacidades de intercambio catiónico por debajo de 6.2 meq/100g normalmente son sensibles si los carbonatos libres están ausentes y si no se inunda frecuentemente.

Las formas de precipitación que no son la lluvia, pueden contener exceso de acidez. Las nieblas ácidas pueden ser especialmente dañinas sobre todo porque son muy penetrantes. A principios de diciembre de 1982, Los Ángeles experimentó un severo episodio, de dos días de niebla ácida. Esta niebla consistió en una fuerte concentración de partículas de neblina ácida al nivel del suelo que redujeron la visibilidad y eran muy irritantes al respirar. El pH del agua en estas partículas fue de 1.7, mucho menor que los valores registra-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

dos anteriormente para la precipitación ácida. Otra fuente de precipitación fuerte, son los iones amonio, sulfato y nitrato asociados con el ácido atmosférico, presentes en la **escarcha ácida**. La escarcha es agua de nubes congeladas que puede condensarse en copos de nieve o sobre superficies expuestas. La escarcha constituye hasta un 60% de la nieve en algunas áreas montañosas y la deposición de constituyentes ácidos con la escarcha puede ser un vector significativo para el traslado de constituyentes atmosféricos ácidos a la superficie de la tierra en algunos casos.

9.20 Destrucción de la capa de ozono

Recordando de la Sección 8.8, que el ozono estratosférico, O_3, sirve como un escudo para absorber la radiación ultravioleta dañina en la estratosfera, protegiendo a los seres vivos en la Tierra de los efectos de cantidades excesivas de tal radiación, las dos reacciones por las que se produce el ozono estratosférico son

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \quad (\lambda < 242.4 \text{ nm}) \tag{9.20.1}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \ (N_2 \text{ o } O_2 \text{ absorbedores de energía}) \tag{9.20.2}$$

el cual se destruye por fotodisociación

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \quad (\lambda < 325 \text{ nm}) \tag{9.20.3}$$

así como también se destruye por medio de una serie de reacciones de las que el resultado neto es el siguiente:

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \tag{9.20.4}$$

La concentración de ozono en la estratosfera está en un estado estacionario, que es el resultado del equilibrio de la producción y destrucción del ozono por los procesos anteriores. Son interesantes las cantidades de ozono involucradas. Diariamente, se forma y se destruye un total de, aproximadamente, 350,000 toneladas métricas de ozono. El ozono nunca constituye más que una pequeña fracción de los gases en la capa de ozono. De hecho, si el ozono de toda la atmósfera estuviera en una capa a 273 K y 1 atm ¡Tendría sólo un espesor de 3 mm!

El ozono absorbe la radiación ultravioleta muy fuertemente en la región de 220-330 nm. Por consiguiente, este gas es efectivo filtrando la peligrosa radiación UV-B (290 nm < λ < 320 nm). La radiación UV-A, con una longitud de onda comprendida entre 320 y 400 nm, es relativamente menos dañina, mientras que la radiación UV-C, (λ < 290 nm), no penetra en la troposfera. Si la radiación UV-B no fuera absorbida por el ozono, daría lugar a severos daños en las formas de vida terrestres expuestas a la radiación. La absorción

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org

como compuestos tales como $ClONO_2$ y $HNO_3.3H_2O$. La reacción del HCl (que viene principalmente de la reacción del metano estratosférico, CH_4, con átomos de Cl• producidos de los clorofluorocarburos) con $ClONO_2$

$$ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3 \qquad (9.20.13)$$

libera Cl_2. Bajo las condiciones de baja temperatura y luz solar que prevalecen en la estratosfera inferior sobre la Antártica en primavera, el Cl_2 liberado y el HOCl producido por la reacción de Cl_2 con H_2O sufren fotodisociación

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\bullet \qquad (9.20.14)$$

$$HOCl + h\nu \rightarrow HO\bullet + Cl\bullet \qquad (9.20.15)$$

para producir átomos de Cl que pueden experimentar la secuencia de reacciones en cadena (reacciones 9.20.7 a la 9.20.10), dando lugar a la destrucción del ozono. Las reacciones precedentes son apoyadas por la tendencia del HNO_3 producido a enlazarse con el hidrógeno del agua en las partículas de las nubes. El resultado de estos procesos es que durante los meses invernales, los fotorreactivos Cl_2 y HOCl se acumulan en la región estratosférica antártica en ausencia de luz solar, sufriendo luego un estallido de actividad fotoquímica cuando llega la primavera, originando la destrucción del ozono estratosférico y a la formación del agujero de ozono antártico.

El agujero de ozono antártico que se desarrolló en 2002 fue el más pequeño desde 1988, cubriendo aproximadamente 15.5 millones de km^2. Además, estaba dividido en dos partes comparado con el agujero de ozono único que se observa normalmente. Estas observaciones se han atribuido a los raros patrones de tiempo estratosféricos en 2002 que dieron por resultado temperaturas más cálidas de lo normal en el vórtice polar que se forma sobre el Polo Antártico. Sin embargo, el agujero de ozono antártico del 2003 fue muy grande, cubriendo una área de 28.2 millones de km^2 el 11 de septiembre de 2003, sólo inferior al "record" de todos los tiempos de 29.8 millones de km^2 alcanzado el 10 de septiembre de 2000.

Sustitutos de los clorofluorocarburos y disminución del ozono estratosférico

Actualmente, los sustitutos para los compuestos de clorofluorocarburos destructores de la capa de ozono son los **hidrohaloalcanos**, compuestos que contienen al menos un átomo de H. Cada molécula de esta clase de compuestos tiene un enlace H-C que es susceptible al ataque por el radical HO• en la troposfera, eliminando el compuesto y, por tanto su potencial para producir átomos de Cl destructores del ozono, antes de que alcance la estratosfera. Los sustitutos son, o bien hidroclorofluorocarburos (HCFC) o hidrofluorocarburos (HFC). Los compuestos usados o propuestos para el uso

Copyrighted material

incluyen HCFC-22 ($CHClF_2$), HCFC-123 ($CHCl_2CF_3$), HCFC-141b (CH_3CCl_2F), HCFC-124 ($CHClFCF_3$), HCFC-225ca ($CHCl_2CF_2CF_3$), HCFC-225cb ($CHFClCF_2CF_2Cl$), HCFC-142b (CH_3CClF_2), HFC-134a (CH_2FCF_3) y HFC-152a (CH_3CHF_2).

Los tiempos de vida troposféricos de los hidrohalocarburos dependen de varios factores. Éstos son la masa molar, el número de átomos de hidrógeno (particularmente importante debido al enlace H-C que es vulnerable al ataque por el HO•), número de átomos de carbono, el número de átomos de F en posición b al hidrógeno, el número de átomos de cloro en posición α y β al hidrógeno (donde α y β designan las posiciones en el mismo átomo de carbono o en el adyacente, respectivamente), velocidad de reacción con el radical HO• y la sección fotolítica (tendencia a sufrir fotólisis). Los potenciales de disminución del ozono de los compuestos HCFC y HFC, se compilan para expresar la probabilidad potencial para la destrucción del ozono estratosférico relativo a un valor de 1.0 para el CFC-11, un clorofluorocarburo que no contiene hidrógeno con fórmula CFCl3. Los potenciales de agotamiento del ozono de algunos de los sustitutos expresados arriba son HCFC-22, 0.030, HCFC-123, 0.013, HCFC-141b, 0.10, HCFC-124, 0.035, y HCFC-142b, 0.038. Los bajos potenciales de disminución del ozono correlacionan con sus cortas vidas troposféricas, lo que significa que el compuesto se compone en la troposfera antes de emigrar a la estratosfera.

Literatura citada

Alley, R. B., Marotzke, J., Nordhaus, W. D., Overpeck, J. T., Peteet, D. M., Pielke Jr., R. A., Pierrehumbert, R. T., Rhines, P. B., Stocker, T. F., Talley, L. D., Wallace, J. M. 2003. "Abrupt Climate Change". *Science*, **299**, 2005-2010.

Cousins, Ian T., Mackay, Donald. 2001. "Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds and Its Interpretation Using Relative Solubilities". *Environmental Science and Technology*, **35**, 643-647.

Crawford, J. H., Bradshaw, J. D., Davis, D. D., Liu, S. C. 2003. "Nitrogen Oxides and Other Reactive Nitrogen Species". En *Handbook of Weather, Climate and Water.* Thomas D. Potter, Bradley R. Colman, Eds., John Wiley & Sons, Inc., pp. 61-77. Hoboken, NJ, EEUUA.

Finlayson-Pitts, Barbara J., Pitts, James N. 1986. *Atmospheric Chemistry.* John Wiley and Sons, Inc., p. 478. Nueva York, EEUUA.

Geyer, A., Alicke, B., Ackermann, R., Martinez, M., Harder, H., Brune, W., di Carlo, Piero, Williams, E., Jobson, T., Hall, S., Shetter, R., Stutz, J. 2003. "Direct Observations of Daytime NO_3: Implications for Urban Boundary Layer Chemistry". *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, **108**, ACH7/1-ACH7/11.

Grassian, Vicki H. 2001. "Heterogeneous Uptake and Reaction of Nitrogen Oxides and Volatile Organic Compounds on the Surface of Atmospheric particles Including Oxides, Carbonates, Soot and Mineral Dust: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere". *International Reviews in Physical Chemistry*, **20**, 467-548.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

Austin, Jill, Brimblecombe, Peter, Sturges, William. Eds. 2002. *Air Pollution Science for the 21st Century*. Elsevier, Boston, MA, EEUUA.

Barnes, Ian. 2002. *Global Atmospheric Change and Its Impact on Regional Air*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, EEUUA.

Baron, P. A., Willeke, K. Eds. 2001. *Aerosol Measurements*. John Wiley, Nueva York, EEUUA.

Beim, Howard J., Spero, Jennifer, Theodore, Louis. 1997. *Rapid Guide to Hazardous Air Pollutants*. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

Brasseur, G. P., Prinn, R. G., Pszenny, A. A. P. 2003. *The Changing Atmosphere: An Integration and* Synthesis *of a Decade of Tropospheric Chemistry Research*. Springer-Verlag, Nueva York, EEUUA.

Brimblecombe, Peter, Maynard, Robert L. Eds. 2001. *The Urban Atomsphere and Its Effects*. Imperial College Press, Londres, Reino Unido.

Brown, Paul. 1997. *Global Warming: Can Civilization Survive?* Blandford Press, Londres, Reino Unido.

Bulkeley, Harriet. 2002. *Routledge Studies in Physical Geography and Environment #4: Cities and Climate Change: Urban Sustainability and Global Environmental Governance*. Routledge, Nueva York, EEUUA.

Burroughs, William J. 2003. *Weather Cycles*. 2a ed. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Burroughs, William J. 2001. *Climate change: A Multidisciplinary Approach*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido (UK).

Chameides, W. L., Davis, D. D. 1982. "Chemistry in the Troposphere". *Chemical and Engineering News*, October 4, pp. 38-52.

Colls, Jeremy. 2002. *Air Pollution*. Taylor & Francis, 1ª ed. Nueva York, EEUUA.

Colls, Jeremy. 2003. *Air Pollution*, Routledge, 2a ed. Nueva York, EEUUA.

d'Almeida, Guillaume A., Koepke, Peter, Shettle, Eric P. 1991. *Atmospheric Aerosols*, Deepak, Hampton, VA, EEUUA.

Elroy, Michael B. 2002. *The Atmospheric Environment: Effects of Human Activity*. Princeton University Press, Princeton, NJ. EEUUA.

Fabian, Peter, Singh, Onkar N. 1999. *Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere*. Springer-Verlag, Nueva York, EEUUA.

Ghodish, Thad. 1997. *Air Quality*. 3a ed., Lewis Publishers/CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Graedel, T. E., Crutzen, Paul J. 1993. *Atmospheric Change: An Earth System Perspective*. W. H. Freeman and Co., Nueva York, EEUUA.

Götz, G., Méazarós, E., Vali, G. 1991. *Atmospheric Particles and Nuclei*, Akadémiai Kiadó , Budapest, Hungría.

Gryning, Sven-Erik, Batchvarova, Ekatrina. 2000. *Air Pollution Modeling and Its Application XIII*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, Norwell, MA, EEUUA.

Guzzi, R. Ed. 2003. *Exploring the Atmosphere by Remote Sensing Techniques*. Springer-Verlag, Nueva York, EEUUA.

Hardy, John T. 2003. *Climate Change: Causes, Effects and Solutions*. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

Harrison, Roy M. Van Grieken, Rene Eds. 1998. *Atmospheric Particles*. Wiley, Chichester, Reino Unido.

Hewitt, C. Nicholas, Ed. 1999. *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Academic Press, San Diego, CA EEUUA.

Houghton, John T. 2004. *Global Warming*. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Johansen, Bruce E. 2003. *The Dirty Dozen: The Toll of Persistent Organic Pollutants*. Praeger Publishers, Westport, CT, EEUUA.

Kirill Kondratyev I.A., Grigoryev, Alexei A., Varotsos, Costas A. 2002. *Environmental Disasters: Anthropogenic and Natural*. Springer, Nueva York, EEUUA.

Kneip, T. J., Lioy, P. J. Eds. 1980. *Aerosols: Anthropogenic and Natural Sources and Transport*. Nueva York, Academy of Sciences, Nueva York, EEUUA.

Kovats, Sari. Ed. 2000. *Climate Change and Stratospheric Ozone Depletion: Early Effects on Our Health in Europe*. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Dinamarca.

Kramer, Greg. 2000. NO_x. Crown Publishing Group, Nueva York, EEUUA.

Lewis, John S. 1996. *Rain of Iron and Ice: The Very Real Threat of Comet and Asteroid Bombardment*. Perseus Press, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, MA, EEUUA.

Mabey, Nick, Hall, Stephen, Smith, Clare, Gupta, Sujata. 1997. *Argument in the Greenhouse: The International Economics of Controlling Global Warming*. Routledge, Londres, Reino Unido.

Maynard, Douglas G., Ed. 1998. *Sulfur in the Environment*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUUA.

Maslin, Mark. 2004. *Global Warming: A Very Short Introduction*, Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

McElroy, Michael B. 2002. *The Atmospheric Environment: Effects of Human Activity*. Princeton University Press, Princeton, NJ, EEUUA.

Moore, Thomas Gale. 1998. *Climate of Fear: Why We Shouldn't Worry About Global Warming*. Cato Institute, Washington, DC, EEUUA.

Nilsson, Annika. 1996. *Ultraviolet Reflections: Life Under a Thinning Ozone Layer*. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

Penney, David G., Raub, James A. Eds. 2000. *Carbon Monoxide Toxicity*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Philander, George. 1998. *Is the Temperature Rising?: The Uncertain Science of Global Warming*. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, EEUUA.

Postma, James M., Roberts, Julian L., Hollenberg, Leland J. 2000. *Atmospheric Chemistry of Nitric Oxide*. Worth Publishers, Nueva York, EEUUA.

Potter, Thomas D., Colman, Bradley R. 2003. *Handbook of Weather, Climate and Water*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania.

Ravishankara, A.R. 1997. Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*. **276**, 1058-65.

Seiler, W., Becker, K.-H., Schaller, E. 2002. *Tropospheric Chemistry: Results of the German Tropospheric Chemistry Programme*. Kluwer Academic Publishers, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

Smith, Trevor. 2004. *Earth's Changing Climate*. Weigl Publishers, Calgary, Canada.

Spurny, Kvetoslav R. 1999. *Aerosol Chemical Processes in Polluted Atmospheres*, CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Srinivasan, J. Ed. 2001. *Atmospheric Sciences*. Indian National Science Academy, Nueva Delhi, India.

Turco, Richard P. 1996. *Earth Under Siege: From Air Pollution to Global Change*. Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Warner, Cecil F., Davis, Wayne T., Wark, Kenneth. 1997. *Air Pollution: Its Origin and Control*. 3a ed., Addison-Wesley, Reading, MA, EEUUA.

Wayne, Richard P. 2000. *Chemistry of the Atmospheres*. 3a ed., Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.

Wayne, Carol E., Wayne, Richard P. 1996. *Photochemistry*. Oxford University Press, Oxford, Reino Unido.

Willeke, Klaus, Baron, Paul A. Eds. 1993. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUUA.

Wise, William. 2001. *Killer Smog: The World's Worst Air Pollution Disaster*. iUniverse, Lincoln, NE, EEUUA.

White, James C. Ed. 2003. *Acid Rain: Are the Problems Solved?* American Fisheries Society, Bethesda, MD, EEUUA.

Preguntas y problemas

1. Un tren de carga con un vagón tanque que contiene NH_3 anhidro y otro con HCl concentrado se descarriló, causando el derrame de ambos tanques. En el área entre los dos tanques se formó un aerosol blanco ¿Qué era y como se produjo?
2. El análisis de la materia particulada recolectada en la atmósfera cercana de una costa muestra considerablemente más Na que Cl en términos molares ¿Qué indica esto?
3. Qué tipo de proceso da por resultado la formación de partículas muy pequeñas de aerosol?
4. ¿Por qué los aerosoles de 0.1-1 μm de tamaño son especialmente efectivos dispersando la luz?
5. Por unidad de masa ¿Por qué son las partículas más pequeñas catalizadores más efectivos para las reacciones químicas atmosféricas?
6. ¿Cómo es que "los mayores niveles de monóxido de carbono tienden a ocurrir en las áreas urbanas congestionadas en momentos cuando el mayor número de personas están expuestas"?
7. ¿Qué especie reactiva e inestable es responsable de la eliminación del CO de la atmósfera?
8. Se encontró que el aire en un garaje contenía 10 ppm de CO por volumen a la temperatura y presión estándar (STP) ¿Cuál es la concentración de CO en mg/L y en ppm por masa?
9. Cuántas toneladas métricas de carbón con 5% de azufre serían necesarias para producir el H_2SO_4 requerido para producir 3.00 cm de lluvia de pH 2.00 sobre un área de 100 km^2?

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

10. ¿En qué aspecto el NO_2 es una especie más importante que el SO_2 en términos de su participación en las reacciones químicas atmosféricas?
11. Una muestra de 12.0 L de aire residual de un proceso de fundición se recolectó a 25°C y 1.00 atm de presión y se eliminó el dióxido de azufre. Después de la eliminación del SO_2, el volumen de la muestra de aire fue 11.50 L ¿Cuál era el porcentaje en peso del SO_2 en la muestra original?
12. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones no es verdadera, atendiendo al monóxido de carbono en la atmósfera? (Explicar): (A) Se produce en la estratosfera por un proceso que comienza con la captación de H del CH_4 por parte del HO•, (B) Se elimina de la atmósfera principalmente por reacción con el radical hidroxilo, (C) Se elimina de la atmósfera en parte al ser metabolizado por los microorganismos del suelo, (D) Tiene algunas fuentes que son naturales así como contaminantes, (E) A su concentración promedio en la atmósfera global, es probable que amenace a la salud humana.

13. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?: (a) el RO• reacciona con NO para formar nitratos alquílicos, (b) El RO• es un radical libre, (c) El RO• no es una especie muy reactiva, (d) El RO• se forma rápidamente por la acción de hidrocarburos estables y NO_2 en estado base (e) no se piensa que el RO• sea intermedio en el proceso de formación del neblumo o *smog*.
14. ¿Porqué los hidrocarburos contaminantes del escape automotriz son aún más dañinos al medio ambiente que lo que pueden indicar sus cantidades?
15. ¿En qué punto de la cadena de reacción de la producción del neblumo o *smog* se forma el nitrato de peroxiacetilo (PAN, por sus siglas en inglés)?
16. ¿Cuál de las siguientes especies alcanza su valor máximo al final del proceso diurno de formación del neblumo o *smog*: NO, oxidantes, hidrocarburos, NO_2?
17. Algunas reacciones químicas atmosféricas son reacciones de abstracción y otras son de adición ¿Cuál de estos términos se aplica a la reacción del radical hidroxilo con el propano? ¿Con el propeno? (propileno)?
18. ¿Cómo podrían detectarse los oxidantes en la atmósfera?
19. ¿Por qué el ozono es especialmente dañino para el hule o caucho?
20. Muestre como el radical hidroxilo, HO•, podría reaccionar distintamente con el eteno (etileno), $H_2C{=}CH_2$ y el metano, CH_4.
21. De las siguientes, la afirmación verdadera es (explique): (A) El NO_2 no está involucrado en el proceso de iniciación de formación del neblumo o *smog*, sólo en el que tiende a detenerlo, (B) El NO experimenta fotodisociación para comenzar el proceso de la formación de neblumo o *smog*, (C) El NO_2 puede reaccionar con especies radicales libres para terminar las reacciones en cadena involucradas en la formación de neblumo o *smog*, (D) Una vez que el NO_2 ha experimentado fotodisociación, no existe un mecanismo en la atmósfera formadora de neblumo o *smog*, capaz de regenerarlo, (E) El NO_2 es la especie más fitotóxica (tóxica a las plantas) presente en la atmósfera con neblumo o smog.
22. ¿Cómo contribuyen los modernos problemas de transporte a los diferentes tipos de problemas atmosféricos discutidos en este capítulo?
23. ¿Cuál es la razón para clasificar la mayoría de las lluvias ácidas como contaminantes secundarios?

Copyrighted material

24. Distinga entre las radiaciones UV-A, UV-B y UV-C ¿Por qué la UV-B plantea el mayor peligro en la troposfera?

25. ¿Cómo contribuyen las nubes extremadamente frías estratosféricas de las regiones antárticas al agujero de ozono antártico?

26. De las siguientes, la afirmación falsa es (explicar): (A) La lluvia ácida se caracteriza por cualquier precipitación con un pH menor a la neutralidad (7.00), (B) Los ácidos pueden depositarse como sales y gases ácidos, además de ácidos acuosos, (C) La lluvia ácida es un problema regional de contaminación del aire a diferencia de los problemas globales o locales, (D) El dióxido de carbono hace a la lluvia ligeramente ácida, (E) La lluvia ácida está asociada a menudo con niveles elevados de ión sulfato, SO_4^{2-}.

27. De las siguientes, la afirmación verdadera sobre el "agujero de ozono antártico" es (explique): (A) Alcanza su máximo durante el verano antártico, (B) No involucra especies cloradas, (C) Involucra sólo especies que existen en fase gaseosa, (D) No involucra el radical ClO, (E) Se relaciona con especies que se encuentran congeladas en las partículas de las nubes estratosféricas a muy baja temperatura.

28. De las siguientes, la que no es un efecto de la lluvia ácida es (explique): (A) Fototoxicidad directa (toxicidad a las plantas) del H^+, (B) Fototoxicidad de gases formadores de ácidos, como el SO_2, (C) Fototoxicidad del Al^{3+} liberado, (D) Toxicidad de los ácidos acumulados en los lagos, con respecto a las crías de peces, (E) Todos los efectos anteriores.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

CAPÍTULO 10

Química verde para prevenir la contaminación del aire y eliminar sus contaminantes

10.1 Prevención de la contaminación del aire

La contaminación del aire es literalmente la forma más visible de contaminación, que se manifiesta por la reducción de visibilidad y sus efectos adversos en los ojos y sistema respiratorio humanos. Es por ello, que la contaminación del aire fue una de las primeras formas de contaminación ambiental en ser enfocada. En todo el mundo, los gobiernos y agencias han suscrito leyes destinadas a prevenir la descarga de contaminantes a la atmósfera. El resultado ha sido una mejora clara de la calidad del aire en muchas zonas. Londres, anteriormente con una atmósfera tan cargada de partículas y contaminada con dióxido de azufre, de tal manera que los residentes apenas podían ver a través de la calle y tenían grandes dificultades para respirar, en la actualidad tiene una calidad de aire muy aceptable. El neblumo o *smog* fotoquímico que era un fuerte disuasivo de la calidad de vida en Los Ángeles en los años sesenta del Siglo XX, ha reducido significativamente su intensidad, gracias a medidas de control del neblumo o *smog*. Aunque se considera que la Ciudad de México sufre una de las peores contaminaciones atmosféricas de cualquier área metropolitana, la calidad del aire sería mucho peor, de no ser por la aplicación de regulaciones sobre el control de la contaminación atmosférica.

Particularmente con anterioridad, los esfuerzos por controlar la contaminación del aire estaban basados, principalmente, en las llamadas medidas al "final de la tubería" en las que se generan contaminantes, pero van siendo eliminados antes de su descarga. Por ejemplo, las partículas de hollín en la atmósfera en Pittsburgh, que fue una vez el centro de producción de acero en los EEUUA, se eliminaban ya en los años cuarenta de los gases de chimenea por medio de precipitadores electrostáticos. Si bien se generaban contaminantes, se impedía que alcanzaran la atmósfera. Las medidas de "final de tubería" han tenido mucho éxito en la reducción de la contaminación del aire y han salvado miles de vidas, evitando la baja calidad del aire que con-

Copyrighted material

tribuye a propiciar enfermedades respiratorias, a menudo fatales, como la pulmonía y el asma.

Hay, sin embargo, claras desventajas en las medidas de control de la contaminación del aire al "final de la tubería". Habitualmente, estas medidas funcionan mejor y son más baratas para la eliminación de las primeras fracciones de los contaminantes atmosféricos. En general, es a menudo relativamente fácil y barato quitar el primer 50% de los contaminantes potenciales del aire, mientras que es muy difícil y caro quitar el porcentaje final. Los contaminantes atmosféricos que se eliminan son generalmente peligrosos por naturaleza, por lo que la disposición de polvos y lodos tóxicos recolectados en el control de la contaminación atmosférica puede crear problemas mayores. Como el control tipo "final de tubería" de la contaminación atmosférica casi siempre se considera como un costo o coste extra por parte de los generadores, esto da por resultado que no se maneje eficazmente, en aras de reducir los gastos involucrados. Se requiere una vigilancia reguladora constante para asegurar que la contaminación esté siendo controlada.

Es preferible diseñar los sistemas industriales, plantas termoléctricas, vehículos y otros sistemas de emisión de contaminantes del aire de forma que generen menos contaminación. Para este propósito, las disciplinas de Ecología Industrial y Química Verde descritas en el Capítulo 1 son potencialmente muy útiles. La práctica exitosa de estas disciplinas evita la generación de contaminantes potenciales, de forma que no haya necesidad de que sean eliminados antes de evacuarlos por una chimenea hacia la atmósfera. Considerando la contaminación atmosférica potencial del automóvil usado para el transporte, los primeros automóviles emitían una niebla de aceite del cárter del motor, hidrocarburos reactivos de los gases de escape y vapor de gasolina volátil del depósito de combustible, dando como resultado una contaminación atmosférica inaceptable. Alrededor de 1960, se introdujeron medidas de control, como la ventilación del cárter en la toma de aire del motor, catalizadores para limpiar los gases del escape y sistemas de colección para los vapores de combustible; todas ellas son medidas de "final de tubería" con un pobre desempeño o, como en el caso de los sistemas catalizadores para los gases de escape, se manipulan deliberadamente para intentar disminuir el consumo de gasolina. El motor de automóvil moderno ha evolucionado a un sistema computarizado y sofisticado, que reduce la contaminación y el consumo de combustible, por medio del control cuidadoso de los parámetros de operación. En cierto sentido, ésta es una solución de química verde, en que las condiciones de operación que permiten al automóvil proporcionar un buen desempeño son inherentemente aquéllas que reducen las emisiones de contaminantes atmosféricos. Un enfoque aún "más verde", es el de los automóviles modernos con sistemas híbridos combustión interna/eléctrico, que combinan un pequeño dispositivo de gasolina o diesel con una batería para accionar un motor eléctrico para la propulsión. Esta combinación permite al motor de combustión interna operar bajo condiciones de consumo mínimo de combustible y emisiones mínimas, obteniendo

Copyrighted material

un buen desempeño y economizando combustible de forma espectacular. La solución final, es considerar el sistema de transporte como un todo, utilizando el transporte público impulsado con energía eléctrica no-contaminante, generada de manera sostenible.

La mayor parte del resto de este capítulo, trata de controles de contaminación atmosférica dentro del grupo de medidas de "final de la tubería". Sin embargo, debe tenerse presente que son preferibles las soluciones más sostenibles basadas en la mejor práctica de la Química Verde y de la Ecología Industrial y deben desarrollarse y llevarse a cabo lo más pronto posible.

10.2 Control de emisiones particuladas

La eliminación de la materia particulada de las corrientes de gas, es el medio más ampliamente practicado de control de contaminación atmosférica. Se han desarrollado varios dispositivos para este propósito que difieren ampliamente en efectividad, complejidad y coste o costo económico. La selección de un sistema de eliminación de partículas para su aplicación en corrientes gaseosas de desechos depende de la carga de partículas, su naturaleza (distribución de tamaños) y el tipo de purificación de gases usado.

Eliminación o remoción de partículas por sedimentación (inercia)

La manera más simple de eliminar la materia particulada es por **sedimentación**, la cual de hecho, ocurre continuamente en la naturaleza. Pueden emplearse cámaras gravitatorias de deposición para la eliminación de partículas de las corrientes de gas simplemente dejándolas bajo la influencia de la gravedad. Estas cámaras ocupan mucho espacio y tienen bajas eficiencias colectoras, particularmente para las partículas pequeñas.

La deposición gravitatoria de partículas aumenta con el tamaño de la partícula, lo cual ocurre espontáneamente por coagulación. Así, con el tiempo, aumentan los tamaños de las partículas y disminuye el número de partículas en una masa de aire que las contenga. El movimiento browniano de las partículas menores de, aproximadamente, 0.1 μm de tamaño es principalmente responsable de los choques entre ellas, permitiendo que ocurra la coagulación. Las partículas mayores de, aproximadamente, 0.3 μm de radio no se difunden apreciablemente y sirven principalmente como receptores de partículas más pequeñas.

Los **mecanismos inerciales** son eficaces para la eliminación de partículas y consisten en el hecho de que el radio del trayecto de una partícula en una corriente circulante de aire que se mueve rápidamente, es mayor que el trayecto de la corriente como un todo. Por consiguiente, cuando se hace girar

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

una corriente de gas por medio de aspas, ventiladores, o forzando una entrada tangencial de gas, la materia particulada puede colectarse en una pared del separador, debido a que las partículas se dirigen hacia fuera por la fuerza centrífuga. Los dispositivos que utilizan este modo de funcionamiento se denominan **colectores centrífugos secos** (ciclones).

Filtración de partículas

Los **filtros de bolsas**, como su nombre implica, consisten de bolsas de tela cuyo entramado permite el paso del gas pero retiene la materia particulada. Se usan para colectar el polvo y están contenidas en estructuras llamadas "casas de bolsas". Periódicamente, se sacude el tejido del filtro para quitar las partículas y reducir la presión a niveles aceptables. Típicamente, la bolsa está en una configuración tubular, tal como se muestra en la Figura 10.1. Son posibles numerosas configuraciones. La materia particulada recolectada se elimina de las bolsas por agitación mecánica, soplando aire a través de su tejido o por expansión y contracción rápida de las bolsas.

Aunque simples, los filtros de bolsas son generalmente eficaces por la eliminación de partículas de gases de escape. Se eliminan partículas pequeñas con un diámetro de alrededor de 0.01 µm, con una eficiencia de eliminación relativamente alta para las partículas de 0.5 µm de diámetro. Gracias al desa-

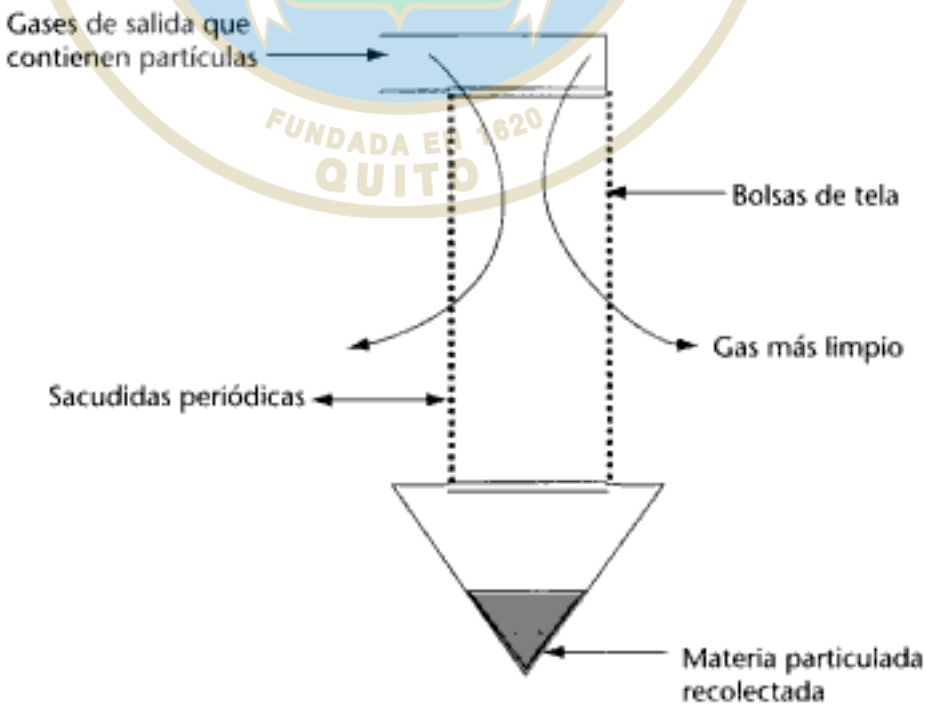


Figura 10.1 Recolección de emisiones de partículas por medio de una "casa de bolsas" o filtro de bolsas

Copyrighted material

rrollo de telas sintéticas mecánicamente fuertes, resistentes al calor, con los que se fabrican las bolsas, las instalaciones de filtros de bolsas han aumentado significativamente, en un esfuerzo por controlar las emisiones particuladas.

Los motores diesel, sobre todo los incorporados en camiones pesados y autobuses, son fuentes importantes de emisión de materia particulada en áreas urbanas y en zonas aledañas a las carreteras. Durante los últimos años de la década de los 1970, se desarrollaron filtros de partículas para el uso en vehículos pesados impulsados por diesel pero, debido a los adelantos en el diseño y control de motores, estos dispositivos se juzgaron innecesarios durante varios años. Los descubrimientos posteriores con relación a los efectos sobre la salud de la materia particulada emitida por motores diesel, ha llevado a un aumento del interés en los filtros de partículas de diesel (Khair, 2003). Los dispositivos para controlar las emisiones de los motores diesel, como los que atrapan partículas carbonosas en filtros cerámicos, seguido por ciclos en que el material acumulado se quema fuera del filtro, han alcanzado ahora un alto nivel de sofisticación y efectividad. Dado el atractivo del motor diesel por su alta economía de combustible, es probable que los filtros de partículas de diesel se vuelvan equipos comunes en los vehículos impulsados por este tipo de motor en el futuro.

Lavadores (*Scrubbers*, en inglés)

En un lavador "venturi", el gas pasa a través de un dispositivo que lleva la corriente de gas a través de una sección convergente, la garganta y una sección divergente como se muestra en la Figura 10.2. La inyección del líquido purificador en ángulo recto al gas entrante, rompe el líquido en gotas muy pequeñas, ideales para recoger las partículas de la corriente de gas. En la

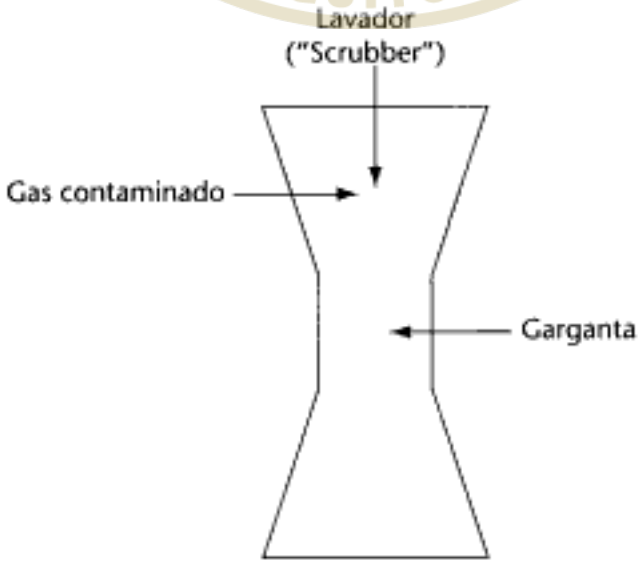


Figura 10.2 Lavador tipo *Venturi*

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

Los productos sólidos de sulfato y óxido son eliminados por precipitadores electrostáticos o por separadores centrífugos. El proceso tiene una eficacia del 50% o menos para la eliminación de óxidos de azufre.

Como se vio en las reacciones mostradas en la Tabla 10.1, todos los procesos de eliminación de dióxido de azufre, salvo la oxidación catalítica, dependen de la absorción de SO_2 por medio de una reacción ácido-base. Los dos primeros procesos listados son procesos que producen grandes cantidades de desechos (procesos generadores de desechos sólidos o "throwaway processes", en inglés); los otros permiten algún tipo de recuperación de productos de azufre.

La purificación mediante lechada de cal o de caliza para la eliminación de SO_2 involucra reacciones ácido-base con el SO_2. Dado que estos procesos se introdujeron a finales de los años 1960, los procesos de cal húmeda para desulfuración del gas de combustión, han sido los métodos más ampliamente usados para la eliminación del dióxido de azufre de los gases de combustión y es previsible que esta situación se mantenga así en el futuro.

Cuando el dióxido de azufre se disuelve en el agua como parte de un proceso húmedo de purificación, se establece un equilibrio entre el SO_2 gaseoso y el disuelto:

$$SO_2(g) \rightleftharpoons SO_2(aq) \tag{10.3.4}$$

Este equilibrio es descrito por la ley de Henry (Sección 2.6)

$$[SO_2(aq)] = K \times P_{SO_2} \tag{10.3.5}$$

donde $[SO_2(aq)]$ es la concentración del dióxido de azufre molecular disuelto; K es la constante de la ley de Henry para el SO_2 y P_{SO_2} es la presión parcial del dióxido de azufre gaseoso. En presencia de una base, la reacción 10.3.4 es fuertemente desplazada hacia la derecha por las siguientes reacciones:

$$H_2O + SO_2(aq) \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \tag{10.3.6}$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \tag{10.3.7}$$

En presencia de lechada de carbonato de calcio (como en la purificación con lechada de piedra caliza), el ión hidrogeno es consumido por la reacción

$$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HSO_3^- \tag{10.3.8}$$

La reacción del carbonato de calcio con el dióxido de carbono del gas de chimenea

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \tag{10.3.9}$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

blemas de disposición. El agua que se escurre a través de los lechos de lodo se carga con sulfato de calcio y otras sales. Es difícil estabilizar este lodo como sólido no lixiviable y estructuralmente estable.

Los sistemas de recuperación en los que el dióxido de azufre o el azufre elemental son eliminados del material sorbente gastado que se recicla, son mucho más deseables desde un punto de vista ambiental que los sistemas en los que se desechan los productos. Se han investigado muchos tipos de procesos de recuperación, incluyendo aquéllos que involucran la purificación con lechada de óxido de magnesio, solución de hidróxido de sodio, solución de sulfito de sodio, solución de amoníaco, o solución de citrato de sodio.

El dióxido de azufre atrapado en un proceso de purificación de gas de chimenea puede convertirse a sulfuro de hidrógeno por reacción con el gas de síntesis (H_2, CO, CH_4)

$$SO_2 + (H_2, CO, CH_4) \rightarrow H_2S + CO_2\,(H_2O) \qquad (10.3.15)$$

La reacción de Claus se emplea entonces para producir azufre elemental:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S \qquad (10.3.16)$$

Éstos son los procesos más deseables (Sell et al., 1995).

10.4 Control de los óxidos de nitrógeno

La concentración de los NO_x emitidos de fuentes estacionarias como los hornos de plantas térmicas de energía eléctrica se encuentra, generalmente, dentro del rango de 50-1000 ppm. La producción de NO está cinética y termodinámicamente favorecida por las altas temperaturas y por altas concentraciones de oxígeno en exceso. Estos factores deben considerarse en la reducción de las emisiones de NO_x de fuentes estacionarias. La reducción de la temperatura de la llama para prevenir la formación de NO, se logra agregando gas de escape recirculado, aire fresco, o bien, gases inertes. Desgraciadamente, esto disminuye la eficiencia de conversión de energía calculada por la ecuación de Carnot, que expresa matemáticamente que, a mayor temperatura pico y a más baja temperatura de salida en una máquina térmica para convertir energía calorífica a energía mecánica, la conversión es más eficiente.

La ignición con bajo exceso de aire es efectiva en la reducción de emisiones de NO_x durante la quema de combustibles fósiles. Tal como indica el término, la ignición con bajo exceso de aire usa la mínima cantidad de aire en exceso requerido para la oxidación del combustible, de manera que esté disponible menos oxígeno para la reacción

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \qquad (10.4.1)$$

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

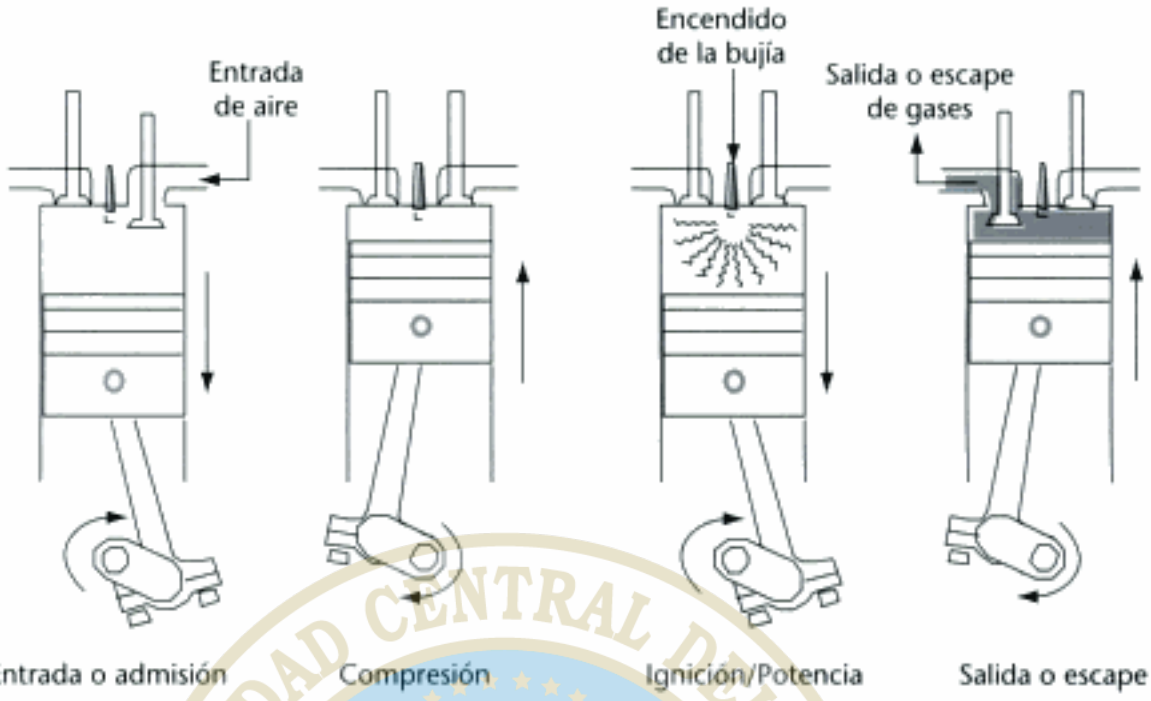


Figura 10.4 Pasos de un ciclo completo de un motor de combustión interna de 4 tiempos. El combustible se mezcla con aire tomado o es inyectado separadamente en cada cilindro

2. **Compresión**: La mezcla combustible se comprime en una proporción de aproximadamente 7:1. Proporciones más altas de compresión favorecen la eficiencia térmica y la combustión completa de los hidrocarburos. Sin embargo, de mayores proporciones de compresión también resultan temperaturas más altas, una combustión prematura ("pinging", en inglés) y más alta producción de óxidos de nitrógeno.
3. **Ignición y potencia de la carrera**: cuando la mezcla combustible-aire producida, normalmente, inyectando combustible en el cilindro se enciende por la chispa producida por la bujía cerca del punto muerto superior, se alcanza muy rápidamente una temperatura de aproximadamente 2,500°C y presiones de hasta 40 atm. A medida que el volumen de gas aumenta con el movimiento descendente del pistón, la temperatura disminuye en pocos milisegundos. Este rápido enfriamiento "congela" el óxido nítrico en forma de NO sin darle tiempo para disociarse a N_2 y O_2, que están termodinámicamente favorecidos a las temperaturas y presiones normales de la atmósfera.
4. **Escape**: Los gases de escape, que consisten mayoritariamente en N_2 y CO_2, con trazas de CO, NO, hidrocarburos y O_2, se empujan hacia fuera a través de la válvula de escape abierta, completándose así el ciclo.

La causa principal de que haya hidrocarburos no quemados en el cilindro del motor es el apagado cerca de la pared, en donde una pared relativamente fresca en la cámara de combustión del motor de combustión interna

Copyrighted material

causa que la llama se extinga a varias milésimas de centímetro de la pared. Parte de los hidrocarburos restantes puede retenerse como gas residual en el cilindro y parte puede oxidarse en el sistema de escape. El resto se emiten a la atmósfera como hidrocarburos contaminantes. Los fallos en el encendido del motor debidos a mal ajuste y a la desaceleración, aumentan grandemente la emisión de hidrocarburos. Los motores de turbina no están sujetos al fenómeno de apagado de pared porque sus superficies siempre están calientes.

Varias características de diseño del motor favorecen más bajas emisiones de hidrocarburos de escape. Por ejemplo, el comentado apagado de pared, disminuye por medio de un diseño que reduzca la relación superficie/volumen de la cámara de combustión, a través de la reducción de la proporción de compresión, una forma de la cámara de combustión más cercana a la esférica, también por un aumento del desplazamiento por cilindro del motor y por un aumento de la proporción de la carrera en relación con el diámetro.

El retardo de la chispa también reduce las emisiones de hidrocarburo del escape. Para una potencia óptima y economía del motor, la chispa debe dispararse apreciablemente antes de que el pistón alcance el tope de la carrera de compresión y empiece la expansión. Retardando la chispa a un punto más próximo al punto muerto superior se reducen notablemente las emisiones de hidrocarburos. Una razón para esta reducción es que la proporción efectiva superficie/volumen de la cámara de combustión se reduce, rebajando así el apagado de la pared. Segundo, cuando la chispa se retrasa, los productos de combustión se purgan más pronto de los cilindros después de la combustión. Por consiguiente, el gas del escape está más caliente y se promueven reacciones que consumen hidrocarburos.

Como se muestra en la Figura 10.5, la proporción aire/combustible en el motor de combustión interna tiene un marcado efecto en la emisión de hidrocarburos. Cuando la proporción aire/combustible se hace más rica en combustible que la proporción estequiométrica, aumenta significativamente la emisión de hidrocarburos. Hay una disminución moderada en las emisiones de hidrocarburos cuando la mezcla se vuelve apreciablemente más pobre en combustible que en la proporción estequiométrica. En este sentido, el nivel más bajo de emisiones de hidrocarburos ocurre a una proporción aire/combustible algo más pobre en combustible que la proporción estequiométrica. Este comportamiento es el resultado de una combinación de factores, como el espesor mínimo de la capa apagada a una proporción de aire/combustible algo más rica en combustible que la proporción estequiométrica, la disminución de la concentración de hidrocarburo en la capa apagada con una mezcla más pobre, aumento de la concentración de oxígeno en el escape con una mezcla más pobre y una temperatura de escape máxima, a una proporción ligeramente más pobre en combustible que en la proporción estequiométrica.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

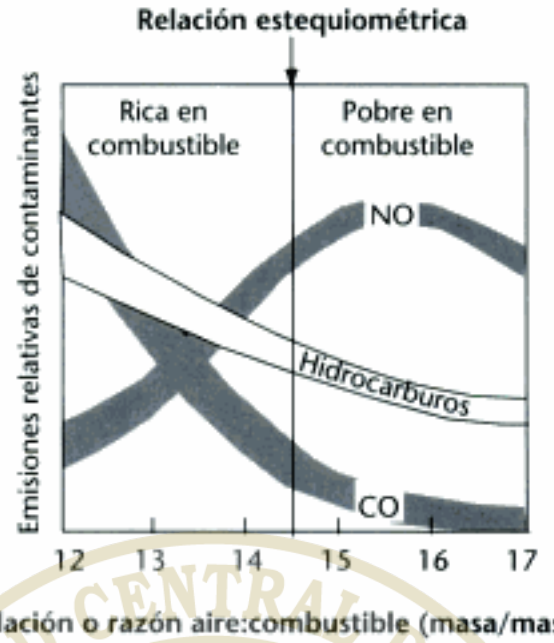


Figura 10.5 Efectos de la relación aire/combustible en emisiones contaminantes de un motor de combustión interna con pistones

Los convertidores catalíticos se usan, en la actualidad, para descomponer los contaminantes en los gases de escape. Actualmente, el convertidor catalítico automotriz más usado es el catalizador de conversión de tres-vías, llamado así porque una sola unidad catalizadora descompone las tres clases principales de contaminantes del escape del automóvil: Hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. La eficiencia de este catalizador depende de la detección precisa de los niveles de oxígeno en el escape combinado con el control computerizado del motor, que alterna varias veces por segundo la mezcla aire/combustible entre ligeramente pobre y ligeramente rica en relación con la proporción estequiométrica. Bajo estas condiciones, se oxidan el monóxido de carbono, el hidrógeno y los hidrocarburos (C_cH_h).

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (10.1.1)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \qquad (10.1.2)$$

$$C_cH_h + (c + \frac{h}{4})O_2 \rightarrow cCO_2 + \frac{h}{2} H_2O \qquad (10.1.3)$$

Los óxidos de nitrógeno se reducen en el catalizador a N_2 por reacción con monóxido de carbono, hidrocarburos o hidrógeno, tal como se muestra en la siguiente reacción en el caso de reducción con CO:

$$CO + NO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + CO_2 \qquad (10.1.4)$$

Copyrighted material

Los catalizadores de los sistemas de escape automotriz están dispersos en un sustrato de elevada área superficial, que normalmente consiste de una cerámica compuesta de alúmina (Al_2O_3), sílice y óxido de magnesio, conocida como "cordierita". El sustrato se forma como una estructura tipo panal, que proporciona la máxima área superficial para el contacto de los gases del escape. El soporte necesita ser mecánicamente fuerte para resistir las tensiones vibracionales del automóvil y tiene que resistir las severas tensiones térmicas, dado que la temperatura puede subir desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 900°C, en un período de aproximadamente dos minutos durante el "apagado", mientras el motor arranca. El material catalizador que sólo constituye aproximadamente el 0.10-0.15% del cuerpo del catalizador consiste de una mezcla de metales preciosos. El platino y el paladio catalizan la oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono y el rodio actúa como catalizador en la reducción de óxidos de nitrógeno; actualmente, el paladio es el metal precioso más común en los convertidores catalíticos de los sistemas de escape.

Dado que el plomo puede "envenenar" a los catalizadores (ocupando los sitios activos), los automóviles equipados con dispositivos catalíticos de control de gases de escape requieren gasolina sin plomo, que se ha convertido en el combustible normal de motor. El azufre en la gasolina, también es perjudicial para el funcionamiento del catalizador y, en este sentido, en 1999 se propuso un cambio en las regulaciones para disminuir de manera considerable los niveles de azufre en el combustible, lo cual por otra parte conllevó una cierta polémica.

El motor de automóvil de combustión interna se ha desarrollado a un nivel muy alto, por lo que se refiere a sus emisiones. Los automóviles híbridos recientemente desarrollados que combinan un motor de combustión interna con un motor/generador eléctrico, permiten al motor de combustión interna funcionar regularmente bajo condiciones óptimas de operación y prometen bajar aún más las emisiones.

Literatura citada

Khair, Magdi K. 2003. "A Review of Diesel Particulate Filter Technologies". *Society of Automotive Engineers Special Publication*, **SP-1791**, 57-65.

Sell, Nancy J., Norman, Jack C., Ciriacks, John A. 1995. "Flue gas desulfurization scheme to recover elemtal sulfur". Industrial Engineering Chemistry Research, 34, 1428-1433.

Srivastava, Ravi K., Jozewicz, Wojciech, Singer, Carl. 2001. "SO_2 Scrubbing Technologies: A Review". *Environmental Progress*, **20**, 219-227.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

4. ¿Por qué podría escogerse el monóxido de carbono como un estándar, con el cual comparar las emisiones de hidrocarburos de origen automotriz en atmósferas donde se forma el neblumo o *smog*? Indique algunos escollos creados por esta decisión.
5. ¿Cuál es el propósito de la alúmina en un catalizador del sistema de escape de automóvil? ¿Qué tipo de material cataliza realmente la destrucción de contaminantes en el catalizador?

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

Capítulo 11

Química ambiental de la biosfera y química toxicológica

11.1 La biosfera y la química ambiental

Como miembros de la biosfera, los seres humanos están especialmente preocupados por los efectos de los contaminantes en los organismos, sobre todo humanos. La biosfera está muy afectada por las otras esferas ambientales. El clima atmosférico determina los tipos de organismos que pueden existir en la biosfera y si no fuera por el relativamente estrecho intervalo de temperatura del aire en contacto con la Tierra, no podrían existir organismos como los actualmente conocidos. La geosfera proporciona los nutrientes esenciales y un lugar donde los organismos pueden vivir. La hidrosfera proporciona el agua esencial, mientras que las actividades humanas en la antroposfera afectan fuertemente a los organismos en la biosfera. En efecto, existen organismos diseñados por el hombre, a través de las técnicas de cultivo y cría convencionales y, más recientemente, por la tecnología de ADN recombinante. A su vez, la biosfera afecta muy fuertemente las otras esferas. El oxígeno, que es una parte esencial de la atmósfera, fue generado por organismos fotosintéticos. Las plantas y los microorganismos han sido responsables de gran parte de los procesos de intemperismo, por los que las rocas en la geosfera se disgregaron, convirtiéndose en suelo para el crecimiento de las plantas. La antroposfera hace uso de los productos de los organismos, como la madera usada en la construcción de edificios. El papel jugado por los microorganismos en el agua se mencionó en el Capítulo 3, "Interfase Hidrosfera/Biosfera".

Este capítulo empieza con una breve discusión de la biosfera en general y de cómo ésta se relaciona con la química ambiental. La mayor parte del capítulo trata de los efectos tóxicos potenciales de sustancias químicas ambientales en los seres humanos y otras formas de vida, lo cual constituye la disciplina de la química toxicológica.

La **biología** es la ciencia de la vida y de los organismos que comprenden la vida. Luego ¿Qué es la vida? Los biólogos definen los organismos vivos

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

como aquellos que comparten (1) constitución por clases particulares de moléculas de la vida, (2) organización jerárquica, (3) capacidad de llevar a cabo procesos metabólicos, (4) facultad de reproducirse, (5) desarrollo y (6) herencia. Estas áreas se discuten con esta sección y en más detalle más adelante en el capítulo.

Los tipos de moléculas que constituyen los organismos vivos son ***proteínas,*** que son polímeros de aminoácidos que contienen nitrógeno, ***hidratos de carbono*** *(o glúcidos o carbohidratos),* que consisten en moléculas pequeñas y polímeros con una fórmula simple aproximada de CH_2O, ***lípidos*** definidos por su propiedad de ser solubles en disolventes orgánicos y ***ácidos nucleicos,*** que son largos polímeros de azúcares, bases que contienen nitrógeno y fosfatos. Dos de estas clases de materiales a veces están enlazados, formando moléculas híbridas. Conjuntamente con el agua y algunos tipos de sales, estas moléculas forman los organismos vivos. Literalmente, miles de tipos de características estructurales y funcionales se deben a los cuatro tipos de moléculas arriba mencionados. Por ejemplo, las proteínas comprenden el tejido muscular y constituyen las moléculas de las enzimas que actúan como catalizadores, permitiendo que ocurran reacciones bioquímicas. Un *glúcido* o *carbohidrato* simple, la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, es el producto orgánico principal generado por la fotosíntesis de la planta y está presente en la corriente sanguínea de los animales. Un gran número de moléculas de glucosa enlazadas constituyen la celulosa polimérica, que es el material estructural de las plantas. Los lípidos constituyen las membranas cruciales que encierran las células vivas. Y los ácidos nucleicos componen el material genético que regula el funcionamiento celular y la reproducción.

11.2 Células: Unidades básicas de la vida

Como unidad fundamental de la biosfera, es apropiado escoger a la **célula** viva. Una sola de estas entidades tan pequeñas, visible sólo bajo un microscopio, puede realizar todas las funciones requeridas para que un organismo procese nutrientes y energía y se reproduzca. Las células pueden ser entidades muy especializadas, como las del hígado humano, el cerebro y las células de los glóbulos rojos. Hay dos clases generales de células. Las **células procariotas** son aquellas que constituyen las bacterias y organismos simples unicelulares que constituyeron la única forma de vida en la Tierra durante aproximadamente los primeros 2 mil millones de años de vida en el planeta. Estas células tienen sólo aproximadamente 1-2 micrómetros de tamaño, sólo tienen apéndices externos limitados y poseen estructura interna poco diferenciada. Las **células eucariotas** componen todos los organismos que no son bacterias, tienen diámetros de unos 10 μm o superiores, a menudo tienen apéndices externos y generalmente muestran estructuras internas bien diferenciadas, con numerosas partes características. Estas células aparecieron

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

por la acción de degradación de organismos que crecieron en la superficie de las rocas, se establecieron bien plantas que crecen en la tierra y se desarrollaron los animales. Son obvios los enormes cambios que fueron posibles por la acción de las cianobacterias unicelulares que llevaron a cabo la fotosíntesis.

11.3 Metabolismo y control en los organismos

Los organismos vivos procesan continuamente materiales y energía, un proceso llamado **metabolismo**. La *fotosíntesis,* que se discutió con anterioridad, es el proceso metabólico que proporciona la base de la cadena alimenticia para la mayoría de los organismos. Los animales degradan los materiales alimenticios complejos a moléculas más pequeñas, a través del proceso de digestión. La **respiración** ocurre a medida que los nutrientes son metabolizados para producir energía:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (glucosa)} + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{energía} \qquad (11.3.1)$$

Los organismos ensamblan las pequeñas moléculas para producir biomoléculas como las proteínas, mediante un proceso de **síntesis**.

Además de ver el metabolismo como un fenómeno dentro de un organismo individual, también puede verse ocurriendo dentro de grupos de organismos que viven en un ecosistema. Por ejemplo, si se considera el metabolismo del nitrógeno dentro de un ecosistema, el nitrógeno elemental de la atmósfera puede fijarse como nitrógeno orgánico por las bacterias que viven simbióticamente en las raíces de las plantas leguminosas, convertido entonces a nitrato cuando la biomasa que contiene nitrógeno se descompone. El nitrato puede ser captado por otras plantas e incorporado en las proteínas. La proteína puede ser ingerida por los animales y el nitrógeno es excretado como urea en la orina, para sufrir una degradación biológica en el suelo y volver a la atmósfera como nitrógeno elemental. El carbono del dióxido de carbono en la atmósfera puede incorporarse en la biomasa mediante la fotosíntesis de las plantas y ser devuelto entonces, finalmente, a la atmósfera como dióxido de carbono a medida que la biomasa sea usada por los animales como una fuente de alimento.

Enzimas en el metabolismo

Los **catalizadores** son materiales que facilitan que una reacción ocurra sin ser consumidos ellos mismos. Los organismos vivos tienen catalizadores que son muy importantes en el metabolismo. Estos catalizadores llamados **enzimas** son proteínas especiales que facilitan que las reacciones bioquímicas tengan lugar. Las enzimas aceleran las reacciones metabólicas, hasta casi mil

Copyrighted material

millones de veces. Además de hacer que las reacciones ocurran mucho más rápidamente, las enzimas son, a menudo, muy específicas en las reacciones que catalizan. La razón para la especificidad de las enzimas, es que tienen estructuras muy específicas que "encajan perfectamente" con las sustancias sobre las que ellas actúan.

La Figura 11.2 ilustra la acción de las enzimas. El primer paso es la formación reversible de un complejo enzima/sustrato, debido a las formas complementarias de la enzima (más específicamente el sitio activo de la enzima) y el sustrato. El segundo paso es la formación de productos acompañada del desprendimiento de la molécula inalterada de la enzima. Esta reacción implica que el sustrato se divida por la acción de la enzima; un proceso enzimático muy común es la hidrólisis, consistente en la adición de agua con un átomo de H que va a uno de los productos y un grupo OH al otro. Existen otros tipos de reacciones catalizadas por enzimas, incluyendo la unión de dos moléculas, las modificaciones de grupos funcionales en las moléculas del sustrato y el reajuste de estructuras moleculares.

Los nombres de las enzimas, que terminan normalmente en "-asa", a menudo reflejan sus funciones y también pueden indicar donde operan. Un ejemplo es la proteinasa gástrica, un nombre que indica la acción de la enzima en el estómago (gástrica) e hidroliza las proteínas (proteinasa). La enzima liberada por el páncreas que hidroliza las grasas se llama *lipasa pancreática*.

Varios factores pueden afectar la acción de la enzima. Un factor importante es la temperatura. Los organismos sin mecanismos reguladores de temperatura tienen enzimas que aumentan su actividad cuando aumenta la temperatura hasta el punto en que el calor daña a la enzima, después de lo cual la actividad decae rápidamente con el aumento de la temperatura. Las enzimas en los mamíferos funcionan óptimamente a la temperatura del cuerpo (37°C para los seres humanos) y se destruyen, aproximadamente, a

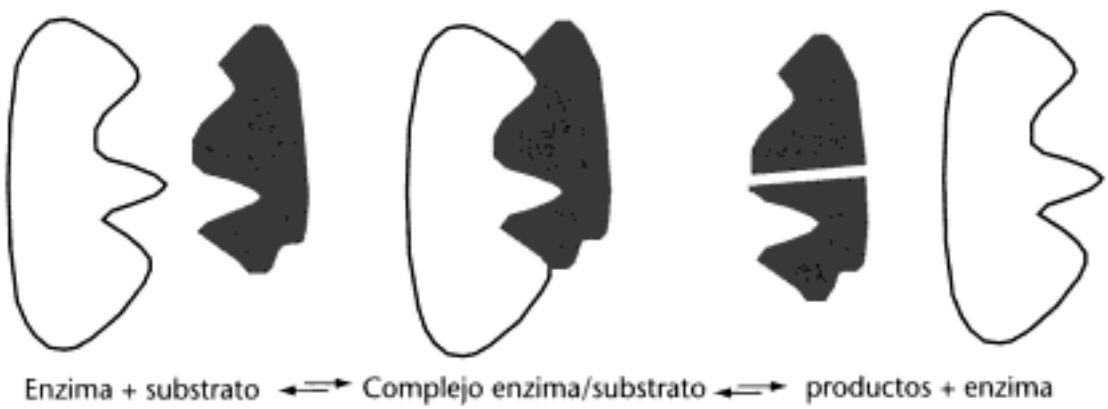


Figura 11.2 Acción de la enzima. La enzima reconoce el sustrato en que actúa debido a las formas complementarias de la enzima y el sustrato. Las flechas dobles indican que los procesos son reversibles

Copyrighted material

60°C. Hay un interés particular en enzimas que funcionan en bacterias que viven en los manantiales calientes y otras áreas termales, en donde el agua está en o cerca de la ebullición. Estas enzimas pueden resultar muy útiles en operaciones de biosíntesis comerciales, dónde la temperatura más alta propicia que las reacciones ocurran más rápidamente. La concentración ácida también afecta las enzimas, como aquellas que funcionan bien en el ambiente ácido del estómago, pero dejan de trabajar cuando se descargan en el ambiente, ligeramente básico, del intestino delgado (de no ser así, tenderían a digerir las paredes intestinales).

Una preocupación significativa con las sustancias potencialmente tóxicas son sus efectos adversos sobre las enzimas. Por ejemplo, los compuestos organofosforados, como el insecticida paratión y el gas militar venenoso sarín o "gas de los nervios", se ligan con la acetilcolinesterasa requerida para el funcionamiento de los nervios, causando que ésta no actúe y deteniendo la apropiada acción de los nervios. Algunas sustancias hacen que se deshagan las estructuras proteínicas de las enzimas, que están intrincadamente enrolladas, un proceso llamado desnaturalización, que detiene la acción de la enzima. Los sitios activos de las enzimas en los que se reconoce a los sustratos, tienen una alta población de grupos -SH. Los metales pesados, como plomo y cadmio, tienen una fuerte afinidad por los grupos -SH y pueden enlazarse a los sitios activos de la enzima destruyendo, por tanto, la función de las mismas.

Las enzimas son de preocupación significativa en la práctica de la química verde. Una relación obvia es aquella entre las enzimas y las sustancias químicas que son tóxicas para ellas. En la práctica de la química verde, debe evitarse el uso de estos compuestos químicos, siempre que sea posible. Otro punto tiene que ver con el uso de procesos biológicos para realizar operaciones químicas que, normalmente, ocurren en condiciones más suaves y ambientalmente benignas que los procesos químicos. Todos los procesos bioquímicos son llevados a cabo por enzimas. Por ejemplo, varias enzimas, empezando con la hexoquinasa, están involucradas en la síntesis multietapa de alcohol etílico a partir del glucósido o carbohidrato glucosa, conocido como fermentación, la primera reacción bioquímica perfectamente estudiada por Pasteur, quien la denominó así. Con la tecnología del ADN recombinante, ahora es posible investir a las bacterias con sistemas enzimáticos de otros organismos diseñados para llevar a cabo los procesos bioquímicos deseados. Las bacterias son mucho más "dóciles" o fáciles de manejar y, normalmente, mucho más eficaces que los organismos de los cuales se toman los genes para los sistemas enzimáticos deseados. Otra variante es usar enzimas aisladas inmovilizadas en un soporte sólido, para llevar a cabo procesos bioquímicos sin la participación directa de un organismo.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

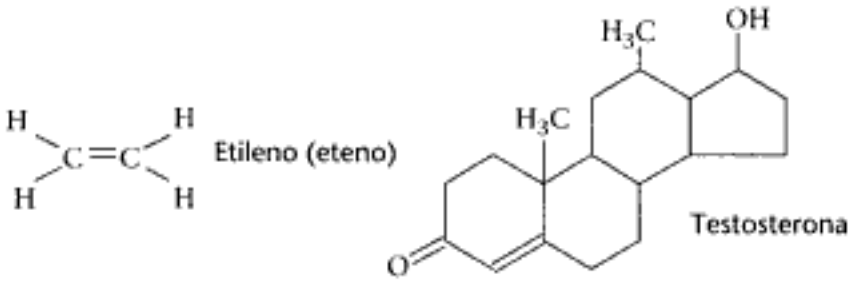


Figura 11.3 Una molécula simple que actúa como hormona de una planta para promover los procesos de maduración (etileno) y una hormona animal común, testosterona, la hormona del sexo masculino

sado por la ingestión de sustancias químicas sintéticas que imitan la acción del estrógeno, la hormona del sexo femenino.

11.4 La reproducción y los rasgos hereditarios

Como se dijo en la sección anterior, una de las actividades fundamentales de los organismos es el metabolismo, mediante el cual los organismos procesan materia y energía. La otra actividad fundamental de todos los organismos es la reproducción. La mayoría de los organismos son capaces de reproducir un gran exceso de individuos de su especie porque, a través del tiempo, los predadores y las condiciones hostiles han requerido grandes números de individuos jóvenes para asegurar la supervivencia de suficientes miembros como para continuar la especie. La reproducción sin restricciones, sobre todo en los seres humanos, al reducir a los predadores y a las condiciones hostiles, constituye una fuerte amenaza de superpoblación y es una preocupación principal relacionada con la reproducción y el medio ambiente. Una segunda preocupación importante es el efecto potencial de sustancias químicas ambientales en la reproducción y el potencial que tales compuestos químicos tienen en causar defectos de nacimiento. Por consiguiente, a las sustancias químicas que pueden afectar a la reproducción se les da una fuerte consideración en la práctica de la química verde.

Los organismos primitivos unicelulares, particularmente las bacterias, experimentan reproducción **asexual**, en la que una célula simple se divide para formar dos células. Los seres humanos y la mayoría de los otros organismos multicelulares experimentan **reproducción sexual**, requiriendo que las células del esperma masculino fertilicen los óvulos de la hembra, para producir células capaces de dividirse y producir los nuevos individuos.

La reproducción está dirigida por **genes** que existen en las moléculas de ácido desoxirribonucleico, ADN. El ADN de un individuo, que en la reproducción sexual tiene contribuciones de ambos padres, determina los rasgos físicos, bioquímicos y conductuales del organismo. El ADN puede alterarse

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

animales que son comidos en la cadena alimenticia (criaturas pequeñas en el agua, que son devoradas por peces pequeños, que a su vez son comidos por peces grandes y éstos devorados por grandes pájaros). Así, los contaminantes acuáticos se concentran en el tejido adiposo en la cima de la cadena alimenticia, un proceso llamado biomagnificación. Un objetivo de la práctica de la química verde es evitar la generación y el uso de sustancias químicas capaces de biomagnificarse en el medio ambiente.

Respuesta de los sistemas vivos al estrés

Los organismos y los ecosistemas en los que existen están sujetos a varias amenazas que pueden producir pérdida de poblaciones e incluso la destrucción total del sistema. Las amenazas naturales incluyen las sequías, inundaciones, incendios, deslizamientos de tierra y erupciones volcánicas. Los seres humanos amenazan a los sistemas vivos con el cultivo, la deforestación, la minería y la contaminación severa. La capacidad de una comunidad de organismos de resistir la alteración y el daño de tales amenazas, llamada a veces **inercia**, depende de varios factores y proporciona lecciones importantes para la supervivencia de la comunidad humana ante las amenazas ambientales. Uno de los factores básicos involucrados en proporcionar la resistencia de una comunidad biológica a los daños es su proporción global de fotosíntesis, es decir, su **productividad**. Otro factor importante es la **diversidad** de especies, de manera que si una especie se destruye o disminuye seriamente, otra pueda tomar su lugar. Es deseable la **constancia** en el número de varios organismos; las amplias variaciones en las poblaciones pueden ser muy destructivas para una comunidad biológica. Finalmente, la **resiliencia** es la capacidad de las poblaciones de recuperarse de las grandes pérdidas.

La capacidad de un sistema biológico de mantener altos niveles de los factores deseables antes listados se determina, normalmente, por otros factores distintos a los propios de los organismos presentes. Esto es claramente cierto para la productividad de especies terrestres, que es función de la humedad disponible, el clima apropiado y la riqueza en nutrientes del suelo. Dado que todos los organismos dependen de la disponibilidad de buenas fuentes de alimento, la diversidad, la constancia y la resiliencia tienden a ser dependientes de las altas productividades.

Relaciones entre organismos

En un ecosistema sano y diverso, existen numerosas relaciones, a menudo complejas, entre los organismos involucrados. Las especies de organismos tienen una fuerte influencia entre ellos. Y los organismos influyen fuertemente en la porción física del sistema en que viven. Un ejemplo de tal influencia es el césped o pasto fijado en el suelo duro que se desarrolla en los biomas de pradera.

Copyrighted material

En la mayoría de los ecosistemas hay una **especie de planta dominante** que proporciona una importante fracción de la biomasa que asegura la cadena alimenticia en el ecosistema. Ésta podría ser una especie de pasto, como el de "tallo azul" ("bluestem", en inglés), que crece en los prados de las Colinas de Pedernal (Flint Hills) de Kansas, en los EEUUA. Los herbívoros se alimentan de las especies dominantes y de otras plantas y, a su vez, son devorados por los carnívoros. Al final del ciclo alimentario, están los organismos que degradan la biomasa y la convierten en nutrientes, que pueden sustentar el crecimiento de otras plantas adicionales. Estos organismos incluyen las lombrices de tierra que viven en el suelo y las bacterias y hongos que degradan el material biológico.

En un ecosistema sano las diferentes especies compiten por el espacio, la luz, los nutrientes y la humedad. Gran parte de la química agrícola está consagrada a tratar de regular la competencia de las malezas con las plantas de cosechas. Se aplican grandes cantidades de herbicidas a los sembradíos cada año para eliminar la competencia de las malezas. En esta lucha interminable, la química verde tiene un papel importante en áreas como la síntesis de herbicidas que tengan máximo impacto en las plagas, pero mínimo en el medio ambiente. En un ecosistema no alterado, se aplica el **principio de exclusión competitiva**, en que existen dos o más competidores potenciales que minimizan la competencia por los nutrientes, el espacio y otros factores requeridos para el crecimiento.

Dentro de los ecosistemas hay un gran número de **relaciones simbióticas** entre organismos que coexisten para su mutua ventaja. El caso clásico de semejante relación, es la del liquen, que consiste en algas y hongos que crecen juntos. Los hongos fijan el sistema a una superficie rocosa y producen sustancias que degradan lentamente la roca y extraen nutrientes de ella. Las algas son fotosintéticas, por lo que producen la biomasa requerida por el sistema que es utilizada en parte por los hongos. Otra importante relación simbiótica es aquella en que las bacterias que fijan nitrógeno crecen en nódulos de las raíces de las plantas leguminosas. Las bacterias reciben nutrientes de las plantas a cambio del nitrógeno fijado químicamente, requerido para la nutrición de la planta.

11.6 El ADN y el genoma humano

El **ácido desoxirribonucleico, ADN**, es una macromolécula que almacena y transmite la información genética que los organismos necesitan para reproducirse y sintetizar proteínas. El ADN está compuesto de unidades repetidas llamadas *nucleótidos*, que consisten cada una en una molécula de un azúcar, 2-desoxi-β-D-ribofuranosa, de un ión fosfato y una de las cuatro bases nitrogenadas, adenina, citosina, guanina y timina (convencionalmente representadas por las letras A, C, G y T, respectivamente). El ADN es uno de

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

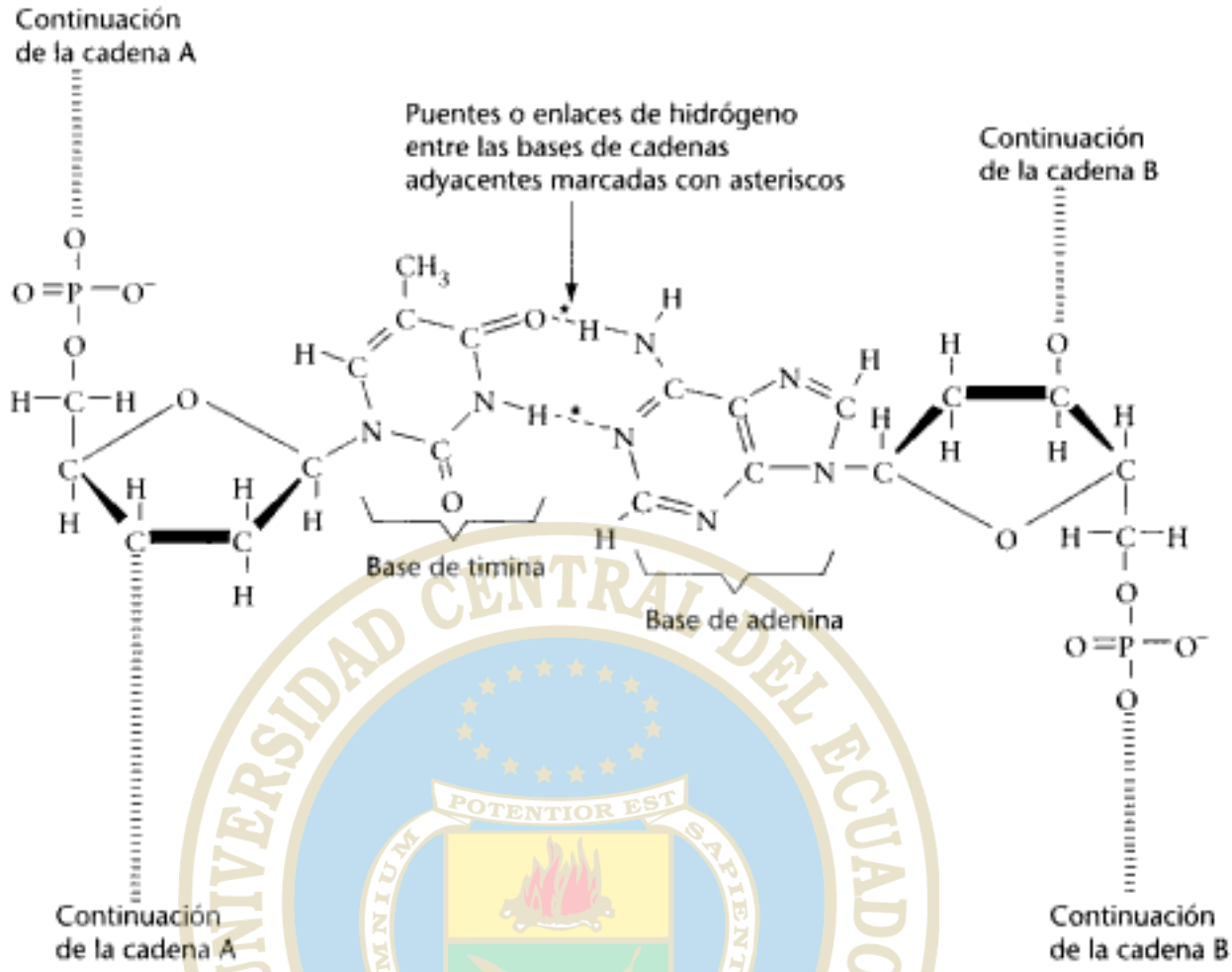


Figura 11.5 Representación de dos nucleótidos en dos cadenas adyacentes de ADN, que muestra el enlace de hidrógeno que une a las bases timina y adenina. Estas dos bases unidas por los enlaces de hidrógeno constituyen un par básico

En los organismos con células eucariotas, el ADN se divide en unidades asociadas con moléculas de proteína llamadas **cromosomas**. El número de éstos varía con el organismo; los seres humanos tienen 23 pares de cromosomas, un total de 46. Las cadenas de ADN en los cromosomas, a su vez, se dividen en secuencias de nucleótidos, cada uno distinguido por la base nitrogenada contenida en él. Estas secuencias de nucleótidos dirigen la síntesis de un tipo específico de proteína o polipéptido. Polipéptido es un término general para designar polímeros de aminoácidos; las proteínas son polipéptidos de cadena relativamente larga. Estos grupos específicos de nucleótidos, cada uno de los cuales tiene una función específica, se llaman **genes**. Cuando se genera una proteína particular, el ADN produce un segmento de ácido nucleico designado como *m*ARN, que sale hacia la célula y ocasiona que la proteína se forme a través de un proceso llamado **transcripción** y **traducción** (se dice que el gen "está expresado" o que "se

Copyrighted material

expresa"). Mientras que el número de cromosomas en un organismo es ahora fácil de determinar, el número de genes es motivo de debate y todavía no se conoce para la mayoría de los organismos. Originalmente, el número estimado de genes en el ADN humano eran más de 100,000, pero la extensa investigación sobre el ADN humano, ahora indica que este número es sólo de 30,000 o incluso menos (para desilusión de los capitalistas que financiaron el estudio del ADN humano con la perspectiva de patentar un gran número de genes humanos).

Las proteínas son las moléculas biológicas que constituyen gran parte de la estructura de las células y realizan la mayoría de las funciones vitales de los organismos vivos. Las proteínas se generan según las orientaciones proporcionadas por el ADN celular. Los pasos en la síntesis de las proteínas son los siguientes:

1. El ADN en un gen, que es específico para una proteína en particular, transfiere información para la síntesis de la proteína al ARN.
2. El ARN se une con un ribosoma celular que es la entidad sintetizadora de proteínas de la célula.
3. Usando orientaciones proporcionadas por el ARN, el ribosoma congrega los aminoácidos en una proteína.
4. La proteína realiza la función para la que está diseñada en el organismo; por ejemplo, puede funcionar como enzima para llevar a cabo procesos metabólicos.

Como unidades que dan las orientaciones para la síntesis de proteínas, los genes son obviamente de suma importancia en los organismos vivos. Ahora pueden transferirse genes entre diferentes tipos de organismos y dirigir la síntesis de la proteína para la que se diseñaron en el organismo receptor. En la actualidad se sabe que varias enfermedades humanas son el resultado de genes defectuosos, así como que hay una tendencia genética a adquirir otros tipos de enfermedades. Por ejemplo, ciertas características genéticas están involucradas en la susceptibilidad al cáncer de mama.

Debido a las conocidas relaciones entre las características de los genes y las enfermedades, a mediado de los años 1980 se tomó la decisión de "mapear" todos los genes en el cuerpo humano. Esta colección de genes se llama **genoma humano** y el proyecto para mapearlo se llama Proyecto del Genoma Humano. El ímpetu original para este proyecto en los EEUUA surgió debido al interés en los daños al ADN humano por la radiación, como la emitida por las armas nucleares. Pero, desde el principio, se reconoció que el proyecto tenía un potencial comercial enorme, sobre todo en la industria farmacéutica, pudiendo ser muy valioso para la salud humana. El proyecto está ahora esencialmente completo, aunque quedan todavía algunos detalles.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

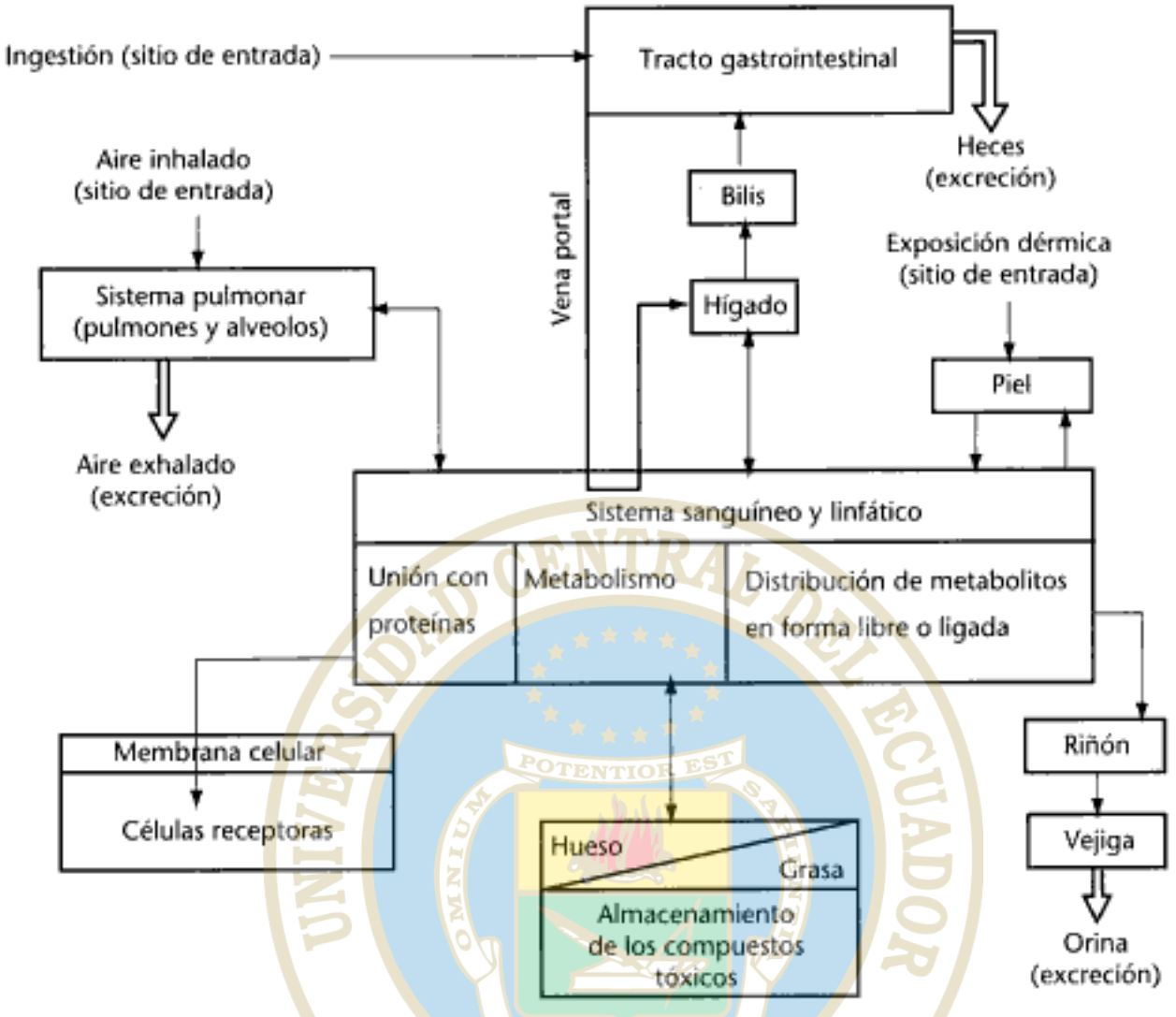


Figura 11.6 Sitios principales de exposición, metabolismo y almacenamiento, vías de distribución y eliminación de las sustancias tóxicas en el cuerpo

de compuestos tóxicos o sólidos muy finos respirables o partículas líquidas. En otras formas, que no sean formas respirables, un sólido entra usualmente en el cuerpo por vía oral. La absorción a través de la piel es la vía más probable de entrada para los líquidos, solutos en solución y semisólidos, como los lodos.

Las barreras defensivas que un compuesto tóxico puede encontrar varían con la vía de exposición. Un ejemplo histórico interesante de la importancia de la vía de exposición a los compuestos tóxicos está dada por el cáncer causado por contacto del alquitrán de carbón con la piel. La permeabilidad de la piel es inversamente proporcional al espesor de la capa conocida como *stratus corneum* de la piel, que varía según el lugar del cuerpo en el siguiente orden: Plantas del pie y palmas de las manos > abdomen, espalda, piernas, brazos > área genital (perineal). Se han encontrado evidencias de la susceptibilidad del área genital a la absorción de sustancias tóxicas debido a la alta incidencia de

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

Efectos no letales

Hasta ahora, se han descrito las toxicidades principalmente en términos del efecto final —la muerte de los organismos—, o de su letalidad. Ésta es obviamente una consecuencia irreversible de la exposición. En muchos y quizás la mayoría de los casos, los efectos **subletales** y **reversibles** son de mayor importancia. El **margen de seguridad** (Figura 11.8), se usa con relación a las drogas para expresar la diferencia entre la dosis que da un efecto terapéutico deseado y la dosis dañina, potencialmente letal. Este término se aplica a otras sustancias, como plaguicidas o pesticidas para los que es deseable que se tenga una gran diferencia entre la dosis que mata una especie objetivo y la que ocasiona daños a una especie deseable.

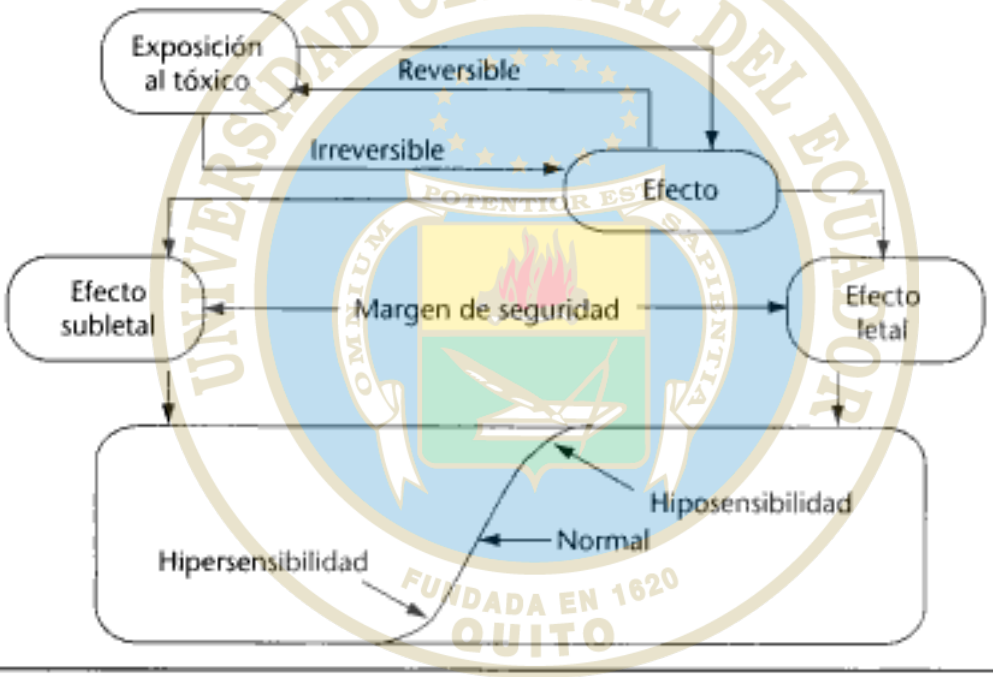


Figura 11.8 Efectos de y respuestas a sustancias tóxicas

11.10 Reversibilidad y sensibilidad

Las dosis subletales de la mayoría de las sustancias tóxicas se eliminan en último término del sistema de un organismo. Si no hay un efecto persistente de la exposición, se dice que ésta es **reversible** mientras que, en casos donde el efecto es permanente, la exposición es **irreversible**. Los efectos irreversibles de la exposición permanecen después de que la sustancia tóxica se elimina del organismo. La Figura 11.8 ilustra estos dos tipos de efectos. Para varios reactivos químicos y diferentes individuos, los efectos tóxicos pueden ir del totalmente reversible al totalmente irreversible.

Copyrighted material

Hipersensibilidad e hiposensibilidad

Algunos individuos son muy sensibles a un veneno particular, mientras que otros son muy resistentes a la misma sustancia. Estos dos tipos de respuestas ilustran la **hipersensibilidad** y la **hiposensibilidad**, respectivamente; los individuos dentro del intervalo de la curva dosis-respuesta son llamados **normales**. Estas variaciones en la respuesta tienden a complicar la toxicología, dado que no hay ninguna dosis específica que garantice dar una respuesta particular, incluso en una población homogénea.

En algunos casos, la hipersensibilidad es una respuesta inducida a la exposición a una sustancia. Después de una o más dosis de un reactivo químico, un individuo puede desarrollar una reacción extrema a éste. Por ejemplo, esto ocurre con la penicilina en casos donde las personas desarrollan una respuesta alérgica severa al antibiótico, de tal manera que la exposición es fatal si no se toman contramedidas.

11.11 Sustancias xenobióticas y endógenas

Las sustancias **xenobióticas** son aquéllas que son extrañas a un sistema vivo, mientras que las que existen naturalmente en un sistema biológico son llamadas **endógenas**. Los niveles de sustancias endógenas normalmente deben caer dentro de un rango de concentración particular para que los procesos metabólicos ocurran normalmente. Niveles inferiores a un intervalo normal pueden producir una respuesta de deficiencia o aún la muerte y pueden ocurrir efectos adversos por encima del intervalo normal. Este tipo de respuesta se ilustra en la Figura 11.9.

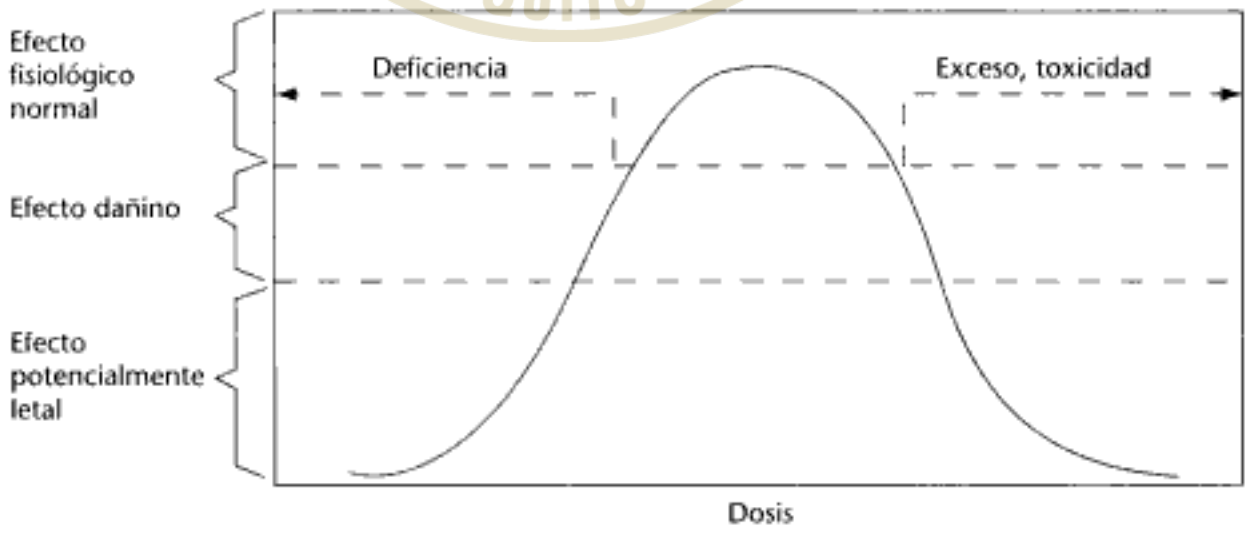


Figura 11.9 Efecto biológico de una sustancia endógena en un organismo que muestra el nivel óptimo, deficiencia y exceso

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

Reacciones de Fase I

Las especies xenobióticas lipofílicas en el cuerpo tienden a experimentar reacciones de **Fase I** que las hacen más solubles en agua y reactivas por la unión de grupos funcionales polares, como -OH (Figura 11.11). La mayoría de los procesos de Fase I son reacciones catalizadas por el sistema de enzimas del citocromo P-450, conocidas como "reacciones microsomáticas de oxidasas de función mixta". Este sistema enzimático está asociado con el **retículo endoplasmático** de la célula y existe más abundantemente en el hígado de los vertebrados (Ioannides, 1996).



Figura 11.11 Ilustración de las reacciones de Fase I

Reacciones de Fase II

Una **reacción de** Fase II ocurre cuando una especie endógena se une por acción enzimática a un grupo funcional polar que, a menudo aunque no siempre, es el resultado de una reacción de Fase I con una especie xenobiótica. Las reacciones de Fase II, se llaman **reacciones de conjugación**, ya que las enzimas fijan **agentes de conjugación** a compuestos xenobióticos, a sus productos de reacción de Fase I y a los compuestos no xenobióticos (Figura 11.12). El **producto de conjugación** de dicha reacción es, normalmente, menos tóxico que el compuesto xenobiótico original, menos soluble en lípidos, más soluble en agua y se elimina más rápidamente del cuerpo. Los agentes principales de conjugación y las enzimas que catalizan sus reacciones de Fase II son el glucurónido (enzima UDP glucuroniltransferasa), el glutatión (enzima de glutationtransferasa), el sulfato (enzima sulfotransferasa) y el acetilo (acetilación por enzimas acetiltransferasas). Los productos de conjugación más abundantes son los glucurónidos. En la Figura 11.13 se ilustra un conjugado glucurónido donde -X-R representa una especie xenobiótica conjugada al glucurónido y R es un fragmento orgánico. Por ejem-

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org

cias, como organofosfatos y carbamatos, causa **coma**, término usado para describir un nivel disminuido de consciencia.

Entre las respuestas más crónicas a la exposición a los compuestos tóxicos destacan mutaciones, cáncer, defectos en el nacimiento y efectos en el sistema inmunológico. Otros efectos observables, algunos de los cuales pueden ocurrir poco después de la exposición, incluyen enfermedades gastrointestinales, enfermedades cardiovasculares, enfermedades hepáticas, mal funcionamiento renal, síntomas neurológicos (de los sistemas nerviosos central y periférico) y anormalidades de la piel (erupciones, dermatitis).

Con frecuencia, los efectos importantes de la exposición a compuestos tóxicos son de naturaleza subclínica y muy difíciles de detectar. Los más comunes de estos efectos son algunos tipos de daños al sistema inmunológico, anormalidades de los cromosomas, modificación de las funciones de las enzimas del hígado y disminución de la velocidad de conducción de los impulsos nerviosos.

11.14 Teratogénesis, mutagénesis, carcinogénesis y efectos en los sistemas inmunológico y reproductor

Teratogénesis

Los **teratógenos** causan defectos de nacimiento, los cuales, normalmente, surgen del daño a las células embrionarias o fetales. Sin embargo, las mutaciones en las células germinales (células del óvulo o del esperma) pueden causar defectos de nacimiento como el síndrome de Down. Los mecanismos bioquímicos por los que actúan los teratógenos son variados. Éstos incluyen la inhibición de enzimas por xenobióticos; la privación del feto de sustratos primarios, como las vitaminas; la interferencia con el suministro de energía o la alteración de la permeabilidad de la membrana placentaria.

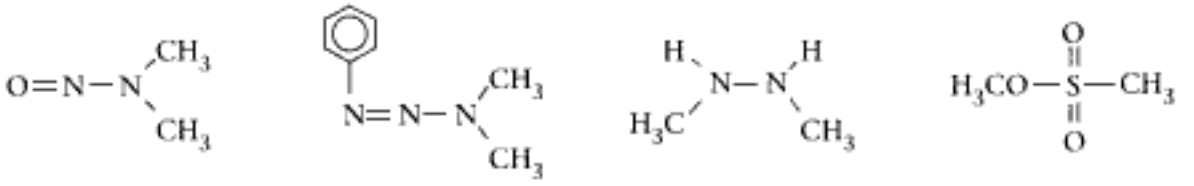
Mutagénesis

Los **mutágenos** alteran el ADN para producir rasgos hereditarios. Aunque la mutación es un proceso natural que ocurre incluso en ausencia de sustancias xenobióticas, la mayoría de las mutaciones son dañinas. Los mecanismos de mutagenicidad son similares a los de carcinogenicidad y los mutágenos causan también a menudo defectos del nacimiento. Por consiguiente, las sustancias con riesgos mutagénicos son de gran preocupación toxicológica.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

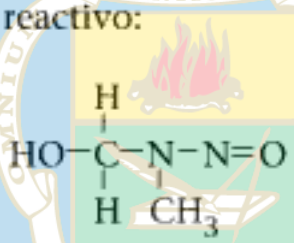
Varias sustancias mutagénicas actúan como agentes alquilantes, siendo los más importantes los que se muestran en la Figura 11.17.



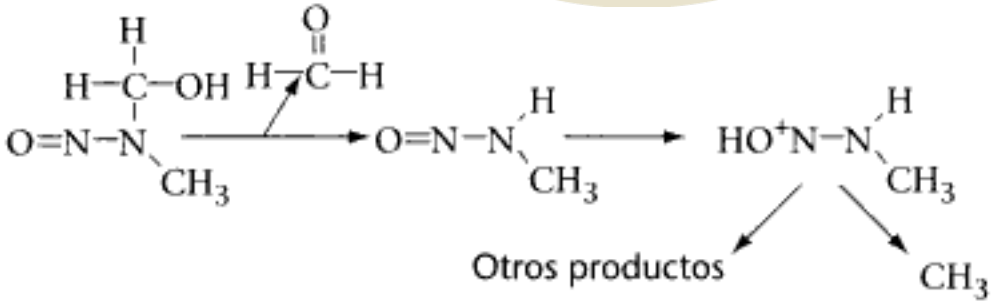
Dimetilnitrosamina | 3,3-Dimetilfeniltriazina | 1,2-Dimetilhidrazina | Sulfato de metilmetano

Figura 11.17 Ejemplos de agentes alquilantes simples capaces de causar mutaciones

La alquilación ocurre por vía de la generación de especies electrofílicas cargadas positivamente, que se unen al nitrógeno rico en electrones o a los átomos de oxígeno en las bases nitrogenadas en el ADN. La generación de dichas especies, normalmente, ocurre por vía de procesos bioquímicos y químicos. Por ejemplo, la dimetilnitrosamina (cuya estructura está en la Figura 11.17) se activa por oxidación a través del ADNPH celular para producir el siguiente intermediario muy reactivo:



Este producto experimenta varias transiciones no enzimáticas, perdiendo formaldehído y generando el carbocatión metilo, $^{+}CH_3$, que puede metilar las bases nitrogenadas en el ADN



(11.14.1)

Uno de los mutágenos más notables es el tris(2,3-dibromopropil)fosfato, comúnmente llamado "tris", que se usó como un retardador de flama en ropa de dormir para niños. Se encontró que el tris era mutagénico en ensayos con animales y sus metabolitos fueron hallados en niños que usaban la ropa de dormir tratada. Esto sugirió que el tris es absorbido a través de la piel, con lo que su uso fue prohibido.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Carcinogénesis

El cáncer es una condición caracterizada por la repetición incontrolada y crecimiento de células del propio cuerpo (somáticas). Los **agentes carcinogénicos** pueden clasificarse de acuerdo con los siguientes grupos:

- Agentes químicos, como las nitrosaminas y los hidrocarburos aromáticos policíclicos
- Agentes biológicos, como los hepa-ADN-virus o retrovirus
- Radiación ionizante, como los Rayos X
- Factores genéticos, como el cruzamiento selectivo.

Claramente, en algunos casos, el cáncer es el resultado de la acción de productos químicos sintéticos y naturales. El papel de los productos químicos xenobióticos que causan el cáncer se llama **carcinogénesis química**. Se considera a menudo como la faceta individual más importante de la toxicología y es claramente la que recibe la mayor publicidad.

La carcinogénesis química tiene una historia larga. Como fue tratado antes en este capítulo, en 1775, Sir Percival Pott, Cirujano General que servía al Rey Jorge III de Inglaterra, observó que los deshollinadores de chimeneas en Londres tenían una incidencia muy alta de cáncer del escroto, que relacionó con la exposición al hollín y al alquitrán procedente de la quema del carbón bituminoso. Alrededor de 1900, un cirujano alemán, Ludwig Rehn, reportó incidencias elevadas de cáncer de la vejiga en obreros del tinte, expuestos a productos químicos extraídos del alquitrán de carbón; se encontró que la 2-naftilamina



era, en gran medida, la responsable. Otros ejemplos históricos de carcinogénesis incluyen las observaciones de cáncer por exposición oral al jugo del tabaco (1915), al pintar las esferas luminiscentes de relojes con pinturas con radio (1929), al humo de tabaco (1939) y al asbesto (1960).

Bioquímica de la carcinogénesis

Las grandes cantidades de dinero y tiempo invertidas en años recientes han dado como resultado una mucha mejor comprensión de las bases bioquímicas de la carcinogénesis química. Los procesos globales para la inducción del cáncer pueden ser bastante complejos e involucrar numerosas etapas. Sin embargo, generalmente se reconoce que hay dos etapas principales en la carcinogénesis: Una **etapa de iniciación**, seguida por una **etapa de promoción**. Estas etapas se subdividen más aún, como se muestra por el esquema de la carcinogénesis en la Figura 11.18.

Copyrighted material

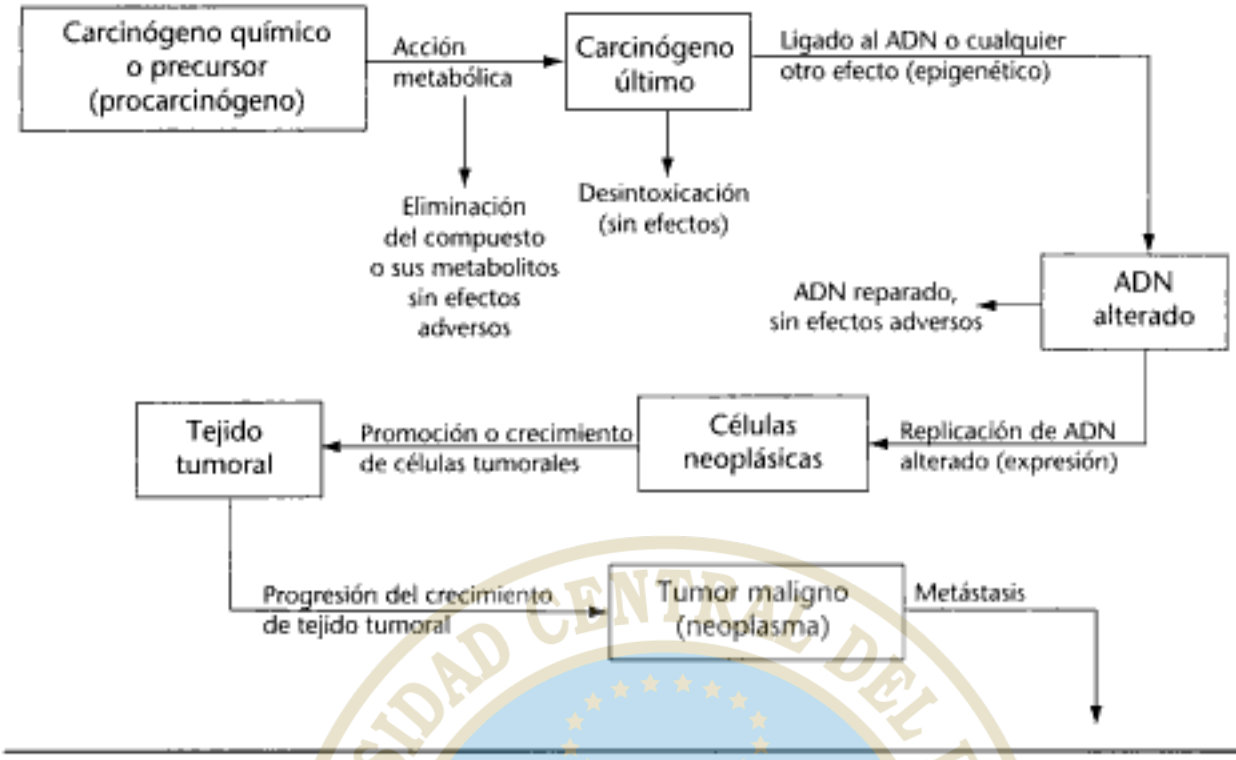


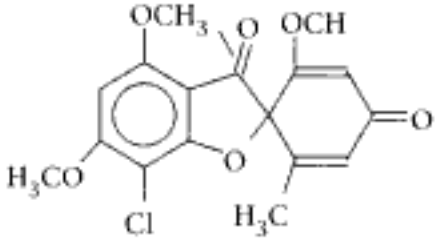
Figura 11.18 Perfil del proceso por el que un carcinógeno o procarcinógeno puede causar cáncer

La **iniciación** de la carcinogénesis puede ocurrir por la reacción con el ADN de una **especie reactiva al ADN** (Hemminki, 1994) o por la acción de un **carcinógeno epigenético** que no reacciona con el ADN y es carcinógeno por algún otro mecanismo. La mayoría de las especies que reaccionan con el ADN son **carcinógenos genotóxicos** porque también son mutágenos. Estas sustancias reaccionan irreversiblemente con el ADN. Las sustancias causantes de cáncer que requieren activación metabólica se llaman **procarcinógenos**. La especie metabólica que es realmente responsable de la carcinogénesis se llama **carcinógeno último** (***ultimate carcinogen***, en inglés). Algunas especies que son metabolitos intermediarios entre los procarcinógenos y los carcinógenos primarios se llaman **carcinógenos próximos** (***proximate carcinogens***, en inglés). Los carcinógenos que no requieren activación bioquímica se clasifican como carcinógenos **primarios** o **de acción directa** (***primary*** o ***direct-acting carcinogens***, en inglés). Se muestran, en la Figura 11.19, algunos procarcinógenos y carcinógenos primarios.

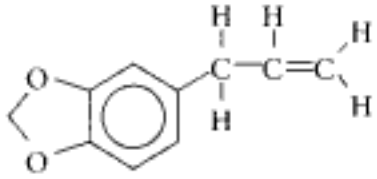
La mayoría de las sustancias clasificadas como carcinógenos epigenéticos son **promotores** que actúan después de la iniciación. Las manifestaciones de la promoción incluyen el incremento del número de células tumorales y la reducción temporal en el desarrollo de los tumores (período de latencia acortado). Los promotores no inician el cáncer, no son electrofílicos y no se combinan con el ADN. El ejemplo clásico de un promotor es una sustancia conocida químicamente como acetato de decanoilforbol o acetato de forbol miristato, que se extrae del aceite de crotón (*C. tiglium*).

Copyrighted material

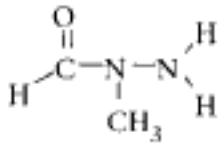
Carcinógenos que requieren de bioactivación (cuya presencia es natural)



Griseofulvina (producida *Penicillium griseofulvum*)



Aceite de safrol (de sasafrás, árbol del género sassafrás)



N-metil-N-formilhidrazina (del hongo comestible conocido como colmenilla o morilla, *Morchella vulgaris*)

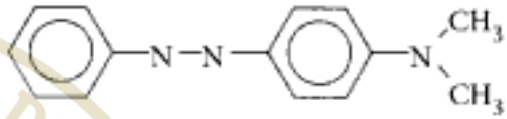
Carcinógenos sintéticos que requieren de bioactivación



Benzo[a]pireno

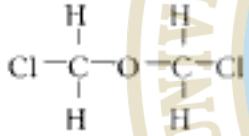


Cloruro de vinilo

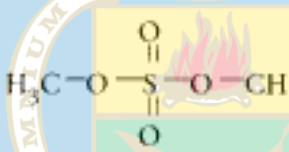


4-Dimetilaminoazobenceno

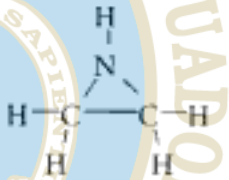
Carcinógenos primarios que no requieren bioactivación



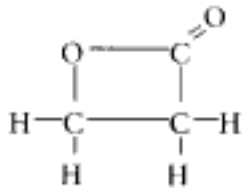
Bis (clorometil) éter



Dimetilsulfato



Etilenimina

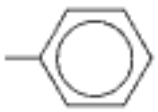


β-Propioacetona

Figura 11.19 Ejemplos de los tipos principales de carcinógenos naturales y sintéticos, algunos de los cuales requieren bioactivación y otros que actúan directamente

Agentes alquilantes en la carcinogénesis

Los carcinógenos químicos, normalmente, tienen la capacidad de formar enlaces covalentes con las macromoléculas de la vida, especialmente el ADN (Pitot y Dragan, 1996). Entre las especies que se enlazan al ADN en la carcinogénesis se destacan los agentes alquilantes que unen grupos alquilo —metilo (CH_3) o etilo (C_2H_5)— al ADN. Un tipo similar de compuestos, los agentes aromatizantes, actúan para unir fragmentos aromáticos, como el grupo fenilo,



Grupo fenilo

al ADN. Como se muestra por los ejemplos de la Figura 11.20, los grupos alquilo y arilo se unen a los átomos de N y O en las bases nitrogenadas que componen el ADN. Esta alteración en el ADN puede activar la iniciación de la secuencia de eventos que resultan en el crecimiento y la replicación de

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

células neoplásicas (cancerosas). Las especies reactivas que donan grupos alquílicos en la alquilación, normalmente, se forman por activación metabólica mediante la acción de enzimas. Este proceso ya ha sido comentado anteriormente en esta sección, en la conversión de la dimetilnitrosamina a un intermediario metabólico metilante, en la discusión sobre la mutagénesis.

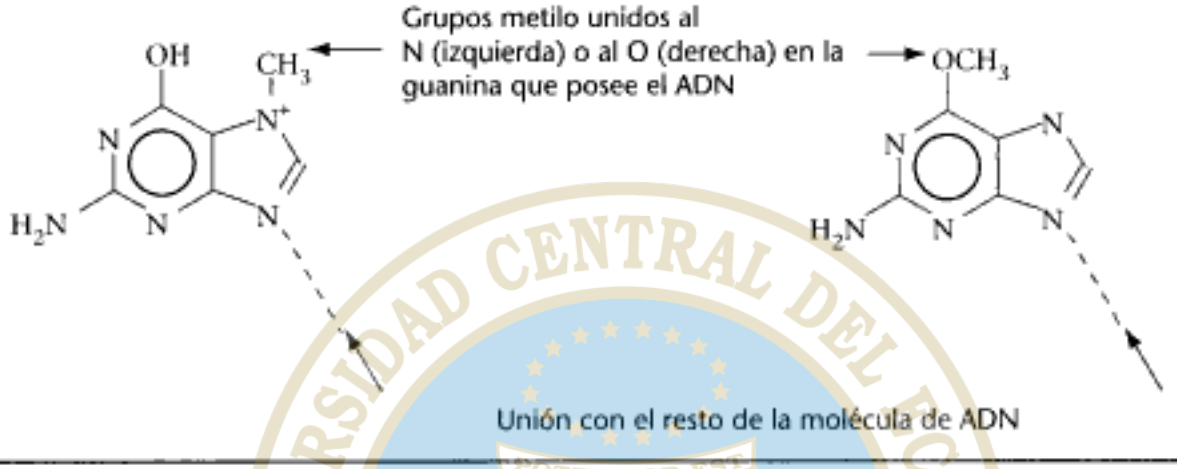


Figura 11.20 Formas alquiladas (metiladas) de la base nitrogenada guanina

Ensayos para los carcinógenos

Sólo unos pocos productos químicos han sido establecidos definitivamente como carcinógenos humanos. Un ejemplo bien documentado es el cloruro de vinilo, CH_2=CHCl, del cual se sabe que ha causado una forma rara de cáncer de hígado (angiosarcoma), en individuos que limpiaban autoclaves en la industria de fabricación del cloruro de polivinilo, conocido como PVC, por sus siglas en inglés. En algunos casos, se sabe que los productos químicos son carcinógenos a través de estudios epidemiológicos de seres humanos expuestos. Se usan animales para las pruebas de carcinogenicidad y los resultados pueden extrapolarse —aunque con mucha incertidumbre— a los seres humanos.

La mutagenicidad, usada para inferir la carcinogenicidad, es la base de la prueba del investigador **Bruce Ames** en que se hacen observaciones de la reversión de la bacteria mutante de *Salmonella*, que requiere histidina, a una forma que puede sintetizar su propia histidina (Ames, 1984). La prueba hace uso de enzimas en tejidos de hígado homogeneizado, para convertir procarcinógenos potenciales en carcinógenos últimos. Se inoculan las bacterias de *Salmonella* que requieren histidina en un medio que no contiene histidina y aquéllas que muten hacia una forma que pueda sintetizar la histidina establecen colonias visibles que se ensayan para indicar mutagenicidad.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

11.15 Perfiles toxicológicos

Una fuente muy útil de información sobre la química toxicológica de varios tipos de sustancias tóxicas, se publica por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos de América, a través de la Agencia del

Tabla 11.2: Materiales listados por la Agencia del Servicio de Salud Pública para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos de América (*U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)

Aceites combustibles	Creosota de madera, alquitrán de carbón	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)
Aceite mineral usado de la caja de cambios o velocidades del motor	Cresoles: o-Cresol, p-Cresol, m-Cresol	Isoforón
Acetato de vinilo	4,4'-DDT,4,4'-DDE,4,4'-DDD	Manganeso
Acetona	Diazinón	Mercurio
Acrilonitrilo	1,2-Dibromo-3-Cloropropano	4,4'-Metilenbis-(2-Cloroanilina) (MBOCA)
Acroleína	1,2-Dibromoetano	Metilparatión
Aldrín/Dieldrin	1,4-Diclorobenceno	Metoxicloro
Aluminio	3,3'-Diclorobencidina	Mirex y clordecona
Amoníaco	1,1-Dicloroetano	Naftaleno
Arsénico	1,2-Dicloroetano	Níquel
Asbesto	1,1-Dicloroeteno	Nitrobenzeno
Bario	1,2-Dicloroeteno	2-Nitrofenol/ 4-Nitrofenol
Benceno	1,3-Dicloropropeno	N-Nitrosodi-N- Propilamina
Bencidina	Dietil Ftalato	N-Nitrosodifenilamina
Berilio	Di (2-Etilhexil) Ftalato	Pentaclorofenol
Bifenilos polibromados	Di-N-Butilftalato	Plata
Bifenilos policlorados	1,3-Dinitrobenceno/ Dinitrocresoles	Plomo
Bis(2-Cloroetil) éter	Dinitrofenoles	Plutonio
Boro	2,4-Dinitrotolueno	Radón
Bromometano	2,6-Dinitrotolueno	RDX
1,3-Butadieno	1,2-Difenilhidrazina	Selenio
2-Butanona	Disulfotón	Solvente "Stoddard"
Cadmio	Disulfuro de carbono	Talio
Carbón de brea	Endosulfán	1,1,2,2-Tetracloroetano
Cianuro	Endrín	Tetracloroetileno
Clordano	Epóxido de heptacloro	Tetracloruro de carbono
Clorobenceno	Estaño	Tetracloruro de titanio
Clorodibenzofuranos	Éter metil ter-butílico, EMTB	Tetril
Cloroetano	Etilbenceno	Tolueno
Cloroformo	Etilenglicol y propilenglicol	Torio
Clorometano	Fenol	Toxafeno
Cromo	Fluidos hidráulicos	1,1,1-Tricloroetano
Clorpirifós	Fluoruros, fluoruro de hidrógeno y flúor	1,1,2-Tricloroetano
Cloruro de vinilo	Fósforo blanco	Tricloroetileno
Cloruro de metileno	Gasolina de automotores	2,4,6-Triclorofenol
Cobalto	Heptacloro	1,3,5-Trinitrobenceno
Cobre	Hexaclorobenceno	2,4,6-Trinitrotolueno
Combustibles de aviación (Jp4 y Jp7)	Hexaclorobutadieno	Uranio
Combustibles para motores Otto	α, β, γ, δ Hexacloro-ciclohexano	Vanadio
Compuestos volátiles del carbón de brea	2-Hexanona	Xilenos
		Zinc

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Servicio de Salud Pública para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (*U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, en inglés) y se conoce como el documento de los Perfiles Toxicológicos ATSDR por las siglas en inglés de esta agencia.

Estos detallados documentos están disponibles en discos compactos o *CD-ROM*, en inglés (Anónimo, 2003). Las sustancias cubiertas se presentan en la Tabla 11.2.

11.16 Elementos tóxicos y formas elementales

El **ozono**, O_3, a nivel troposférico, tiene varios efectos tóxicos. A nivel de 1 ppm en volumen en el aire, el ozono causa irritación y dolor de cabeza severo e irrita los ojos, el sistema respiratorio superior y los pulmones. La inhalación de ozono puede causar a veces edema pulmonar fatal (acumulación anormal de fluido en el tejido pulmonar). El ozono genera radicales libres en el tejido que pueden causar la peroxidación de lípidos, la oxidación de grupos sulfhidrilos (-SH) y otros procesos de oxidación destructivos.

El **fósforo blanco** elemental puede entrar en el cuerpo por inhalación, por contacto con la piel u oralmente. Es un veneno sistémico, que se transporta a través del cuerpo a sitios alejados de su lugar de entrada. El fósforo blanco causa anemia, trastornos del sistema gastrointestinal, imparte un carácter quebradizo a los huesos y daño a los ojos. La exposición también causa "mandíbula frágil" (*phossy jaw*, en inglés), una condición en la que el hueso de la mandíbula se deteriora y llega a fracturarse.

El más tóxico de los halógenos elementales es el **flúor** (F_2), un gas amarillo pálido, muy reactivo que es un fuerte oxidante. Es un elemento tóxico irritante y ataca la piel, el tejido ocular y las membranas mucosas de la nariz y el tracto respiratorio. El gas **cloro** (Cl_2) reacciona en el agua para producir una solución fuertemente oxidante. Esta reacción es responsable de algunos daños causados en el tejido húmedo que reviste al tracto respiratorio cuando el tejido es expuesto al cloro. El tracto respiratorio se irrita rápidamente por la exposición a 10-20 ppm de gas cloro en el aire, causando malestar agudo que advierte de la presencia del compuesto tóxico. La exposición incluso breve a 1000 ppm de Cl_2 puede ser fatal. El **bromo** (Br_2), un líquido rojo oscuro volátil, que es tóxico cuando se inhala o ingiere, es fuertemente irritante del tejido mucoso del tracto respiratorio y de los ojos y puede causar edema pulmonar. Aunque es irritante a los pulmones, el **yodo** sólido elemental (I_2) tiene una presión de vapor muy baja, lo que limita su exposición.

Copyrighted material

Los metales pesados

Los **metales pesados** son tóxicos en sus formas químicamente combinadas y algunos, notablemente el mercurio, son tóxicos en forma elemental. Las propiedades tóxicas de algunos de los metales y metaloides pesados más peligrosos se discuten aquí.

Aunque no es verdaderamente un metal pesado, el **berilio** (masa atómica 9.01) es uno de los elementos tóxicos más peligrosos. Su efecto tóxico más serio es la beriliosis, una condición que se manifiesta por fibrosis pulmonar y neumonitis, que puede desarrollarse después de un período de latencia de 5-20 años. El berilio es un agente hipersensibilizante y la exposición a este metal causa granulomas de la piel y piel ulcerada. El berilio se usó en el programa de armas nucleares en los Estados Unidos de América y se cree que de 500 a 1000 casos de envenenamiento con berilio han ocurrido u ocurrirán a los trabajadores en el futuro, como resultado de su exposición. En julio de 1999, el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América reconoció estos casos de envenenamiento con berilio y anunció las propuestas legales para compensar a las víctimas en un programa que se espera cueste hasta 15 millones de dólares por año en su etapa pico.

El **cadmio** afecta adversamente varias enzimas importantes; también puede causar la osteomalacia (dolorosa enfermedad de los huesos) y daños a los riñones. La inhalación de polvos y humos de óxido de cadmio, produce la neumonitis del cadmio caracterizada por edema y necrosis del epitelio pulmonar (la muerte del tejido que recubre los pulmones).

El **plomo**, extensamente distribuido como plomo metálico, compuestos inorgánicos y compuestos organometálicos, tiene varios efectos tóxicos, como la inhibición de la síntesis de hemoglobina. También afecta adversamente a los sistemas nerviosos central y periférico y a los riñones. Sus efectos toxicológicos se han estudiado ampliamente.

El **arsénico** es un metaloide que forma varios compuestos tóxicos. El óxido tóxico, As_2O_3, es absorbido a través de los pulmones e intestinos. Bioquímicamente, el arsénico actúa coagulando las proteínas, forma complejos con las coenzimas e inhibe la producción de trifosfato de adenosina (TFA o *ATP*, en inglés), un intermediario bioquímico importante en procesos metabólicos primarios que involucran la utilización de energía.

El arsénico es el agente tóxico de una de las grandes catástrofes ambientales del último siglo. Se describió en la primera parte de este libro e involucra su ingestión a través del agua de pozos en Bangladesh. Empezando en los años setenta, se instalaron varios millones de pozos en Bangladesh para proporcionar agua libre de patógenos. En 1992 se demostró que existía un problema con la contaminación por arsénico de muchos de aquellos pozos y, desde esa fecha, decenas de miles de personas han ido desarrollando síntomas de envenenamiento con arsénico por beber el agua de los pozos.

El vapor de **mercurio** elemental puede entrar en el cuerpo a través de la inhalación y ser llevado por el torrente sanguíneo al cerebro, donde penetra

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

ácido fluorhídrico, ambos se refieren aquí como HF. Ambos son irritantes extremos en cualquier parte del cuerpo donde estén en contacto, causando úlceras en las áreas afectadas del tracto respiratorio superior. Las lesiones causadas por el contacto con HF sanan difícilmente y tienden a desarrollar gangrena.

El ión fluoruro, F^-, es tóxico en las sales de fluoruro solubles como el NaF, causando **fluorosis**, un estado caracterizado por anormalidades óseas y dientes manchados y flojos. El ganado es especialmente susceptible al envenenamiento de fluoruro cuando se deposita por el viento en tierras de pastoreo; los animales severamente afectados se vuelven lisiados e incluso mueren. La contaminación industrial ha sido una fuente común de niveles tóxicos de fluoruro. Sin embargo, aproximadamente 1 ppm de fluoruro usado en algunas fuentes de agua potable previene las caries.

El **cloruro de hidrógeno** gaseoso y su solución acuosa, llamada ácido clorhídrico, ambos denotados como HCl, es mucho menos tóxico que el HF. El ácido clorhídrico es un fluido fisiológico natural, presente como una solución diluida en el estómago de los seres humanos y de otros animales. Sin embargo, la inhalación del vapor de HCl puede causar espasmos de la laringe, así como edema pulmonar e incluso la muerte a niveles altos. La gran afinidad del vapor de cloruro de hidrógeno por el agua tiende a deshidratar los tejidos de los ojos y del tracto respiratorio.

La **sílice** (SiO_2, cuarzo) existe en una variedad de tipos de rocas como arena, arenisca y tierra de diatomeas. La silicosis, una enfermedad pulmonar que es resultado de la exposición humana al polvo de sílice de los materiales de construcción, lavado con arena a presión y otras fuentes, ha sido una enfermedad profesional común, que causa incapacidad laboral.

Asbesto es el nombre dado a un grupo de minerales fibrosos de silicato de fórmula química aproximada, $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. El asbesto se ha usado ampliamente en materiales estructurales, recubrimientos de frenos, aislamiento y fabricación de cañerías. La inhalación de asbesto puede causar la asbestosis (un estado de neumonía), mesotelioma (tumor del tejido mesotelial que recubre la cavidad del pecho adyacente a los pulmones) y carcinoma broncogénico (cáncer que se origina en los conductos del aire en los pulmones), de manera que los usos del asbesto se han disminuido severamente y se han emprendido extensos programas para eliminar este material de las construcciones.

La **fosfina** (PH_3), un gas incoloro que experimenta autoignición a 100°C, es un peligro potencial en los procesos industriales y en el laboratorio. Los síntomas de envenenamiento con el gas potencialmente fatal de fosfina incluyen la irritación del tracto pulmonar, la depresión del sistema nervioso central, fatiga, vómitos y respiración difícil, dolorosa.

El **decaóxido de tetrafósforo**, P_4O_{10}, se produce como un polvo plumoso blanco de la combustión del fósforo elemental y reacciona con el agua del aire para formar el ácido ortofosfórico con apariencia de jarabe, H_3PO_4. Debido a la formación de ácido por esta reacción y a su acción deshidra-

Copyrighted material

tante, el P_4O_{10} es un corrosivo irritante a la piel, los ojos y las membranas mucosas.

Un gas incoloro con olor desagradable a huevo podrido, el **sulfuro de hidrógeno**, es muy tóxico. En algunos casos, la inhalación de H_2S mata más rápidamente que incluso el cianuro de hidrógeno; la muerte rápida sucede de la exposición al aire que contiene más de, aproximadamente, 1000 ppm de H_2S, debido a la asfixia por parálisis del sistema respiratorio. Dosis más bajas causan síntomas que incluyen dolor de cabeza, vértigo y excitación debido al daño del sistema nervioso central. La debilidad general es uno de los numerosos efectos del envenenamiento crónico con H_2S.

El **dióxido de azufre**, SO_2, se disuelve en el agua para producir el ácido sulfuroso, H_2SO_3; el ión bisulfito, HSO_3^- y el ión sulfito, SO_3^{2-}. Debido a su solubilidad en agua, el dióxido de azufre es eliminado en gran medida en el tracto respiratorio superior. Es un irritante a los ojos, la piel, las membranas mucosas y al tracto respiratorio.

El número uno en la producción química sintética, el **ácido sulfúrico** (H_2SO_4), es un veneno severamente corrosivo y un agente deshidratante. En forma líquida concentrada; penetra fácilmente la piel y alcanza el tejido subcutáneo, causando necrosis del tejido con efectos que se parecen a los de quemaduras térmicas severas. Los humos y vapores del ácido sulfúrico irritan los ojos y el tejido del tracto respiratorio y la exposición industrial ha causado incluso la erosión de los dientes en obreros.

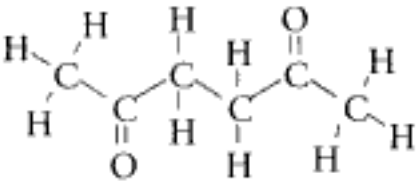
11.18 Compuestos organometálicos tóxicos

Los compuestos organometálicos son aquéllos en que los metales están enlazados a átomos de carbono en grupos hidrocarburo o, en el caso de los carbonilos, a moléculas de CO. Ampliamente usados para varias aplicaciones, los compuestos organometálicos tienen una variedad de efectos tóxicos. Se comportan a menudo en el cuerpo de manera totalmente diferente a las formas inorgánicas de los metales que contienen, debido principalmente al hecho de que, comparados con las formas inorgánicas, los compuestos organometálicos tienen una naturaleza orgánica, mayor solubilidad en lípidos y mayor capacidad para penetrar las membranas celulares.

Quizás el compuesto organometálico tóxico más notable es el **tetraetilo de plomo**, $Pb(C_2H_5)_4$, un líquido incoloro, aceitoso, que se usó ampliamente como aditivo de la gasolina para aumentar el índice de octano. El tetraetilo de plomo tiene una fuerte afinidad por los lípidos y puede entrar en el cuerpo por las tres rutas comunes: Inhalación, ingestión y absorción a través de la piel. Actuando de forma diferente a los compuestos inorgánicos en el cuerpo, afecta el sistema nervioso central con síntomas como fatiga, debilidad, desasosiego, ataxia, psicosis y convulsiones.

Copyrighted material

Este producto de oxidación de Fase I, puede detectarse en la orina de individuos expuestos y se usa como un monitor biológico de exposición al n-hexano.



2,5-hexanodiona

Hidrocarburos alquenos y alquinos

El etileno (eteno), un gas ampliamente usado, incoloro y con olor algo dulce, actúa como asfixiante simple, anestésico para los animales y es fitotóxico (tóxico para las plantas). Las propiedades toxicológicas del propileno o propeno ($H_2C{=}CHCH_3$) son muy similares a las del etileno. El gas incoloro, inodoro 1,3-butadieno ($H_2C{=}CHCH{=}CH_2$), es un irritante para los ojos y las membranas mucosas del sistema respiratorio; a niveles más altos puede causar inconsciencia y muerte. El acetileno (H-C≡C-H), es un gas incoloro con olor a ajo que actúa como asfixiante y como narcótico y causa dolor de cabeza, vértigo y perturbaciones gástricas.

Benceno e hidrocarburos aromáticos

El benceno inhalado es absorbido rápidamente por la sangre, de la que es tomado fuertemente por los tejidos grasos. Para el compuesto no metabolizado, el proceso es reversible y el benceno se excreta a través de los pulmones. Como se muestra en la Figura 11.21, el benceno se convierte a fenol en el hígado, por medio de una reacción de oxidación de Fase I (ver la Sección 11.12). El intermediario epóxido de benceno, reactivo y de corta vida, que se sabe participa en esta reacción es, probablemente, responsable de gran parte de la toxicidad del benceno que incluye el daño a la médula ósea. Además del fenol, se producen otros derivados oxigenados del benceno cuando éste se metaboliza, como el ácido trans, trans-mucónico, producido por la ruptura del anillo bencénico.

El benceno es un irritante para la piel y exposiciones progresivamente más altas pueden causar enrojecimiento de la piel (eritema), sensación de quemaduras, acumulación de fluidos (edema) y ampollas. La inhalación, durante una hora, de aire que contiene, aproximadamente, 7 g/m^3 de benceno causa envenenamiento agudo, debido a un efecto narcótico sobre el

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

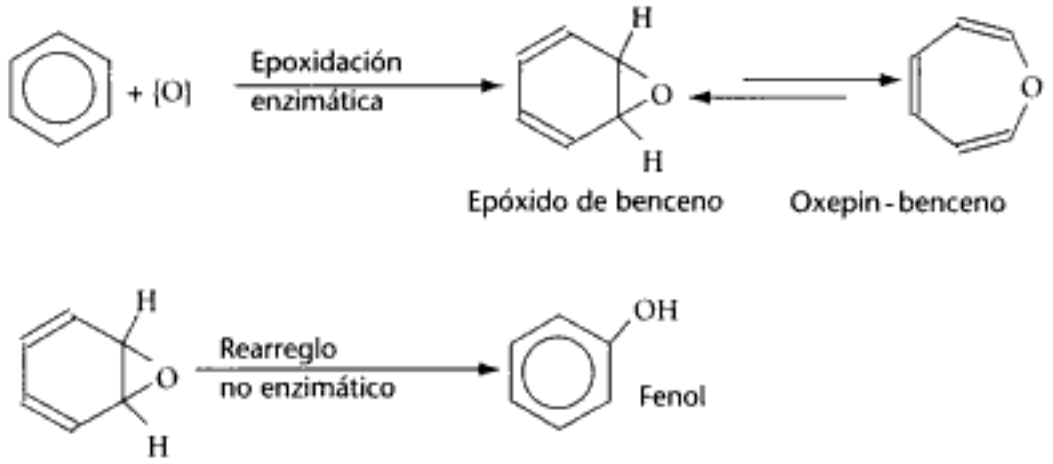


Figura 11.21 La conversión de benceno a fenol en el cuerpo

sistema nervioso central que se manifiesta progresivamente por la excitación, depresión, fallos en el sistema respiratorio y la muerte. La inhalación de aire que contenga más de, aproximadamente, 60 g/m^3 de benceno, puede ser fatal en unos minutos.

Las exposiciones a largo plazo a bajos niveles de benceno causan síntomas no específicos, que incluyen fatiga, dolor de cabeza y pérdida del apetito. El envenenamiento crónico con benceno produce anomalías en la sangre, que incluyen la reducción del número de glóbulos blancos, aumento anormal en los linfocitos en la sangre (corpúsculos incoloros introducidos a la sangre por las glándulas linfáticas), anemia, disminución en el número de plaquetas de sangre requeridos para coagular (trombocitopenia) y daño en la médula ósea. Se piensa que pueden resultar preleucemia, leucemia, o cáncer.

El tolueno, un líquido incoloro que hierve a 101.4°C, es clasificado como ligeramente tóxico por inhalación o ingestión; tiene una toxicidad baja por exposición dérmica. Debido a que posee una cadena lateral alifática -CH_3 que puede oxidarse enzimáticamente a productos que se excretan prontamente del cuerpo (ver el esquema de la reacción metabólica en la Figura 11.22), el tolueno es mucho menos tóxico que el benceno.

Copyrighted material

Normalmente se encuentra como **formalina**, una solución acuosa de formaldehído al 37-50% que contiene algo de metanol. La exposición al formaldehído inhalado por vía del tracto respiratorio, es debida usualmente al vapor de formaldehído molecular, mientras que la exposición por otras vías se debe usualmente a la formalina. La exposición continua prolongada al formaldehído puede causar hipersensibilidad. El formaldehído es un severo irritante de los recubrimientos de las membranas mucosas, tanto del tracto respiratorio como del tracto alimentario y reacciona fuertemente con los grupos funcionales en las moléculas. Se ha demostrado que el formaldehído es un carcinógeno pulmonar en los animales experimentales. La toxicidad del formaldehído se debe, en gran medida, a su producto de oxidación metabólica, el ácido fórmico (ver más adelante). El acetaldehído, un líquido incoloro, actúa como un irritante y sistémicamente como un narcótico para el sistema nervioso central. Las cetonas, como la acetona, son relativamente menos tóxicas que los aldehídos. La acetona, de olor agradable, puede actuar como narcótico; causa dermatitis al disolver grasas de la piel.

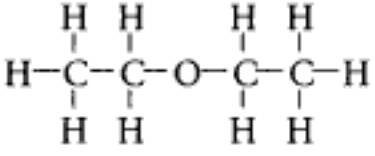
El ácido fórmico



Ácido fórmico

es un ácido relativamente fuerte, corrosivo al tejido. En Europa, se venden formulaciones descalcificantes que contienen alrededor de 75% de ácido fórmico para remover incrustaciones minerales y los niños que han ingerido estas soluciones han sufrido lesiones corrosivas en los tejidos de la boca y del esófago. Aunque el ácido acético, CH_3CO_2H, presente en el vinagre, formando una solución al 4-6%, es un ingrediente de muchas comidas, el ácido acético puro (ácido acético glacial) es extremamente corrosivo al tejido con el que hace contacto.

Los **éteres** comunes, como el éter dietílico



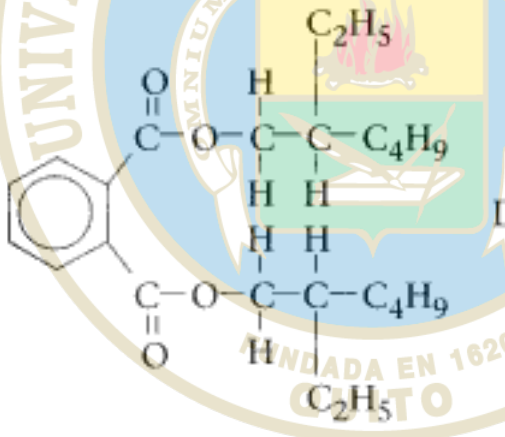
Éter dietílico

tienen toxicidades relativamente bajas debido a la baja reactividad del grupo funcional C-O-C que tiene enlaces carbono-oxígeno muy fuertes. La exposición al éter dietílico volátil, normalmente, es por inhalación y aproximada-

Copyrighted material

mente el 80% de este compuesto que entra en el cuerpo se elimina sin metabolizar, como vapor a través de los pulmones. El éter dietílico deprime el sistema nervioso central y es un depresivo usado ampliamente como anestésico para la cirugía. Las dosis bajas de éter dietílico causan somnolencia, intoxicación y estupor, mientras que exposiciones más altas causan inconsciencia e incluso la muerte.

El **di-(2-etilhexil)ftalato** (DEHP), puede sostenerse que es el éster que más preocupa, con relación a los efectos potenciales en la salud. Esto es debido al uso de este éster a niveles de alrededor el 30% como plastificante para impartir flexibilidad al cloruro de polivinilo (PVC). Como consecuencia del uso extendido de los plásticos de PVC que contienen DEHP, éste se ha vuelto un contaminante ubicuo que se encuentra en el agua, los sedimentos, los alimentos y las muestras biológicas. La preocupación mayor se debe a su uso en aplicaciones médicas, particularmente las bolsas usadas para contener soluciones intravenosas administradas a los pacientes. Como resultado del uso médico, el DEHP entra en la sangre de los hemofílicos, los pacientes de diálisis del riñón y los bebés prematuros y de alto riesgo. Aunque los efectos tóxicos agudos del DEHP son bajos, tal exposición directa y extendida es preocupante.



Di-(2-etilhexil) ftalato

Compuestos orgánicos nitrogenados

Los compuestos orgánicos nitrogenados constituyen un grupo grande de compuestos con diversas toxicidades. En la Figura 11.25 se dan ejemplos de algunos de los tipos de compuestos orgánicos nitrogenados que se discuten en esta Sección. Las **aminas** inferiores, como las metilaminas, son rápida y fácilmente captadas por el cuerpo por todas las vías comunes de exposición. Son básicas y reaccionan con el agua en el tejido

$$R_3N + H_2O \rightarrow R_3NH^+ + OH^- \qquad (11.19.1)$$

elevando el pH del tejido a niveles dañinos y actuando como venenos corrosivos (sobre todo para los tejidos sensibles del ojo), causando la necrosis del

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

una condición llamada **metahemoglobinemia**, caracterizada por cianosis y un color castaño-negro de la sangre, en la que la hemoglobina ya no puede transportar oxígeno en el cuerpo. Esta condición no se revierte por terapia con oxígeno.

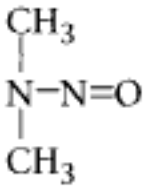
Tanto la **1-naftilamina** (α-naftilamina) como la **2-naftilamina** (β-naftilamina), se sabe que producen cáncer de vejiga en seres humanos. La **bencidina**, 4,4'-diaminobifenilo, además de cancerígena, es muy tóxica y tiene efectos sistémicos que incluyen la hemólisis de la sangre, la depresión de la médula ósea y daños en el riñón y en el hígado. Puede entrar en el cuerpo oralmente, por inhalación en los pulmones y por sorción de la piel.

Los **nitrilos** contienen el grupo funcional -C≡N. El líquido incoloro **acetonitrilo**, CH_3CN, se usa ampliamente en la industria química. Con una tasa de toxicidad de 3-4, el acetonitrilo es considerado relativamente seguro, aunque ha causado muertes humanas, quizás por la liberación metabólica de cianuro.

El **acrilonitrilo**, un líquido incoloro con olor a semilla de melocotón (cianuro), es muy reactivo porque contiene el grupo nitrilo y el grupo C=C. Ingerido, absorbido a través de la piel o inhalado como vapor, el acrilonitrilo se metaboliza para liberar el mortal HCN, al que se parece toxicológicamente.

El más simple de los **nitrocompuestos**, el **nitrometano**, H_3CNO_2, es un líquido aceitoso que causa anorexia, diarrea, náusea, vómitos y daña los riñones y el hígado. El **nitrobenceno**, un líquido amarillo pálido, aceitoso, con olor de almendras amargas o pulimento de zapatos, puede entrar en el cuerpo por todas las rutas. Tiene una acción tóxica muy parecida a la de la anilina, convirtiendo la hemoglobina a metahemoglobina que no puede transportar oxígeno a los tejidos del cuerpo. El envenenamiento con nitrobenceno se manifiesta por cianosis.

Los compuestos **N-nitrosos (nitrosaminas)**, contienen el grupo funcional N-N=O y se han encontrado en una variedad de materiales a los que pueden estar expuestos los seres humanos, incluso la cerveza, el whisky y los aceites industriales. El cáncer puede ser el resultado de la exposición a una sola dosis grande o a la exposición crónica a dosis relativamente pequeñas de algunas nitrosaminas. La dimetilnitrosamina se usó alguna vez en forma amplia como disolvente industrial, causando daños en el hígado e ictericia en los trabajadores expuestos. Estudios comenzados en los años cincuenta mostraron que la dimetilnitrosamina es un compuesto carcinogénico.



Dimetilnitrosamina
(N-nitrosodimetilamina)

Copyrighted material

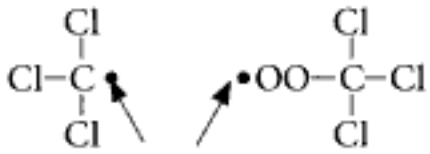
Isocianatos e isocianato de metilo

Los compuestos con la fórmula general R-N=C=O (R es un grupo hidrocarburo) son los **isocianatos**, productos químicos industriales ampliamente usados, célebres por la alta reactividad química y metabólica de su grupo funcional característico. El **isocianato de metilo**, H_3C-N=C=O, fue el agente tóxico implicado en el envenenamiento industrial catastrófico en Bhopal, India, el 2 de diciembre de 1984, el peor accidente industrial ocurrido en la historia. En este incidente fueron liberadas varias toneladas de isocianato de metilo, matando a 2000 personas y afectando aproximadamente a 100,000. Los pulmones fueron los órganos afectados; los supervivientes sufrieron falta de aliento y debilidad a largo plazo por el daño en los pulmones, así como otros numerosos efectos tóxicos, incluyendo náuseas y dolor corporal.

Compuestos orgánicos halogenados

Las toxicidades de los haluros de alquilo, como el tetracloruro de carbono, CCl_4, varían en gran medida con el compuesto. La mayoría de estos compuestos causa depresión del sistema nervioso central, si bien considerados individualmente, exhiben efectos tóxicos específicos.

Durante los muchos años de uso como producto de consumo, el tetracloruro de carbono ha acumulado un lúgubre registro de efectos tóxicos que llevaron a la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos de América (*U.S. FDA*, por sus siglas en inglés, *Food and Drug Administration*) a prohibir su uso doméstico en 1970. Es un veneno sistémico que afecta al sistema nervioso cuando es inhalado y al tracto gastrointestinal, el hígado y los riñones cuando se ingiere. El mecanismo bioquímico de la toxicidad del tetracloruro de carbono involucra especies radicales reactivas como:

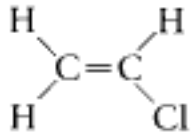


Electrones no apareados

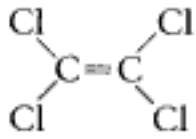
que reaccionan con biomoléculas, como las proteínas y el ADN. La más dañina de tales reacciones, que ocurre en el hígado, es la **peroxidación de lípidos**, que consiste en el ataque de radicales libres a moléculas insaturadas de lípidos, seguido por la oxidación de éstos a través de un mecanismo con radicales libres.

Copyrighted material

Los más importantes de los **organohaluros vinílicos** u **olefínicos** son los compuestos clorados más ligeros, como el cloruro de vinilo y tetracloroetileno:



Cloruro de vinilo



Tetracloroetileno

Debido a su uso extendido y a su disposición en el medio ambiente, los numerosos efectos tóxicos agudos y crónicos de los haluros de vinilo son de preocupación considerable.

El sistema nervioso central, el sistema respiratorio, el hígado, la sangre y los sistemas linfáticos quedan afectados por la exposición al cloruro de vinilo. La exposición a este compuesto se ha generalizado, por su uso en la fabricación del cloruro de polivinilo. Más notablemente, el cloruro de vinilo es carcinogénico, como se discutió en la Sección 11.14. El tetracloroetileno daña el hígado, los riñones y el sistema nervioso central. Es sospechoso como carcinógeno humano.

Los individuos expuestos al irritante monoclorobenceno por inhalación o contacto de la piel, sufren síntomas de toxicidad en el sistema respiratorio, el hígado, la piel y los ojos. La ingestión de este compuesto causa efectos similares a los de la tóxica anilina, que incluyen la falta de coordinación, palidez, cianosis y eventual colapso.

Debido al uso extendido que tuvieron en equipos eléctricos, como fluidos hidráulicos y en muchas otras aplicaciones, los bifenilos policlorados, BPC (*PCB*, en inglés, ver el Capítulo 4, Sección 4.12 y las estructuras en la Figura 4.16), son contaminantes ambientales extendidos, sumamente persistentes. Los BPC tienen una tendencia fuerte a experimentar bioacumulación en el tejido adiposo.

Compuestos orgánicos de azufre

No todos los compuestos orgánicos de azufre son particularmente tóxicos. Sus riesgos son bajos, gracias a sus fuertes olores, ofensivos, que advierten de su presencia.

La inhalación de concentraciones muy bajas de **alquiltioles** como el metanotiol, H_3CSH, puede causar náuseas y dolores de cabeza; niveles más altos pueden causar aumento en la velocidad del pulso, manos y pies fríos y cianosis. En casos extremos, ocurren la inconsciencia, el coma y la muerte. Como el H_2S, los alquiltioles son precursores de los compuestos que dañan la citocromo oxidasa.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

El **ácido metilsulfúrico**, es un líquido aceitoso, soluble en agua, y un fuerte irritante de la piel, los ojos y el tejido mucoso. El **sulfato de dimetilo o dimetilsulfato** es incoloro e inodoro, muy tóxico y un carcinógeno primario que no requiere bioactivación para causar el cáncer. La piel o las membranas mucosas expuestas al sulfato de dimetilo, desarrollan conjuntivitis e inflamación del tejido nasal y de las membranas mucosas del tracto respiratorio, que siguen a un periodo latente inicial durante el cual se observan pocos síntomas. El daño al hígado y a los riñones, el edema pulmonar, la opacidad de la córnea y la muerte al cabo de 3-4 días, pueden ser el resultado de exposiciones mayores.



Ácido metilsulfúrico Dimetilsulfato

Compuestos organofosforados

Los compuestos organofosforados tienen varios grados de toxicidad. Algunos de estos compuestos, como los "gases de los nervios" producidos como venenos industriales, son mortales en cantidades diminutas. Los compuestos organofosforados más importantes toxicológicamente son los organofosfatos, de los cuales se muestran ejemplos en la Figura 11.26.

Los ésteres de organofosfatos se han usado ampliamente como insecticidas. Los ésteres de fosfatos que contienen el grupo P=S (tiono), como en el paratión y el malatión que se muestran en la Figura 11.26, exhiben mayores proporciones de toxicidad insecto:mamífero que sus análogos sin azufre. Ambientalmente, los insecticidas organofosforados son superiores a muchos de los insecticidas organoclorados, ya que se biodegradan fácilmente y no se bioacumulan.

El primer insecticida organofosforado exitoso comercialmente, fue el **paratión**, autorizado para el uso por primera vez en 1944. Este insecticida tiene una tasa de toxicidad de 6 (supertóxico). Desde que empezó su uso, varios cientos de personas han muerto por el paratión. Se sabe que sólo una dosis de 120 mg de paratión, es suficiente como para matar a un ser humano adulto y una dosis de 2 mg es fatal para un niño. La mayoría de los envenenamientos accidentales han ocurrido por su absorción a través de la piel. El metilparatión (un compuesto similar al paratión, pero con grupos metilo en lugar de grupos etilo), se considera como sumamente tóxico y, en agosto de 1999, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (USEPA) propuso limitar severamente su uso.

Copyrighted material

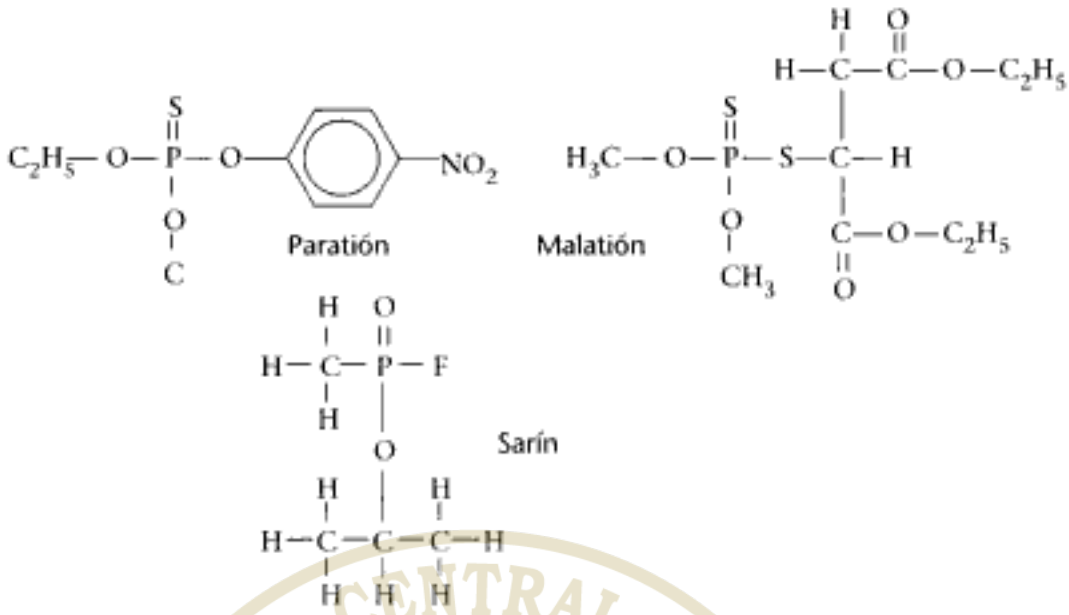


Figura 11.26 Algunos organofosfatos

El **malatión** es el más conocido de los insecticidas de fosforoditioato, el cual tiene dos átomos de azufre unidos al fosfato. Tiene una proporción de toxicidad insecto:mamífero relativamente alta, debido a sus dos uniones carboxiéster que son hidrolizables por las enzimas carboxilasas (que poseen los mamíferos, pero no los insectos) a productos relativamente no tóxicos. Por ejemplo, aunque el malatión es un insecticida muy efectivo, su DL_{50} para las ratas adultas masculinas es, aproximadamente, 100 veces la del paratión.

Inhibidores poderosos de la enzima acetilcolinesterasa, como son los "gases de los nervios" organofosforados, usados como armas químicas, se incluyen el **sarín** (Figura 11.26) y el VX. El sarín, un veneno sistémico para el sistema nervioso central que se absorbe rápidamente como un líquido a través de la piel, puede ser letal en dosis tan bajas como alrededor de 0.01 mg/kg; una sola gota puede matar a un ser humano.

Literatura citada

Ames, Bruce N. 1984. "The Detection of Environmental Mutagens and Potential Carcinogens". *Cancer*, **53**, 1034-1040.

Ames, Bruce N. y Gold Lois S. 1990. Carcinogenesis: *Too many rodent carcinogens*. Proc. Natl. Acad. SCI. USA. **24**, 7772-7776.

Ames, Bruce N. Profet, Margie, Gold, Lois S. 1990. G. Nature's chemicals and synthetic chemicals: *Comparative Toxicology*. Proc. Natl. Acad. SCI. USA. **87**, 7782-7786.

Anónimo. 2003. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *ATSDR's Toxicological Profiles on CD-ROM*, Version 5.1, CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Copyrighted material

Gonzalez, Frank J. 1998. "The study of xenobiotic-metabolizing enzymes and their role in toxicity *in vivo* using targeted gene disruption". *Toxicology Letters*, **102**, 161-166.

Hemminki, K., Ed. 1994. *DNA Adducts: Identification and Biological Significance*. Oxford University Press, Nueva York, EEUUA.

Ioannides, Costas, Ed. 1996. *Cytochromes P450: Metabolic and Toxicological Aspects*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Manahan, Stanley E. 2001. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. 3a ed., CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Millburn, P. 1995. "The fate of xenobiotics in mammals: Biochemical processes". *Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology*, **8**, 1-86.

Pitot, Henry C., III, Dragan, Yvonne P. 1996. "Chemical Carcinogenesis". En *Casarett and Doull's Toxicology*. Curtis D. Klaassen, Mary O. Amdur, John Doull, Eds. Cap. 8, pp. 201-268. McGraw-Hill, 5a ed., Nueva York, EEUUA.

Snyder, Robert, Ed. 1996. *Biological Reactive Intermediates V: Basic Mechanistic Research in Toxicology and Human Risk Assessment*. Plenum Press, Nueva York, EEUUA.

Zacharewski, Tim. 1997. "*In Vitro* Bioassays for Assessing Estrogenic Substances". *Environmental Science and Technology*, **31**, 613-623.

Referencias complementarias

Baselt, Randall C. 2002. *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man*. 6a ed., Biomedical Publications, Foster City, CA, EEUUA.

Benigni, Romualdo, Ed. 2003. *Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) Models of Mutagens and Carcinogens*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Bingham, Eula, Cohrssen, Barbara, Powell, Charles H. 2001. *Patty's Toxicology*. 5a ed., Wiley, Nueva York, EEUUA.

Brandenberger, Hans, Maes, Robert A. Eds. 1997. *Analytical Toxicology: For Clinical, Forensic, and Pharmaceutical Chemists*. W. de Gruyter, Berlin, Alemania.

Carey, John, Ed. 1998. *Ecotoxicological Risk Assessment of the Chlorinated Organic Chemicals*. SETAC Press, Pensacola, FL, EEUUA.

Clayson, David Barringer. 2001. *Toxicological Carcinogenesis*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Dart, Richard C. 2003. *Medical Toxicology*. 3a ed., Lippincott, Williams & Wilkins, Philadelphia, EEUUA.

Ellenhorn, Matthew J., Ellenhorn, Sylvia Syma. 1997. *Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*. 2a ed., Williams & Wilkins, Baltimore, EEUUA.

Fenton, John. 2002. *Toxicology: A Case-Oriented Approach*. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Pohanish, Richard P., Sittig, Marshall. 2002. *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. Knovel Corporation, Norwich, NY, EEUUA.

Greenberg, Michael I., Hamilton, Richard J., Phillips, Scott D. Eds. 1997. *Occupational, Industrial, and Environmental Toxicology*. Mosby, St. Louis, EEUUA.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Hall, Stephen K., Chakraborty, Joanna, Ruch, Randall J. Eds. 1997. *Chemical Exposure and Toxic Responses*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Hoffman, David J., Rattner, Barnett A., Burton, G. Allen Jr., Cairns, John Jr. 2002. *Handbook of Ecotoxicology*. 2a ed., Lewis Publishers/CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Hodgson, Ernest. 2004. *A Textbook of Modern Toxicology*. 3a ed., John Wiley, Nueva York, EEUUA.

Hodgson, Ernest, Goldstein, Joyce A. 2001. "Metabolism of Toxicants: Phase I Reactions and Pharmacogenetics". En *Introduction to Biochemical Toxicology*. Ernest Hodgson, Robert C. Smart, Eds., Cap. 5, pp. 67-113. Wiley-Interscience, 3a ed., Nueva York, NY, EEUUA.

Ioannides, Costas. 2002. *Enzyme Systems That Metabolise Drugs and Other Xenobiotics*. Wiley, Nueva York, EEUUA.

Keith, Lawrence H. 1997. *Environmental Endocrine Disruptors: A Handbook of Property Data*. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

Kent, Chris. 1998. *Basics of Toxicology*. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

Klaassen, Curtis D., Ed. 2001. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. 6a ed., McGraw-Hill Medical, Nueva York, EEUUA.

Landis, Wayne G., Yu, Ming-Ho. 1999. *Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals upon Ecological Systems*. 2a ed., CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Leonard, Barry, Ed. 2002. *Report on Carcinogens: Carcinogen Profiles*. 10a ed., Collingdale, PA, EEUUA.

Lippmann, Morton, Ed. 1999. *Environmental Toxicants: Human Exposures and their Health Effects*. 2a ed., John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

Nichol, John. 1989. *Bites and Stings. The World of Venomous Animals*. Facts on File, Nueva York, EEUUA.

Ostler, Neal K., Byrne, Thomas E., Malachowski, Michael J. 1996. *Health Effects of Hazardous Materials*. Neal K. Ostler, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Ostrander, Gary K., Ed. 1996. *Techniques in Aquatic Toxicology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Parvez, S. H., Ed. 2001. *Molecular Responses to Xenobiotics*. Elsevier, Amsterdam, Países Bajos (Holanda).

Richardson, Mervyn. 1996. *Environmental Xenobiotics*. Taylor and Francis, Londres, Gran Bretaña.

Rosenstock, Linda. 2004. *Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine*. Saunders Health Sciences Division, Philadelphia, EEUUA.

Shaw, Ian C., Chadwick, John. 1998. *Principles of Environmental Toxicology*. Taylor and Francis, Londres, Gran Bretaña.

Vallejo-Rosero, María-del-Carmen. 1997. *Toxicología ambiental: Fuentes, cinética y efectos de los contaminantes*. Santa Fe de Bogotá, Fondo Nacional Universitario, Bogotá, Colombia.

Wexler, Philip, Ed. 1998. *Encyclopedia of Toxicology*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Copyrighted material

Capítulo 12

Química ambiental de la antroposfera: ecología industrial

12.1 Introducción e historia

La industria química ha recorrido un largo camino en el, aproximadamente, medio siglo desde que W. Haynes indicó en *American Chemical Industry—A History* (1954), que: "Cualquier subproducto de una operación química para el que no hay ningún uso aprovechable es un residuo. La manera más conveniente, menos costosa de disponer de dicho residuo —hacia arriba, por la chimenea o hacia abajo, al río—, es la mejor". Afortunadamente, esta bárbara actitud hacia los residuos, ya hace tiempo que ha sido considerada como completamente errónea e inaceptable. El enfoque más aceptable para tratar con los residuos es encontrar un uso para cada subproducto, con el fin de evitar su existencia. La ecología industrial es una disciplina emergente que proporciona un enfoque hacia esta digna meta.

La **ecología industrial** es un enfoque basado en la ingeniería de sistemas y en los principios ecológicos, que integra los aspectos de producción y consumo, desde el diseño, la producción, el uso y la terminación de su vida útil, tanto de productos como de servicios, de tal manera que se minimice el impacto ambiental (Manahan, 1999). La práctica de la ecología industrial representa un medio sostenible o sustentable, como se le llama en México y algunos otros países de América Latina, y aceptable ambientalmente, de proporcionar bienes y servicios. El significado de la ecología industrial, un concepto relativamente nuevo, se ha perfilado en un libro que trata del tema y de su implementación (Allenby, 1998).

La ecología industrial imita a los ecosistemas naturales que, normalmente manejados por la energía solar y la fotosíntesis, consisten en una reunión de organismos que interactúan mutuamente y con su ambiente, en el que se intercambian materiales de una manera principalmente cíclica. En una forma análoga, la ecología industrial funciona dentro de grupos de empresas que utilizan materiales y subproductos de cada una de las otras, de forma que los materiales de desecho se reduzcan al mínimo absoluto. Un sistema

Copyrighted material

ideal de ecología industrial sigue el flujo de energía y materiales a través de varios niveles, usa los desechos de una parte del sistema como materia prima para otra parte y aumenta al máximo la eficiencia en la utilización de la energía. Un grupo de empresas que funcionan de esta manera constituye un **ecosistema industrial**, que es análogo a un ecosistema natural. De una manera análoga a los ecosistemas naturales, los industriales utilizan energía y procesan materiales a través de un proceso de **metabolismo industrial**. En dichos sistemas, no se considera que los productos, efluentes y desechos dejan el sistema cuando un producto o servicio se vende a un consumidor, sino se considera que permanecen en el sistema hasta que se completa un ciclo completo de fabricación, uso y disposición.

La primera definición clara de la ecología industrial moderna puede remontarse a un artículo de Frosch y Gallopoulos (1989). De hecho, la ecología industrial, al menos en una forma muy básica, fue practicada incluso desde que se desarrollaron las primeras empresas industriales. Eso es porque siempre que una operación de fabricación o procesamiento genera un subproducto que puede ser usado por otra empresa para un provecho potencial, es probable que alguien intente comercializarlo. Potencialmente, al menos, los ecosistemas industriales modernos están muy desarrollados y son muy eficaces en la utilización de materiales y energía. El reconocimiento de que dichos sistemas pueden existir y que ellos tienen un enorme potencial para reducir la contaminación ambiental de manera rentable, debe estimular el diseño de ecosistemas industriales modernos, bien coordinados y el establecimiento de incentivos económicos y reguladores para su desarrollo.

Sostenibilidad o sustentabilidad

A partir de la discusión anterior y en el resto de este libro, puede concluirse que la ecología industrial, se relaciona con todo lo relativo al *ciclo de los materiales*. Este enfoque se resume en una declaración atribuida a Kumar Patel de la Universidad de California en Los Ángeles: "La meta es *de la cuna a la reencarnación*, ya que si uno practica la ecología industrial correctamente no hay tumba o sepultura". Para que la práctica de la ecología industrial sea tan eficaz como sea posible, el reciclado de materiales debe ocurrir al nivel más alto posible de pureza del material y de estado de desarrollo del producto. Por ejemplo, es mucho más eficiente por lo que se refiere a materiales, energía y costos o costes monetarios, unir una nueva banda de rodamiento de caucho a un neumático grande y caro, usado en un equipo pesado de movimiento de tierra que intentar separar el caucho de la carcasa del neumático y refundirlo en uno nuevo.

El término **desarrollo sostenible** o **sustentable** se ha usado para describir el desarrollo industrial que puede sostenerse sin daño ambiental o sustentar la vida sin dañarla y para beneficio de todas las personas. Claramente, si la humanidad va a sobrevivir con un estándar de vida razonable, debe tender

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

hacia el "desarrollo sustentable o sostenible", en que el uso de recursos no renovables se minimiza en la medida de lo posible y se refuerza la capacidad para producir recursos renovables (por ejemplo, promoviendo la conservación del suelo para mantener la capacidad de cultivar biomasa). Esto requiere cambios de comportamiento significativos, particularmente limitando el crecimiento de la población y refrenando el apetito de la humanidad por el consumo creciente de bienes y energía superfluos.

Ingeniería y administración de sistemas terrestres

La **ingeniería y administración de sistemas terrestres** se ha definido como "la capacidad de dirigir y administrar racionalmente los sistemas humanos tecnológicos y los elementos relacionados de los sistemas naturales de manera que se proporcione la funcionalidad requerida mientras se facilita la administración activa de los sistemas naturales fuertemente acoplados" (Allenby, en Betts, 2000). La administración de sistemas terrestres reconoce la influencia abrumadora de las actividades humanas en la Tierra y en sus sistemas, como los sistemas atmosférico y oceánico así como en los ciclos hidrológico, del carbono, del nitrógeno, del azufre y del fósforo. La administración de sistemas terrestres reconoce que las actividades humanas están impactando masivamente en la Tierra y sus sistemas y que continuará haciéndolo y aboga por administrar las actividades humanas de forma que estos impactos sean positivos en lugar de perjudiciales. Por consiguiente, esto es una parte integrante de cualquier sistema viable de ecología industrial.

Hay varios aspectos básicos fundamentales para la ecología industrial que se desarrollan en este capítulo (Thomas et al., 2003). La mejor práctica de la ecología industrial requiere el reciclaje de los materiales y la reutilización de los componentes. De esta manera, las cantidades de materiales usados en los productos se reducen y los materiales abundantes sustituyen a los materiales cuyo suministro es escaso. La práctica de la ecología industrial busca aumentar al máximo los enfoques cooperativo y voluntario a la administración ambiental y de los recursos, en lugar de los enfoques reguladores coercitivos, siempre que sea posible. Todas estas metas dependen de la innovación tecnológica para su logro. La innovación tecnológica continua dirigida hacia la sustentabilidad o sostenibilidad y la mejora del medio ambiente es una parte inherente de la práctica de la ecología industrial.

12.2 Ecosistemas industriales

Un grupo de empresas que practican la ecología industrial a través de un sistema de metabolismo industrial que es eficaz en el uso de materiales y de recursos, constituye un ecosistema industrial funcional. Este sistema puede definirse como un grupo regional de firmas industriales y otras entidades,

Copyrighted material

unidos juntos de una manera que les permita utilizar subproductos, materiales y energía entre empresas de una manera mutuamente ventajosa. Cada constituyente de un ecosistema industrial consume energía y materiales y cada uno produce un producto o servicio. Un ecosistema industrial bien desarrollado se caracteriza por un nivel muy alto de intercambio de materiales entre sus varios segmentos.

La Figura 12.1 muestra los atributos principales de un ecosistema industrial funcional que, en el sentido más simple, procesa materiales impulsado por una fuente relativamente abundante de energía. Los materiales entran en el

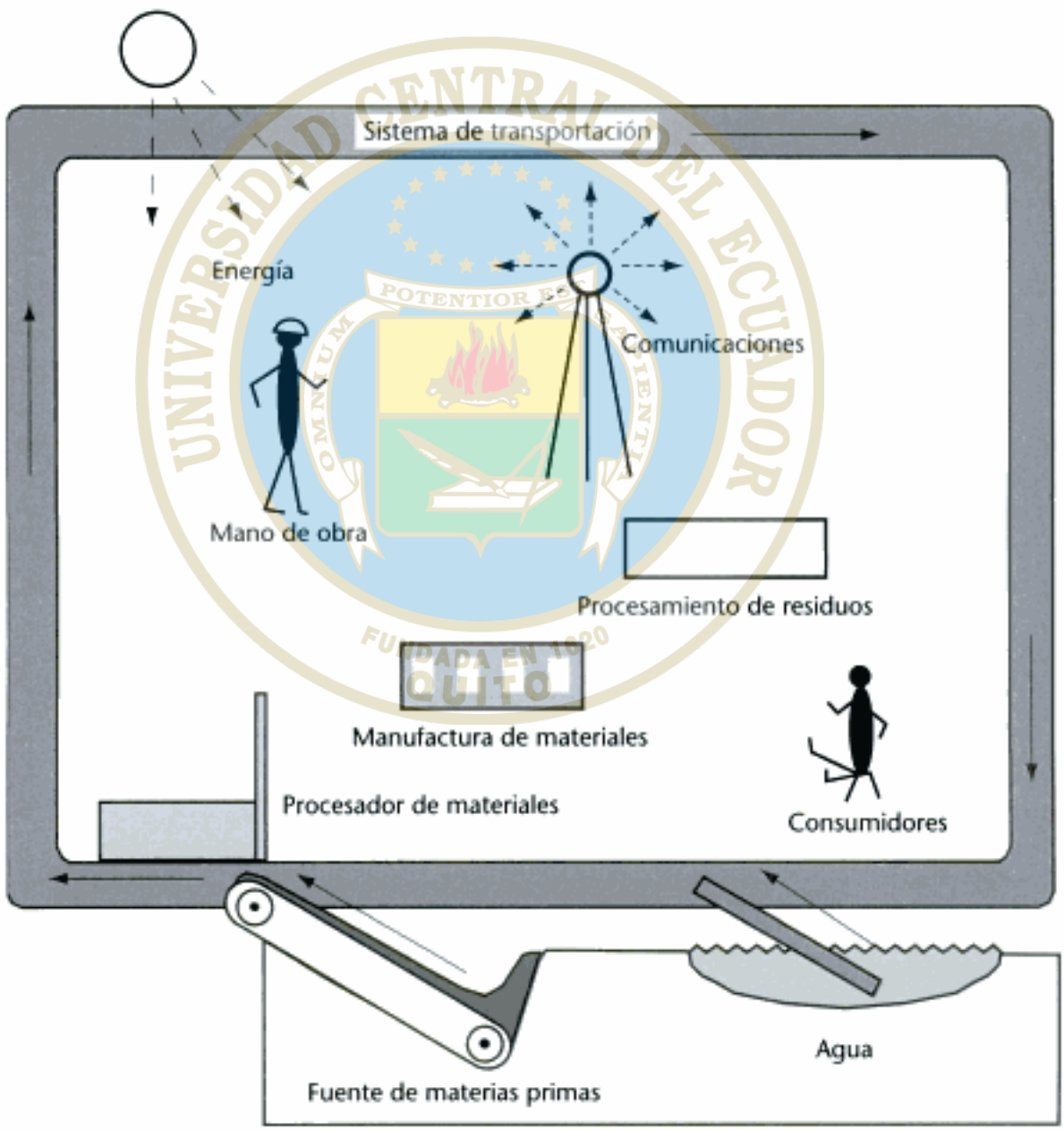


Figura 12.1 Componentes principales requeridos por un sistema industrial. Cuando estos componentes existen simbióticamente, utilizando los materiales de desecho de una parte como material de alimentación de otra, constituyen un ecosistema industrial en funcionamiento

Copyrighted material

sistema desde una fuente de materia prima y son puestos en una forma utilizable por un procesador de materiales primarios. De allí los materiales pasan a la producción de bienes para los consumidores. Los procesadores de desechos, asociados con varios sectores de la operación, pueden tomar los subproductos materiales, renovarlos y realimentarlos al sistema. Se requiere un sistema de transporte eficaz y funcional para que el sistema trabaje eficientemente y deben existir buenos enlaces de comunicación entre los varios sectores implicados. Un recurso clave e importante en el sistema es el agua.

Un ecosistema industrial operando con éxito, proporciona varios beneficios: *Reduce la contaminación*, produce una *alta eficiencia de energía* comparado con las empresas no vinculadas y reduce el *consumo de materiales vírgenes*, ya que *maximiza el reciclaje de los materiales*. La *reducción de las cantidades de desechos* es otra ventaja de un sistema funcional de ecología industrial. Finalmente, una medida clave del éxito de un sistema de ecología industrial es el aumento del valor de mercado de los productos, con relación al consumo de materiales y energía.

Al establecer un ecosistema industrial, hay dos enfoques básicos, complementarios que pueden seguirse. Dentro de una industria, puede ponerse el énfasis en las características del producto o servicio que son compatibles con la práctica de la ecología industrial. Pueden diseñarse los productos para tener mayor durabilidad y capacidad para ser reparados y reciclados. En lugar de vender los productos, una empresa puede enfatizar el arrendamiento para que éste pueda facilitar el reciclaje. El segundo enfoque enfatiza las interacciones entre las instalaciones para que éstas operen manteniendo la buena práctica de la ecología industrial. Este enfoque facilita el flujo de materiales y energía, el intercambio y el reciclaje entre varias empresas en el ecosistema industrial.

Un aspecto importante de un ecosistema industrial es la práctica de un grado alto de **simbiosis industrial**. Las relaciones simbióticas en los sistemas biológicos naturales ocurren cuando dos organismos, a menudo muy disímiles, viven juntos de una manera mutuamente ventajosa, cada uno contribuyendo al bienestar del otro. Ejemplos son las bacterias Rhizobium, fijadoras de nitrógeno, que viven en los nódulos de las raíces en las plantas leguminosas o los líquenes que consisten en hongos y bacterias que viven en la superficie de una roca. Relaciones simbióticas análogas en que las empresas utilizan los materiales residuales de cada una de las otras forman la base de relaciones entre las empresas en un ecosistema industrial funcional. En la Sección 12.14, se citan ejemplos de simbiosis industrial en la discusión del ecosistema industrial de Kalundborg, Dinamarca.

Una consideración importante en el establecimiento y funcionamiento de un ecosistema industrial es la extensión geográfica del sistema. Debido a la importancia central del intercambio de materiales en un ecosistema industrial en funcionamiento, tales sistemas tienden a estar agrupados en áreas geográficas relativamente pequeñas y centrados, a menudo, alrededor de un sistema de transporte, como un río navegable, una línea de ferrocarril

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

mente de la recolección, separación y procesamiento de materiales reciclables y su distribución a los usuarios finales. Estas operaciones pueden ser completamente privadas o pueden involucrar esfuerzos cooperativos con los sectores gubernamentales. Son, a menudo, impulsadas por leyes y regulaciones que imponen multas contra el simple desecho de artículos y materiales usados, así como incentivos económicos y reguladores positivos para su reciclaje.

12.4 Metabolismo industrial

El metabolismo industrial en su conjunto sigue los flujos de materiales y energía desde sus fuentes iniciales, a través de un sistema industrial, al consumidor y a su disposición final. En los sistemas biológicos, el metabolismo puede estudiarse a cualquier nivel, desde los procesos moleculares que ocurren en células individuales a través de los múltiples procesos y ciclos metabólicos que ocurren en los órganos individuales, hasta el proceso global de metabolismo que tiene lugar en el organismo entero. Similarmente, el metabolismo industrial puede entenderse como una serie de operaciones unitarias individuales dentro de una operación industrial, al nivel de la fábrica, al nivel de la industria y globalmente. Para un enfoque de ecología industrial es a menudo muy útil ver los procesos metabólicos industriales a nivel regional, suficientemente grande para tener diferentes industrias con una variedad de productos de desecho potenciales que podrían ser usados por otras industrias, pero suficientemente pequeño para permitir el transporte e intercambio de materiales entre las distintas industrias. Para minimizar la contaminación puede ser útil considerar unidades que consisten en dominios ambientales, como cuencas atmosféricas o cuencas hidrológicas.

Al contrario de los procesos metabólicos vivos que ocurren en los sistemas naturales, donde los verdaderos productos de desecho son muy raros, el metabolismo industrial, tal como se practica ahora, tiene una tendencia irritante a diluir, degradar y dispersar materiales hasta una magnitud en que no son ya útiles, pero todavía son dañinos al medio ambiente. De hecho, se ha definido el desecho como *el uso dilapidador de recursos naturales* (Warren y Moran, 1997). Además de la pérdida simple por la dilución y dispersión en el ambiente, los materiales pueden perderse por estar unidos en formas de baja energía o formularse en una forma química con la que son muy difíciles de recuperar.

Un ejemplo de disipación de material que da por resultado la contaminación ambiental, un problema ahora muy disminuido, fue el uso extendido de plomo en el aditivo antidetonante tetraetilo de plomo en la gasolina. El resultado neto de este uso fue el de dispersar plomo por el medio ambiente con el gas de escape de automóvil, sin posibilidad de recuperación.

Copyrighted material



Figura 12.3 Un sistema industrial sin límites, tanto en las materias primas consumidas como en los desechos producidos

otros tipos de materias primas; además, se sostenía generalmente que el continente tenía una capacidad ilimitada de absorber los desechos industriales.

Un segundo tipo de sistema industrial en que se limitan las materias primas y los desechos en mayor o menor magnitud, se ilustra en la Figura 12.4. Semejante sistema tiene una circulación relativamente grande de materiales dentro del sistema industrial en conjunto, comparado con las reducidas cantidades de material a la entrada del sistema y la producción relativamente más baja de residuos. Dichos sistemas son típicos de aquéllos en naciones industrializadas y sistemas económicos modernos, en que la escasez de materias primas y la limitación de espacio para disponer los residuos están empezando a sentirse. Aún con tales restricciones, todavía se extraen grandes cantidades de materiales, los cuales se procesan, se usan y luego, o bien se disponen en el medio ambiente en forma concentrada (residuos peligrosos) o bien se dispersan.

En los años recientes, las regulaciones y otras restricciones han disminuido notablemente la contaminación generada por fuentes puntuales de actividad industrial. Sin embargo, debido al volumen de materiales procesados a través de las sociedades industriales, la contaminación por disipación continúa siendo un problema.

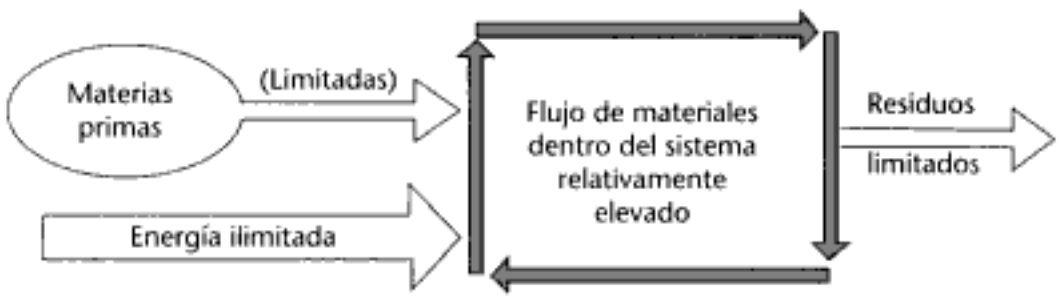


Figura 12.4 Ilustración de un sistema industrial donde se limitan, en cierto grado, la utilización de materias primas y la producción de desechos

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

La meta principal de la ecología industrial, por consiguiente, debe ser minimizar o eliminar los efectos perjudiciales de las actividades antroposféricas en otras esferas del medio ambiente. Más allá de la preservación del medio ambiente, la práctica de la ecología industrial debe también mejorar y reforzar las condiciones ambientales. Más adelante, se relacionan las principales actividades antroposféricas junto con sus efectos potenciales en otras esferas ambientales.

Combustión de combustibles fósiles

Atmósfera: El mayor efecto potencial es el calentamiento por efecto invernadero. La emisión de hidrocarburos parcialmente quemados y de óxidos de nitrógeno, puede causar la formación de oxidantes fotoquímicos (neblumo o *smog* fotoquímico). La lluvia ácida puede ser causada por las emisiones de óxidos de azufre procedentes de la combustión de materiales fósiles combustibles. El deterioro general de la calidad atmosférica puede evaluarse fácilmente mediante la reducción de la visibilidad.
Hidrosfera: Existe un potencial de contaminación del agua por las aguas ácidas de mina, las salmueras correspondientes a subproductos de la producción de petróleo, la lluvia ácida y el calentamiento del agua, procedente de los circuitos de intercambio de calor de enfriamiento de las plantas termo-, nucleo- y carboeléctricas.
Geosfera: Los mayores efectos potenciales son las perturbaciones del terreno por la minería (del carbón, de metales y no metales, etc.).
Biosfera: La mayoría de los efectos son indirectos como resultado de influencias en la atmósfera, hidrosfera y geosfera, aunque están las pruebas nucleares, los accidentes, las pruebas para la búsqueda de petróleo en suelos y océanos, entre otras, que dañan directamente a la biosfera.

Procesamiento y fabricación industriales

Atmósfera: Los mayores efectos potenciales son debidos a la emisión de gases, vapores y partículas. Éstos incluyen los gases invernadero, los gases ácidos, las partículas, los precursores de la formación del neblumo o *smog* fotoquímico y las especies con potencial para agotar el ozono estratosférico.
Hidrosfera: Las actividades industriales pueden contaminar el agua con una variedad de contaminantes. Los usos que consumen agua pueden presionar sobre los suministros de agua limitados, sobre todo en las regiones áridas. El agua usada para enfriamiento puede originar contaminación térmica.
Geosfera: Los mayores efectos se producen por las industrias extractivas, a través de las cuales se obtienen minerales. La geosfera puede contaminarse por los residuos sólidos y peligrosos, además de que el espacio disponible para los vertederos o sitios de disposición controlada puede agotarse.

Copyrighted material

una mucho mejor opción para líneas de comunicación que el alambre de cobre hecho de los recursos limitados de menas de cobre.

Los sistemas de ecología industrial deben diseñarse para reducir o incluso eliminar totalmente las emisiones contaminantes del aire. Entre los más notables progresos recientes en esa área, está la marcada reducción e incluso la eliminación total de emisiones de vapor de disolventes (conocidos como compuestos orgánicos volátiles, COV o *VOC*, por sus siglas en inglés), particularmente los de disolventes organoclorados. Se han realizado algunos progresos en esta área atrapando, más eficazmente, sus vapores. En otros ejemplos, el uso de disolventes ha sido totalmente eliminado. Éste es el caso para los clorofluorocarburos (CFC), que ya no se usan en el soplado de espuma de plástico, ni en la limpieza de piezas de cómputo, debido a su potencial para afectar el ozono estratosférico. Otras emisiones de contaminantes del aire que deben eliminarse son los vapores de hidrocarburos, como los de metano (CH_4) y los de óxidos de nitrógeno o azufre.

Las descargas de contaminantes del agua deben eliminarse completamente dondequiera que sea posible. Durante muchas décadas, se han empleado sistemas de tratamiento de agua eficientes y eficaces que minimizan la contaminación del agua. Sin embargo, éstas son medidas al "final de la tubería", siendo mucho más deseable diseñar sistemas industriales en los que ni siquiera se generen los contaminantes potenciales del agua.

Los sistemas de ecología industrial deben diseñarse para prevenir la producción de desechos líquidos que deban de ser enviados a un procesador de desechos. Estos residuos se clasifican en dos amplias categorías de desechos, los de base acuosa y los que están contenidos en líquidos orgánicos. En las condiciones actuales, el mayor constituyente individual de los llamados "desechos peligrosos" es el agua. La eliminación del agua de la corriente de desechos previene automáticamente la contaminación y reduce las cantidades de desechos que requieren disposición. Los disolventes en los desechos orgánicos mayormente representan a los constituyentes combustibles potencialmente reciclables. Un ecosistema industrial diseñado adecuadamente, no permite que se generen tales desechos o que dejen la fábrica.

En un ecosistema industrial, además de los desechos líquidos, también deben considerarse los sólidos. Los más molestos son los sólidos tóxicos que deben depositarse en un confinamiento controlado de residuos peligrosos. El problema se ha vuelto especialmente agudo en algunas naciones industrializadas, en que la disponibilidad de espacio para estos sitios está severamente limitada. En un sentido general, los desechos sólidos son simplemente recursos que no se han utilizado adecuadamente. Una cooperación más estrecha entre los proveedores, los fabricantes, los consumidores, los reguladores y los recicladores, puede minimizar las cantidades y los riesgos de los residuos sólidos.

Siempre que se consume energía, hay un cierto grado de daño ambiental. Por consiguiente, la eficiencia en el uso de la energía debe tener una prioridad alta en un ecosistema industrial diseñado apropiadamente. En las déca-

Copyrighted material

sustancias pueden volverse tan mezcladas con el uso que reciclar no sea práctico. Esto ocurre particularmente con las fibras sintéticas, pero también puede ser un problema con plásticos, vidrio y otros tipos de materiales reciclables.

La extracción de materiales útiles de los desechos

A veces llamada minería de desechos, la extracción de materiales útiles de los residuos, tiene un potencial significativo, en gran medida aún no aprovechado en la reducción del uso de materiales vírgenes. La minería de desechos puede, a menudo, sacar ventaja de los costos o costes en que necesariamente debe incurrirse al tratar los desechos, como los gases de chimenea. El azufre es uno de los mejores ejemplos de un material que se recupera ahora normalmente de los desechos. El azufre es un constituyente de todos los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) y puede recuperarse del gas de chimenea producido por la combustión del carbón. No sería rentable usar el gas de chimenea simplemente como una fuente de azufre. Sin embargo, ya que la eliminación del dióxido de azufre del gas de chimenea es requerida ahora por regulación, el aumento en los costos o costes se puede recuperar al considerar al azufre como mercancía, en lugar de simplemente desecharlo. Esto puede hacer económicamente factible la recuperación de este elemento.

Hay varias ventajas en recuperar un recurso útil de los desechos. Una de éstas es la reducción en la extracción de recurso de una fuente primaria. Así, cada kilogramo de azufre recuperado del gas de chimenea significa un kg menos de azufre que debe extraerse de las fuentes de menas de azufre. Usando los desechos, la fuente primaria se preserva para un uso futuro. Otra ventaja es que la extracción de un recurso a partir de una corriente de desechos puede reducir la toxicidad o el daño ambiental potencial de esta corriente. Como se ha indicado previamente, el arsénico es un subproducto del refinado de algunos otros metales. La eliminación de arsénico de los residuos de la refinación de tales metales, reduce significativamente las toxicidades y el daño ambiental potencial de los desechos. La ceniza de carbón, el residuo que queda después de la combustión de carbón para la generación de energía, tiene un potencial significativo como fuente de hierro (ferrosilicio), silicio y aluminio y quizás también de otros elementos. Una ventaja de usar la ceniza de carbón en tales aplicaciones es su forma física. Para la mayoría de las aplicaciones energéticas, el carbón de alimentación es molido finamente, por lo que la ceniza está en forma de polvo. Esto significa que la ceniza de carbón ya está en la forma física más conveniente para el proceso de recuperación de los subproductos. Para un lote específico de carbón, su ceniza es homogénea, lo cual ofrece algunas ventajas en el procesamiento y en la recuperación de recursos. Una tercera ventaja de la ceniza de carbón es que es anhidra, por lo que no se necesita gastar energía adicional quitando agua de una mena.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

mente, una sola industria o producto. Por ejemplo, el reciclaje del plástico usado en las botellas de bebidas carbonatadas para hacer nuevas botellas para estas bebidas, no se permite debido a las posibilidades de contaminación. Sin embargo, los plásticos pueden usarse como materia prima para piezas de automóvil. Normalmente, en la producción de piezas de vehículos automotores y de botellas de bebidas gaseosas están involucradas compañías diferentes, lo que ha dificultado su reutilización. Aquí está el reto para los ecosistemas industriales, la globalización en el sentido positivo del término.

Administración del producto

El grado en el que se reciclan los productos se ve afectado por su cadena de custodia. Por ejemplo, las baterías que contienen cadmio o mercurio plantean problemas de contaminación importantes, cuando son compradas por el público; usadas en una variedad de dispositivos, como calculadoras, teléfonos celulares o móviles y cámaras y, eventualmente, desechadas a través de varios canales, entre ellos el desecho municipal. Sin embargo, cuando estas baterías se usan dentro de una sola organización, es posible asegurar que casi todas ellas sean recuperadas para el reciclaje. En estos casos, pueden diseñarse sistemas de administración en los que comerciantes y fabricantes ejercen un alto grado de control sobre el producto. Esto puede hacerse a través de varios medios. Uno es que el fabricante retenga la propiedad del producto, como se practica ahora en algunos países con las máquinas fotocopiadoras. Otro mecanismo es uno en el que una parte significativa del precio de compra se reintegra por la entrega como parte del pago de un artículo gastado. Este enfoque podría funcionar muy bien con las baterías que contienen cadmio o mercurio, con las computadoras y con los tubos fluorescentes para la iluminación. El precio de compra normal podría duplicarse, y luego descontarse la mitad con la entrega, como parte de la compra, de una batería gastada, de un equipo de cómputo obsoleto o dañado o de un tubo "fundido".

Utilidad incorporada

La Figura 12.7 puede considerarse como una "pirámide de energía/materiales" que muestra que las cantidades de energía y materiales involucrados decrecen al ir desde la materia prima al producto terminado. La implicación de este diagrama es que cuando el reciclaje se realiza cerca de la cima de la cadena del flujo de materiales, en lugar de cerca del fondo, se involucra significativamente menos energía y, por supuesto, menos materiales o, incluso, ninguno.

Para dar un ejemplo simple, se requiere relativamente poca energía para devolver una botella de vidrio para bebidas del consumidor al embotellador, mientras que devolver la botella al fabricante de vidrio, donde debe fundirse y volver a fabricarse como recipiente de vidrio, requiere obviamente una cantidad mayor de energía.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

materiales que éstos contienen deben someterse a una evaluación o análisis del **ciclo de vida** completo. Un análisis del ciclo de vida se aplica a los productos, procesos y servicios a través de sus ciclos de vida completos, desde la extracción de las materias primas, a través de la fabricación, la distribución y el uso, hasta sus destinos finales, con el objetivo de determinar, cuantificar y finalmente minimizar sus impactos ambientales. Toma en consideración la fabricación, la distribución, el uso, el reciclaje, la estabilización y la disposición. El análisis del ciclo de vida es particularmente útil para determinar los méritos ambientales relativos de productos y servicios alternativos. A nivel del consumidor, esto podría consistir, por ejemplo, en una evaluación de las tazas para bebidas de papel *versus* las de plástico. A una escala industrial, el análisis del ciclo de vida puede involucrar, por ejemplo, la evaluación de las nucleoeléctricas *versus* las plantas carbo o termoeléctricas, basadas en el uso de combustibles fósiles.

Una etapa básica en el análisis del ciclo de vida es el **análisis de inventario** que proporciona información cualitativa y cuantitativa con respecto al consumo de los recursos materiales y energéticos (al principio del ciclo) y las descargas a la antroposfera, la hidrosfera, la geosfera y la atmósfera (durante o al final del ciclo). Esta etapa se basa en la consideración de varios ciclos de materiales y los correspondientes balances, cuantificando los materiales y la energía requeridos como entrada y los beneficios y los riesgos planteados por los productos. La etapa correspondiente al **análisis de impacto** proporciona información sobre el tipo y grado de los impactos ambientales que son el resultado de un ciclo de vida completo de un producto o una actividad. Una vez que se han evaluado los impactos ambientales y el consumo de recursos, es posible hacer un **análisis de mejoras** para determinar las medidas que puedan tomarse para reducir los impactos en el medio ambiente o en los recursos.

Al hacer un análisis del ciclo de vida debe considerarse lo siguiente:

- Si hay una opción, la selección de los tipos de materiales que minimizarán los desechos
- Tipos de materiales que pueden reutilizarse ("reusarse") o reciclarse
- Componentes que pueden reciclarse
- Vías alternativas para el proceso de fabricación o para las subetapas de éste

Aunque un análisis completo del ciclo de vida es caro y consume tiempo, puede producir ingresos significativos, al disminuir impactos ambientales, al conservar recursos y al reducir costos o costes. Esto es especialmente cierto si el análisis se realiza en una fase temprana en el desarrollo de un producto o servicio. En la actualidad, existen programas informáticos suficientemente evolucionados, como para facilitar la elaboración de los análisis del ciclo de vida. Hasta ahora, los análisis del ciclo de vida han estado mayormente confinadas a materiales y productos simples, como por ejemplo los pañales de tela reutilizable *versus* los desechables. Un desafío importante es extender estos esfuerzos a productos y sistemas más complejos como productos de aviación o electrónicos.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

nen toxicidades relativamente bajas, pero pueden presentar peligro de inflamabilidad durante el uso y la recuperación para el reciclaje. Los disolventes organoclorados son menos inflamables, pero pueden presentar un riesgo de toxicidad mayor. Un ejemplo de este tipo de disolventes es el tetracloruro de carbono que es tan incombustible que se usó una vez en extintores de incendios, pero cuyas aplicaciones actuales están altamente limitadas debido a su alta toxicidad.

Una característica importante de los reciclables, es que deben diseñarse y formularse para ser fáciles de reciclar. En algunos casos hay poca libertad de acción en la formulación de materiales potencialmente reciclables; por ejemplo, el aceite de motor debe cumplir ciertos criterios, como la capacidad de lubricar, resistir las altas temperaturas y otros atributos, sin tener en cuenta su destino final. En otros casos pueden modificarse las formulaciones para reforzar la "*reciclabilidad*". Por ejemplo, el uso de tinta decolorable o removible en los periódicos refuerza la "*reciclabilidad*" del papel, permitiéndole ser restaurado a un nivel de brillo aceptable.

Para algunos artículos, el potencial de reciclaje es enorme. Esto puede ejemplificarse por los aceites lubricantes. El volumen de aceite de motor vendido en los Estados Unidos de América cada año para motores de gasolina es de, aproximadamente, 2500 millones de litros, una cifra que se duplica si se consideran todos los aceites lubricantes. Un aspecto particularmente importante de la utilización de los reciclables es su recolección. En el caso del aceite de motor, las proporciones de recolección por parte de los consumidores que cambian su propio aceite son bajas, siendo este sector responsable de la dispersión de grandes cantidades de aceite desechado al medio ambiente.

Características deseables de los productos de servicio

Dado que, al menos en principio, los productos de servicio se destinan para el reciclaje, tienen restricciones comparativamente más bajas en los materiales y más altas en su disposición final. Un impedimento mayor para el reciclaje de los productos de servicio, es la falta de canales adecuados a través de los cuales puedan incorporarse al ciclo de reciclaje. Los televisores y utensilios domésticos, como máquinas lavadoras u hornos, tienen muchos componentes reciclables pero, a menudo, terminan en los basureros y sitios de disposición controlada de desechos, simplemente, porque no hay un medio conveniente para obtenerlos del usuario y ponerlos en el ciclo de reciclaje. En tales casos, la intervención gubernamental puede ser necesaria para proporcionar los canales apropiados. Un remedio parcial al problema de disposición/reciclaje consiste en acuerdos de arrendamiento o pago de depósitos en artículos como las baterías para asegurar su retorno a un reciclador. Los términos "devolución" o "compra inversa" describen un proceso por el cual los artículos de servicio se devolverían a un lugar específico, como un parque de estacionamiento, donde pudieran ser recogidos para el reciclaje. Según

Copyrighted material

este escenario, la analogía a un supermercado sería una instalación en que se desmontan los productos de servicio para el reciclaje.

Hay mucho trabajo por hacer en el diseño de productos de servicio para facilitar su reciclaje. Una de las características principales de los productos de servicio reciclables, debe ser la facilidad de desmontaje para que los componentes que se puedan remanufacturar y los materiales reciclables, como el alambre de cobre, puedan eliminarse rápidamente y separarse para el reciclaje.

12.12 Diseño para el medio ambiente

Diseño para el medio ambiente es el término dado al enfoque de concebir y diseñar productos, procesos e instalaciones de una manera tal que minimice sus impactos ambientales adversos y, donde sea posible, maximice sus efectos ambientales beneficiosos. En las operaciones industriales modernas, el diseño para el ambiente es parte de un esquema mayor denominado "diseño para X," donde "X" puede ser cualquiera de las distintas características como el montaje, la "manufacturabilidad", la fiabilidad y la facilidad de servicio. Al hacer semejante diseño, deben considerarse numerosas características deseadas del producto, como el uso final, las propiedades, los costos o costes y la apariencia. El diseño para el medio ambiente requiere que los diseños del producto, el proceso por el que se hace y las instalaciones involucradas en hacerlo estén conformes a metas ambientales apropiadas y limitaciones impuestas por la necesidad de mantener la calidad ambiental. También debe considerarse el destino final del producto, particularmente si puede o no reciclarse al final de su "tiempo de vida" normal.

Productos, procesos e instalaciones

En la discusión del diseño para el medio ambiente, la distinción entre productos, procesos e instalaciones deben mantenerse en una perspectiva clara. Los **productos** —neumáticos de automóvil, detergentes de lavandería y refrigeradores— son artículos vendidos a los consumidores. Los **procesos** son los medios de producir los productos y servicios. Por ejemplo, los neumáticos son hechos por un proceso en el que los monómeros de hidrocarburo, se polimerizan para producir caucho amoldado en forma de neumático con una carcasa reforzada por fibras sintéticas y alambres de acero. Una **instalación** es donde los procesos se llevan a cabo para producir o entregar productos o servicios. En los casos donde se consideran los servicios como productos, la distinción entre estos últimos y los procesos, no es clara. Por ejemplo, un servicio de mantenimiento del césped entrega productos en forma de fertilizantes, plaguicidas o pesticidas y semillas, pero

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

12.14 El ejemplo de Kalundborg en Dinamarca

El ejemplo de un ecosistema industrial funcional que se cita más a menudo es el de Kalundborg, Dinamarca. En la Figura 12.9 se muestran los diferentes componentes del ecosistema industrial de Kalundborg. En cierta medida, el sistema de Kalundborg se desarrolló espontáneamente, sin planearse específicamente como un ecosistema industrial. Se basa en dos importantes proveedores de energía, la planta de energía eléctrica alimentada con carbón ASNAES, de 1,500-megavatios y el complejo de refinación de petróleo Statoil, de 4-5 millones de toneladas/año, siendo cada uno de ellos el mayor de su tipo en Dinamarca. La planta de energía eléctrica vende el vapor del proceso a la refinería de petróleo, de la cual recibe gas combustible y agua de enfriamiento. El azufre extraído del petróleo va a la planta de ácido sulfúrico de Kemira. El calor obtenido como subproducto de los dos generadores de energía, se usa para el calentamiento de los hogares y establecimientos comerciales del distrito, así como para calentar invernaderos y una granja de cría de peces. El vapor procedente de la planta de energía eléctrica es usado por la planta farmacéutica Novo Nordisk, con un volumen de ventas de $2 mil millones de dólares americanos/año, que es una empresa que produce

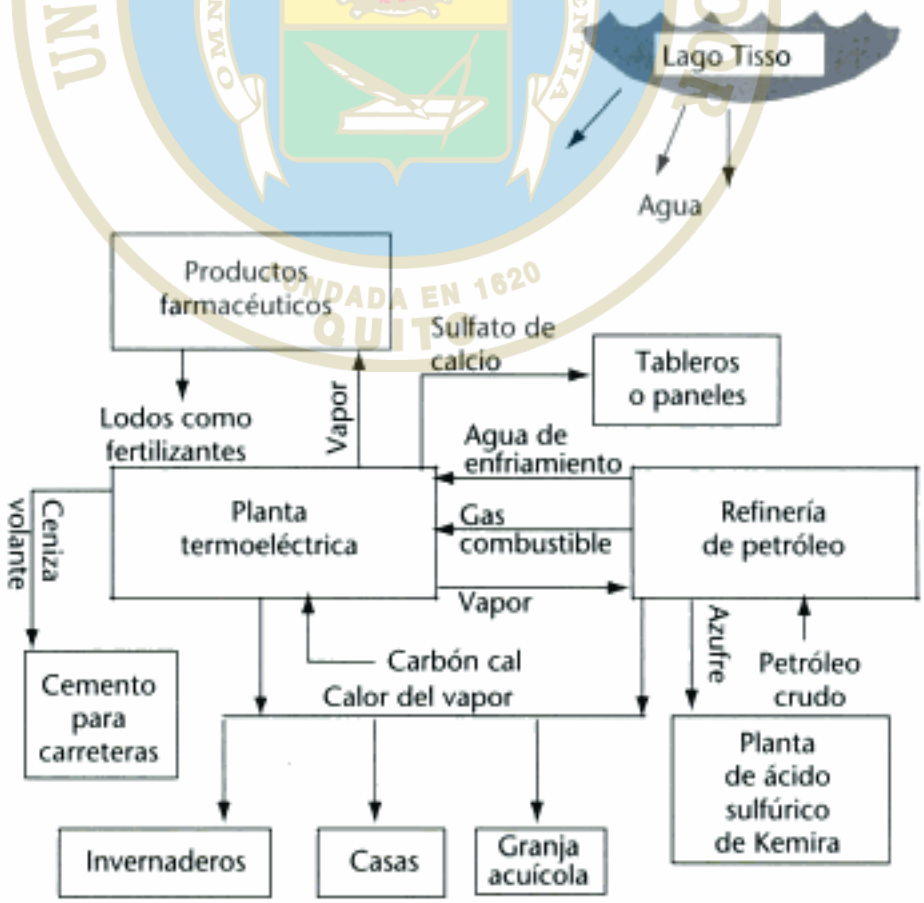


Figura 12.9 Esquema del ecosistema industrial en Kalundborg, Dinamarca

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

2. **Prevención *versus* tratamiento y remediación.** Hasta hace poco era más barato, en términos estrictamente monetarios, usar procesos que generaban desechos y, simplemente, los desechaban al medio ambiente. Ahora, como los costos o costes de tratar y remediar los daños causados por los desechos se deben tener en cuenta de manera completa, se ha vuelto mucho más rentable prevenir la generación de residuos, en lugar de tratarlos o de remediar los daños causados por ellos. Un principio importante de la prevención de la generación de desechos, es usar procesos en que la máxima fracción del material puesto en el proceso termine en el producto final.

3. **Facilitar la separación**. La recuperación, el reciclaje y la reutilización de materiales y componentes se hacen, a menudo, mucho más complicados y caros —a veces imposibles— por la dificultad de separarlos. A nivel de componentes, debe darse cuidadosa consideración a facilitar la separación de componentes que sean reutilizables. Por ejemplo, desde el punto de vista de la recuperación posterior, es mucho más deseable fijar los componentes con tornillos u otros fijadores mecánicos en vez de hacerlo con adhesivos o soldaduras.
4. **Maximizar la eficiencia en la utilización de los materiales, la energía, el espacio y el tiempo.** Este aspecto de la ingeniería verde significa que las operaciones se realicen tan rápidamente como sea posible, con el consumo mínimo de materiales y energía y en un espacio tan pequeño como sea posible. Estas metas pueden lograrse mediante la intensificación del proceso, por ejemplo, en la síntesis química, usando un reactor pequeño operado bajo condiciones intensas de presión, temperatura y agitación, maximizando el rendimiento, mientras se minimizan el espacio y el tiempo requeridos. Estas condiciones deben equilibrarse con la necesidad de evitar riesgos, como el posible peligro de explosión que podría involucrarse con la intensificación del proceso.
5. **Impulsar los procesos "tirando del producto"**. Bien conocido como regla básica de la química, el principio de Le Châtelier establece que un sistema sometido a tensión responde de manera que la alivie. En el caso de una síntesis química, el tiempo para producir un producto puede disminuirse y la cantidad producida puede aumentarse, incrementando las cantidades de uno de los reactivos requeridos. Este "empuje de la entrada" de una reacción puede dar como resultado grandes cantidades de desechos del reactivo usado en exceso. El mismo fin puede lograrse de una manera más consistente con la ingeniería verde por un enfoque de "sacar el producto". Por ejemplo, una reacción química puede impulsarse más fuertemente a su terminación quitando un producto, como el deseado o un subproducto, como el agua. La fabricación "justo a tiempo" en que el producto es fabricado, según se necesita por el consumidor, es un ejemplo de proceso "tirando del producto".

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

que usan los ecosistemas y las plantas que están en ellos para reducir la erosión del suelo y aumentar la productividad agrícola de una manera sustentable o sostenible (Kangas, 2003).

Hasta el momento, el proyecto más ambicioso basado en la ingeniería ecológica en los Estados Unidos de América es la restauración de la zona originalmente pantanosa conocida como los "Everglades" de la península de la Florida. Esta enorme área es un inmenso pantano que ha sido drenado y dañado por los proyectos de canalización llevados a cabo por el Cuerpo de Ingenieros del Ejército de los Estados Unidos de América. Ahora está en vías de ejecución un esfuerzo masivo para revertir el daño. Los Everglades nunca serán lo que eran antes de la intervención humana, pero la realización exitosa del proyecto verá el restablecimiento de un sistema funcional de pantanos para el beneficio de caimanes y de otra fauna y, finalmente, de los seres humanos. Algo similar podría hacerse con cuencas desecadas por la acción del hombre, como la de México, lo que restauraría el clima, aminoraría los efectos de los movimientos telúricos y haría mejor la calidad de vida de los habitantes de la Ciudad de México y sus alrededores (Durán-de-Bazúa et al., 2003).

12.18 Polímeros verdes

Un área de alto potencial para la aplicación de los enfoques de la química y la ingeniería verdes, está en el área de los polímeros, como los que se usan para fabricar plásticos, textiles y productos de goma. Los polímeros se hacen en cantidades enormes para una inmensa variedad de aplicaciones e incluso adelantos pequeños en la producción de polímeros de una manera más sustentable o sostenible y amigable ambientalmente, pueden tener consecuencias beneficiosas importantes. La mayoría de los procesos sintéticos verdes cuentan con materias primas renovables en contraste con las sustancias basadas en el petróleo que, comúnmente, se usan para hacer los polímeros. Mientras que las síntesis tradicionales de los polímeros y sus monómeros, involucran comúnmente condiciones severas, consumidoras de energía y potencialmente peligrosas, las síntesis verdes son normalmente procesos biológicos que sólo funcionan bajo condiciones moderadas. Los polímeros sintetizados biológicamente tienden a ser biodegradables, un atributo importante de los polímeros verdes.

Un ejemplo de un polímero verde, hecho por procesos verdes es el del polímero "Sorona", de Dupont, de tereftalato de polipropileno, que se usa en grandes cantidades para hacer fibras textiles y otras aplicaciones. La compañía DuPont fue el receptor de uno de los "2003 Presidential Green Chemistry Challenge Awards", por el desarrollo de un proceso biológico para hacer el monómero 1,3-propanodiol que se usa para sintetizar el polímero (Ritter, 2003).

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

Graedel, Thomas E., Allenby, B. R. 2003. Industrial Ecology. 2a ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Graedel, Thomas E., Allenby, Braden R. 1998. Industrial Ecology and the Automobile. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, EEUUA.

Graham, John D., Hartwell, Jennifer K. 1997. The Greening of Industry. Harvard University Press, Cambridge, MA, EEUUA.

Klostermann, Judith E. M., Tukker, Arnold. Eds. 1998. Product Innovation and Eco-Efficiency: Twenty-Three Industry Efforts to Reach the Factor 4. Kluwer Academic Publishing Co., Hingham, MA, EEUUA.

Levett, Roger. 2003. A Better Choice of Choice: Quality of Life, Consumption and Economic Growth. Fabian Society, Londres, Reino Unido.

Lifset, Reid. 1997. "Relating Industry to Ecology". Journal of Industrial Ecology, 1(2), 1-2.

Lifset, Reid, Graedel, Thomas E. 2002. "Industrial Ecology: Goals and Definitions". En *A Handbook of Industrial Ecology*. Robert U. Ayres, L. Ayres, Eds., Edward Elgar, Cheltenham, Reino Unido.

Lowe, Ernest, Warren, John L. 1997. The Source of Value: An Executive Briefing and Sourcebook on Industrial Ecology. Battelle, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, EEUUA.

Lutz, Wolfgang, Sanderson, Warren, Eds. 2004. The End of World Population Growth: Human Capital and Sustainable Development in the 21st Century. Earthscan, Sterling, VA, EEUUA.

Madu, Christian N. 2001. Handbook of Environmentally Conscious Manufacturing. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, EEUUA.

McDonough, William, Braungart, Michael. 2002. Cradle to Grave: Remaking The Way We Make Things. North Point Press, EEUUA.

Nemerow, Nelson L. 1995. Zero Pollution for Industry: Waste Minimization Through Industrial Complexes. John Wiley and Sons, Nueva York, EEUUA.

OECD. 2001. The Application of Biotechnology to Industrial Sustainability. Organization for Economy, Commerce and Development, Paros, Grecia.

Peck, Steven, Hardy, Elain. 1997. The Eco-Efficiency Resource Manual. Fergus, Ontario, Canadá.

Smith, Ronald S. 1998. Profit Centers in Industrial Ecology. Quorum Books, Westport, CT, EEUUA.

Socolow, Robert, Andrews, Clinton, Berkhout, Frans, Thomas, Valerie, Eds. 1994. Industrial Ecology and Global Change. Cambridge University Press, Nueva York, EEUUA.

Sonnemann, Guido, Castells, Francesc, Schuhmacher, Marta. 2003. Integrated Life-Cycle and Risk Assessment for Industrial Processes. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Townsend, Mardie. 1998. Making Things Greener: Motivations and Influences in the Greening of Manufacturing. Ashgate, Publishing, Aldershot, Reino Unido.

Copyrighted material

Udo de Haes, Helias A. 2002. Life-cycle Impact Assessment: Striving Towards Best Practice. Society of Environment Toxicology and Chemistry, Pensacola, FL, EEUUA.

von Weizsäcker, Ernst U., Lovins, Amory B., Lovins, L. Hunter. 1997. Factor Four: Doubling Wealth, Halving Resource Use. Earthscan, Londres, Gran Bretaña.

Preguntas y problemas

1. Como se ha definido en este libro, en los ecosistemas biológicos ocurre un proceso llamado mineralización. Cite y describa un proceso análogo a la mineralización, que ocurra en un ecosistema industrial.
2. ¿Cómo se relacionan con la ecología industrial los términos metabolismo industrial, ecosistema industrial y desarrollo sostenible (sustentable, como se le conoce en México y otros países de América Latina)?
3. ¿Cómo se relaciona la simbiosis industrial con la ecología industrial?
4. Justifique o refute la afirmación de que en un ecosistema industrial operacional sólo se consume energía.
5. ¿En qué sentido el sector del consumidor es la parte más difícil de un ecosistema industrial?
6. ¿En qué sentido podría una "estación lunar" o una colonia en Marte avanzar en la práctica de la ecología industrial?
7. ¿En qué sentido los dispositivos electrónicos modernos de estado sólido ilustran la desmaterialización y la sustitución de material?
8. En lo referente a los recursos materiales ¿Cuál es la diferencia entre desmaterialización y sustitución del material? Use el automóvil como un ejemplo.
9. ¿Cómo se relaciona el "diseño para el reciclaje" (DPR) con la utilidad incorporada?
10. Distinga entre productos consumibles, duraderos (servicio) y reciclables.
11. Liste algunos de los criterios "ambientalmente amigables" que cumple el jabón como artículo consumible.
12. ¿Cuáles son las empresas que sirven para apuntalar el ecosistema industrial de Kalundborg? ¿Cómo podrían compararse a las empresas básicas de un ecosistema industrial propias de regiones agrícolas de México u otro país de América o Europa?
13. Considere una universidad como un ecosistema industrial en que el "consumidor" final es la sociedad que utiliza y se beneficia de los graduados que salen de ella. Describa maneras en que la universidad se ajusta al modelo de un ecosistema industrial y maneras en que no lo hace. ¿Hay algún reciclaje? ¿Puede sugerir maneras en que una universidad podría ser un ecosistema más eficiente?
14. Suponga que se ha propuesto construir un enorme sistema para desviar una cantidad significativa de agua de cercana a la desembocadura del Río Mississippi y bombearla con la energía proporcionada por los parques eólicos gigantes en Texas a lo largo del sur de los Estados Unidos y en el sur de California y el norte de México. Sugiera cómo dicho proyecto podría constituir un ecosistema industrial y qué incluiría. Sugiera ventajas y posibles desventajas.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

15. El agua del río Mississippi que se usaría en el proyecto sugerido en la pregunta anterior contiene nutrientes de algas (plantas) en forma de fosfatos, nitrógeno inorgánico y potasio, que causan crecimiento excesivo de las plantas (eutrofización) en grandes regiones del Golfo de México, cerca de la desembocadura del río. El agua también contiene niveles relativamente altos de compuestos orgánicos que demandan oxígeno, sedimentos y algunos productos químicos industriales que, junto con la eutrofización, producen la formación de una "zona muerta" en ciertos momentos del año en el Golfo de México. Sugiera cómo la ingeniería ecológica pudiera aplicarse al proyecto de agua propuesto, para mitigar estos problemas de contaminación del agua y entregar un producto de agua limpio a los usuarios finales.

16. La globalización de economías es un asunto de litigio. Sugiera cómo la globalización puede relacionarse con la práctica de ecología industrial. Sugiera maneras en que la globalización puede ayudar y puede perjudicar la práctica apropiada de la ecología industrial.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

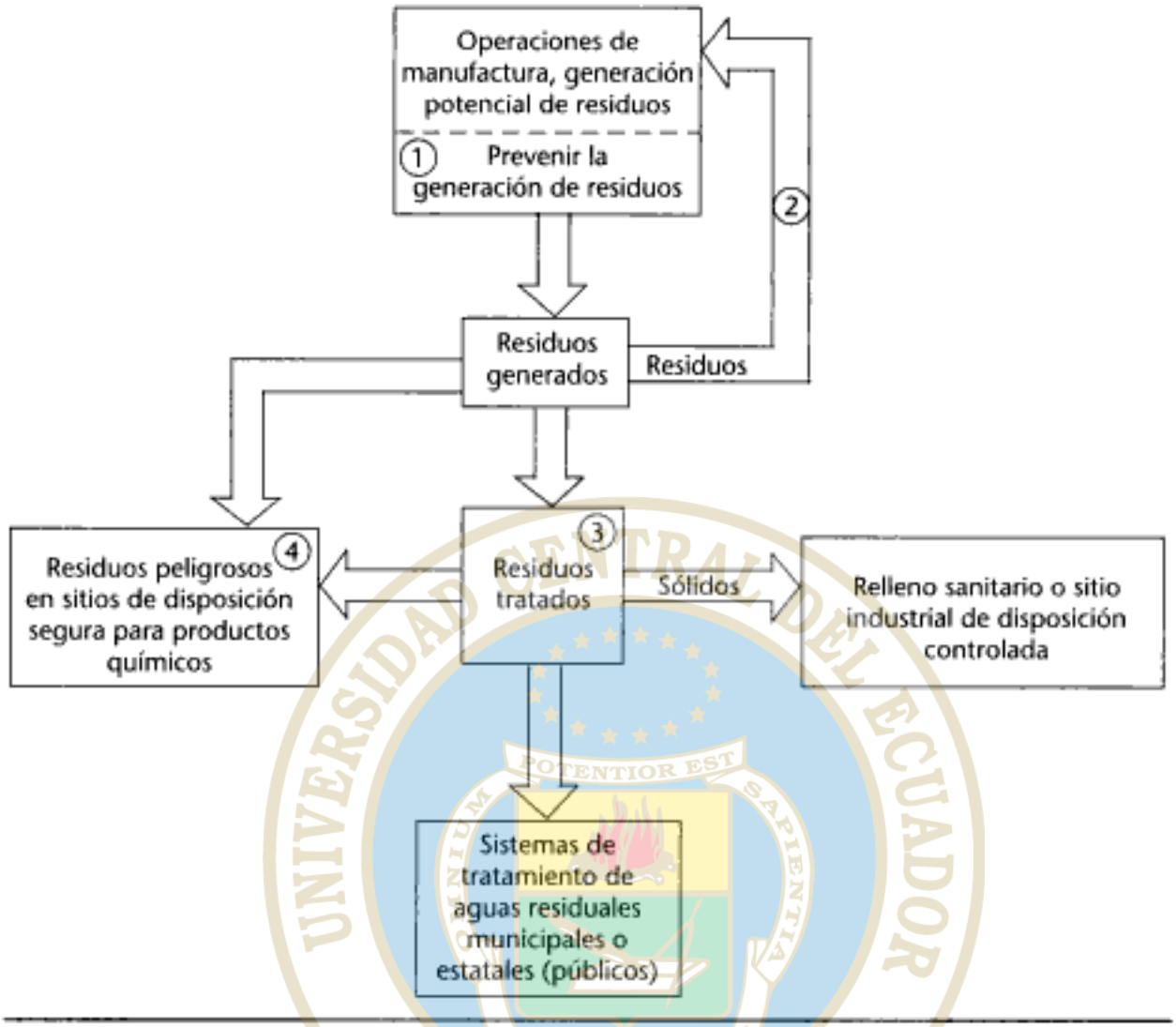


Figura 13.1 Orden de efectividad de las opciones para el manejo del tratamiento de residuos. Los círculos oscuros indican el grado de efectividad desde el más deseable (1) hasta el menos deseable (4)

Las formas en que puede reducirse la cantidad de residuos incluyen la reducción en la fuente, la separación y concentración de los residuos, la recuperación de los recursos y el reciclaje de los residuos. Los enfoques más efectivos para minimizarlos se centran alrededor del control cuidadoso de los procesos de fabricación, teniendo en cuenta las descargas y el potencial para la minimización de residuos en cada etapa de la manufactura. Ver el proceso como un todo (como se perfila para un proceso generalizado de fabricación química en la Figura 13.2), a menudo posibilita la identificación crucial de la fuente de un desecho, como una impureza de la materia prima, un catalizador, o un disolvente del proceso. Una vez que se identifica la fuente, es mucho más fácil tomar las medidas para eliminar o reducir el desecho. El enfoque más efectivo para minimizar los residuos es enfatizar la minimización de éstos como una parte integral del diseño de la planta.

Copyrighted material

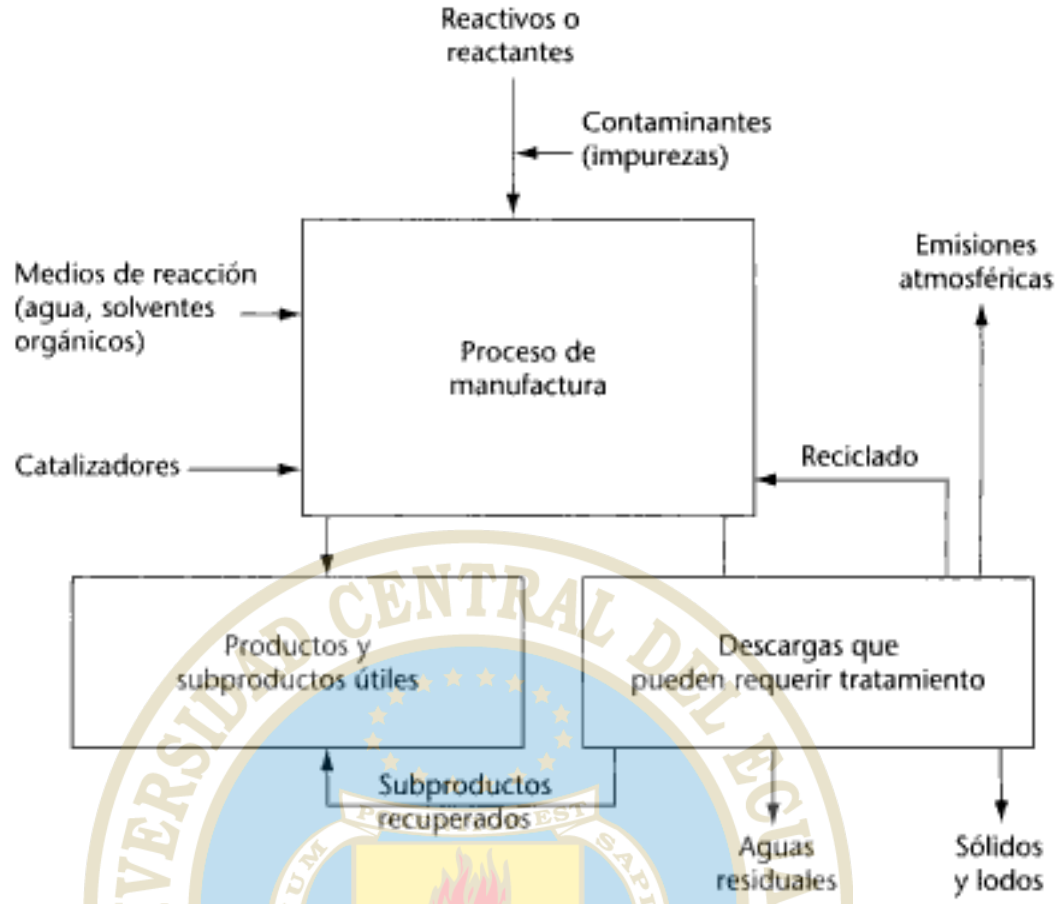


Figura 13.2 Proceso químico de fabricación desde el punto de vista de la minimización de residuos y descargas

Las modificaciones del proceso de fabricación pueden producir la reducción sustancial de los residuos. Algunas de estas modificaciones son de naturaleza química. Los cambios en las condiciones de las reacciones químicas pueden minimizar la producción de sustancias peligrosas como subproductos. En algunos casos los catalizadores potencialmente peligrosos, como los formulados a partir de sustancias tóxicas pueden ser reemplazados por catalizadores que no son peligrosos o que pueden reciclarse en lugar de desecharse. Los residuos pueden ser minimizados por la reducción de su volumen, por ejemplo, desaguando y secando lodos.

Muchos tipos de flujos de residuos son candidatos para la minimización. Como ejemplos de tales flujos de residuos identificados en instalaciones federales del Gobierno de los Estados Unidos de América, se han incluido disolventes usados para limpiar y desengrasar, el aceite usado de motores de gasolina y diesel, sobrantes y residuos de adelgazadores de pintura, anticongelantes, baterías, tintas, películas fotográficas expuestas y residuos patológicos y sanitarios (Ray etal., 1999). Las fuentes de los residuos son tan variadas como las propias corrientes de estos. Los talleres mecánicos desechan aceite de motor y refrigerantes ya usados. Los hospitales, las clínicas y

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

constituyentes inorgánicos (aluminio, cromo y hierro de la corrosión de las partes metálicas; el bario y zinc, que provienen de los aditivos del aceite; el plomo de la gasolina cuando ésta contiene aditivos de plomo).

Reciclaje del aceite de desecho

En la Figura 13.3 se ilustran los procesos que se emplean para convertir el aceite de desecho en un hidrocarburo líquido de alimentación para la formulación de lubricantes. El primero de éstos usa la destilación para eliminar el agua y las fracciones ligeras que provienen de la condensación y del combustible contaminante. El segundo paso del procesado, puede ser una destilación al vacío en la que se obtienen tres productos: aceite para su procesamiento posterior, una parte de aceite combustible y un residuo pesado. La etapa de procesado también puede emplear el tratamiento con una mezcla de disolventes, incluyendo los alcoholes isopropílico y butílico y la metiletilcetona, para disolver el aceite y dejar los contaminantes en forma de lodo; o el contacto con ácido sulfúrico para eliminar contaminantes inorgánicos seguido por el tratamiento con arcilla para eliminar el ácido y los contaminantes que causan olor y color. La tercera etapa que se muestra en la Figura 13.3 emplea la destilación al vacío para separar las existencias de aceite lubricante de la fracción combustible y del residuo pesado. Esta fase del tratamiento, también puede involucrar el hidroacabado, el tratamiento con arcilla y la filtración.



Figura 13.3 Etapas principales en la reelaboración del aceite usado

Combustible de aceite de desecho

Por razones económicas, al aceite de desecho que va a usarse como combustible se le da un tratamiento mínimo de naturaleza física, que incluye la sedimentación, la eliminación de agua y la filtración. Los metales del aceite combustible de desecho se concentran en la ceniza fina que se produce cuando se quema el aceite, lo que puede ser peligroso.

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

(DAF, por sus siglas en inglés, *disolved air flotation*), se inyecta aire en el medio de suspensión bajo presión, cuando ésta se retira el aire sale de la disolución en forma de diminutas burbujas de aire unidas a las partículas suspendidas, lo que causa que las partículas floten en la superficie.

Un paso importante y a menudo difícil del tratamiento de residuos es la **separación de emulsiones**, en la que se causa la agregación y sedimentación de las emulsiones de tamaño coloidal a partir de la suspensión. Para lograr que las partículas se agreguen y sedimenten, pueden usarse la agitación, el calor, los ácidos y la adición de **coagulantes**, que consisten en polielectrolitos orgánicos o sustancias inorgánicas como una sal de aluminio.

Transición de fase

Una segunda clase principal de separación física es la de **transición de fase**, consistente en el cambio de una fase física a otra. Se ejemplifica mejor por la **destilación** que se usa en el tratamiento y reciclaje de disolventes, aceites de desecho, residuos fenólicos acuosos, xileno contaminado con parafina de los laboratorios de histología y mezclas de etilbenceno y estireno. La destilación produce las **colas de destilación**, que son a menudo peligrosas y contaminantes. Éstas consisten en sólidos no evaporados, alquitranes semisólidos y lodos de la destilación. Las colas de destilación de la producción de acetaldehído a partir de etileno (desecho peligroso número K009) y las colas de la destilación de recuperación de tolueno en la producción de disulfoton (K036) son ejemplos específicos. La disposición en vertederos de éstas y de otras colas de destilación peligrosas, que antes se practicaba extensamente, está ahora severamente limitada.

La **evaporación** se emplea normalmente para eliminar el agua de un efluente residual acuoso para concentrarlo. Un caso especial de esta técnica es la **evaporación de capa delgada**, en que los constituyentes volátiles se eliminan calentando una capa delgada de líquido o de lodo residual extendida sobre una superficie caliente.

El **secado**, la eliminación de disolvente o de agua de un sólido o semisólido (lodo) o la eliminación del disolvente de un líquido o una suspensión, es una operación muy importante, porque el agua es a menudo el constituyente principal de los productos de desecho, como los lodos obtenidos en la separación de emulsiones. En el **secado por congelación** o liofilización, el disolvente, normalmente agua, se sublima a partir de un material congelado. Los sólidos y los lodos de residuos peligrosos se secan para reducir la cantidad de residuos, eliminar el disolvente o el agua que podrían interferir con los procesos de tratamiento posteriores y eliminar los constituyentes volátiles peligrosos. La desecación puede, a menudo, mejorarse con la adición de un filtro auxiliar, como la tierra de diatomeas, durante la etapa de filtración.

La desorción "stripping" en inglés o arrastre es un medio de separar los componentes volátiles de los menos volátiles en una mezcla líquida por la

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

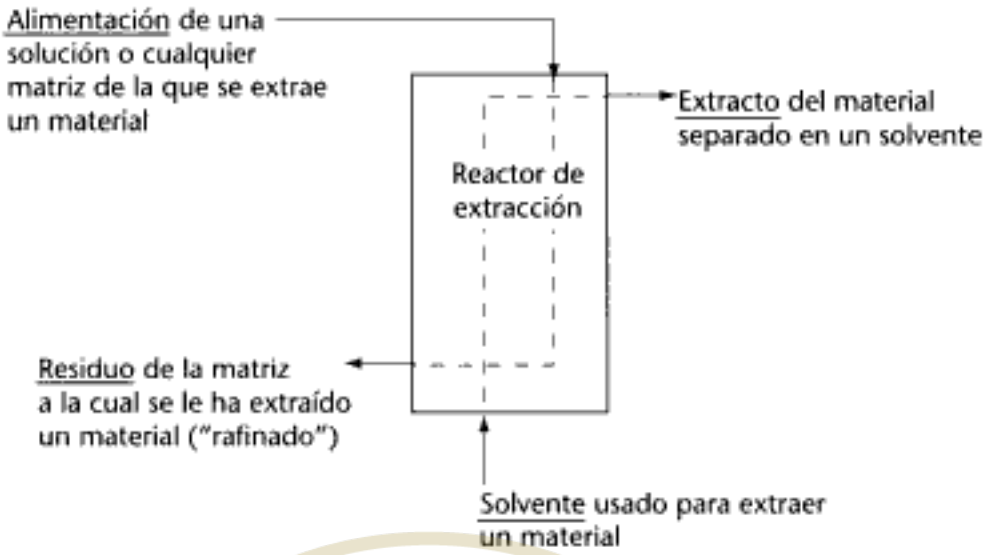


Figura 13.6 Esbozo de los procesos de extracción/lixiviación, con los términos importantes subrayados

de un fluido supercrítico a presión alta, ésta puede liberarse, dando por resultado la separación de la sustancia extraída. El fluido puede entonces comprimirse de nuevo y recircularse a través del sistema de extracción. Algunas posibilidades para el tratamiento de residuos peligrosos por extracción con CO_2 supercrítico incluyen la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales, la extracción de pesticidas de compuestos organohalogenados del suelo, la extracción de aceite de emulsiones usadas en el procesamiento de aluminio y de acero y la regeneración del carbón activado o activo agotado. Los aceites de desecho contaminados con BPC, los metales y el agua pueden purificarse usando etano supercrítico.

La transferencia de una sustancia de una disolución a una fase sólida se llama **sorción**. El sorbente más importante es el **carbón activo**, que en algunos casos se usa para el tratamiento completo de residuos peligrosos, así como para el pretratamiento de corrientes de residuos que entran en procesos como la ósmosis inversa para mejorar la eficiencia del tratamiento y reducir incrustraciones. Los efluentes de otros procesos de tratamiento, como el tratamiento biológico de solutos orgánicos degradables en agua, pueden recibir el acabado o pulimiento con el carbón activado o activo. La sorción con carbón activo es muy eficaz para eliminar del agua materiales de desecho peligrosos que son pobremente solubles en agua y tienen masas moleculares altas, como el xileno, el naftaleno (U165), los hidrocarburos clorados, el fenol (U188) y la anilina. El carbón activado no es eficiente para la eliminación de compuestos orgánicos que son muy solubles en agua o polares.

Pueden usarse otros sólidos distintos al carbón activo para la sorción de contaminantes de los residuos líquidos, como por ejemplo, resinas sintéticas

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

Precipitación química

La precipitación química se usa en el tratamiento de residuos peligrosos principalmente para la eliminación de iones de metales pesados del agua, como se muestra a continuación para la precipitación química del cadmio:

$$Cd^{2+}(aq) + HS^{-}(aq) \rightarrow CdS(s) + H^{+}(aq) \qquad (13.5.2)$$

Precipitación de metales

El medio más ampliamente usado para precipitar iones metálicos es la formación de hidróxidos, como el hidróxido de Cromo(III):

$$Cr^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_3 \qquad (13.5.3)$$

La fuente de ión hidróxido es una base (álcali), como la cal $Ca(OH)_2$, el hidróxido de sodio NaOH, o el carbonato de sódio Na_2CO_3. La mayoría de los iones metálicos tienden a producir precipitados de sal básica, como el sulfato básico de cobre (II), $CuSO_4.3Cu(OH)_2$ que se forma como un sólido cuando se le agrega hidróxido a una disolución que contiene los iones Cu^{2+} y SO_4^{2-}. Las solubilidades de muchos hidróxidos de metales pesados alcanzan un valor mínimo, a menudo a un pH en el intervalo entre 9 y 11, aumentando con el valor creciente del pH, debido a la formación de hidroxicomplejos solubles, como se ilustra por la siguiente reacción:

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad (13.5.4)$$

El método de precipitación química que más se usa es la precipitación de metales en forma de hidróxidos y sales básicas con cal. Puede usarse el carbonato de sodio para precipitar hidróxidos ($Fe(OH)_3.xH_2O$), carbonato ($CdCO_3$), o sales de carbonatos básicos ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$). El anión carbonato produce hidróxido en virtud de su reacción de hidrólisis con el agua:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^{-} + OH^{-} \qquad (13.5.5)$$

El carbonato, solo, no da valores de pH tan altos como lo hacen los hidróxidos de metales alcalinos, los cuales se requieren para precipitar metales que solo forman hidróxidos a valores relativamente altos del pH.

Las solubilidades de algunos sulfuros de metales pesados son sumamente bajas, por lo que la precipitación con H_2S u otros sulfuros (ver la reacción 13.5.2) puede ser un medio de tratamiento muy efectivo. El sulfuro de hidró-

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

geno es un gas tóxico que se considera en sí mismo un desecho peligroso (U135). El sulfuro de hierro(II) (sulfuro ferroso) puede usarse como una fuente segura de ión sulfuro para producir precipitados de este anión con otros metales que son menos solubles que el FeS. Sin embargo, puede producirse el H_2S tóxico cuando los residuos de sulfuro metálico se ponen en contacto con ácido:

$$MS + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2S \qquad (13.5.6)$$

Algunos metales pueden precipitarse de la disolución en forma de metal elemental por la acción de un agente reductor, tal como el borohidruro de sodio

$$4Cu^{2+} + NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow 4Cu + NaBO_2 + 8H^+ \qquad (13.5.7)$$

o con metales más activos en un proceso llamado **cementación**:

$$Cd^{2+} + Zn \rightarrow Cd + Zn^{2+} \qquad (13.5.8)$$

Independientemente del método usado para precipitar un metal, la forma del metal en la disolución de desecho puede ser una consideración importante. Por ejemplo, los metales en forma de quelatos son especialmente difíciles de eliminar.

Coprecipitación de metales

En algunos casos puede aprovecharse el fenómeno de coprecipitación para eliminar metales de los residuos. Un buen ejemplo de esta aplicación es la coprecipitación de plomo del agua residual de la industria de baterías con el hidróxido de hierro(III). Al elevar el pH del agua residual procedente de este tipo de industria, que consiste en ácido sulfúrico diluido y contaminado con el ión Pb^{2+}, precipita el plomo en forma de distintas especies, como $PbSO_4$, $Pb(OH)_2$ y $Pb(OH)_2.2PbCO_3$. En presencia de hierro(III), se forma $Fe(OH)_3$ gelatinoso que coprecipita el plomo, lo que ocasiona una eliminación significativamente mayor de este último elemento, típicamente por debajo de 0.2 ppm.

Oxidación/Reducción

Como se muestra en las reacciones en la Tabla 13.1, la **oxidación** y la **reducción** pueden usarse para el tratamiento y la eliminación de una variedad de residuos inorgánicos y orgánicos. Algunos residuos oxidantes pueden usarse para tratar cianuros y contaminantes oxidables disueltos en el agua. El

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

Tabla 13.2: Productos químicos inorgánicos que pueden tratarse por hidrólisis

Clase de producto químico	Reacción con el agua
Metales activos	
(calcio)	$Ca + 2H_2O \rightarrow H_2 + Ca(OH)_2$
Hidruros	
(hidruro de aluminio y sodio)	$NaAlH_4 + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + NaOH + Al(OH)_3$
Carburos	
(carburo de calcio)	$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$
Amidas	
(amida de sodio)	$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3$
Haluros	
(tetracloruro de silicio)	$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$
Alcóxidos (etóxido de sodio)	$NaOC_2H_5 + H_2O \rightarrow NaOH + C_2H_5OH$

Extracción química y lixiviación

La **extracción química o lixiviación** en el tratamiento de residuos peligrosos es la eliminación de un constituyente peligroso por reacción química con una disolución extractora. Las sales poco solubles de los metales pesados pueden ser extraídas por reacción de los aniones de la sal con H^+, tal como se ilustra por la siguiente reacción:

$$PbCO_3 + H^+ \rightarrow Pb^{2+} + HCO_3^- \qquad (13.5.16)$$

Los ácidos también disuelven compuestos orgánicos básicos como las aminas y la anilina. La extracción con ácidos debe evitarse si están presentes cianuros o sulfuros para prevenir la formación de cianuro de hidrógeno o de sulfuro de hidrógeno, los cuales son tóxicos. Los ácidos débiles no tóxicos, como el ácido acético, CH_3COOH y la sal ácida NaH_2PO_4, son normalmente los más seguros para el uso. Los agentes quelantes como el anión etilendiaminotetraacetato disuelto (EDTA, HY^{3-}), disuelven las sales metálicas insolubles formando especies solubles con los iones metálicos:

$$FeS + HY^{3-} \rightarrow FeY^{2-} + HS^- \qquad (13.5.17)$$

Los iones de metales pesados en suelos contaminados por residuos peligrosos pueden estar presentes en una forma coprecipitada con los óxidos de hierro(III) y manganeso(IV) insolubles, Fe_2O_3 y MnO_2, respectivamente. Estos óxidos pueden disolverse por aplicación de agentes reductores, como

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

Estas reacciones destruyen la materia orgánica y generan el calor requerido para las reacciones endotérmicas, como la ruptura de enlaces C-Cl en los compuestos organoclorados.

Residuos incinerables

Idealmente, los residuos incinerables son materiales predominantemente orgánicos que arden con un contenido calorífico de por lo menos 11,600 kJ/kg (5,000 Btu/lb) y preferentemente mayor de 18,500 kJ/kg (8,000 Btu/lb). Tales valores caloríficos se logran fácilmente con residuos que tienen alto contenido en sustancias orgánicas residuales comúnmente incineradas, como el metanol, acetonitrilo, tolueno, etanol, acetato de amilo, acetona, xileno, metiletilcetona, ácido adípico y acetato de etilo. En algunos casos, sin embargo, es deseable incinerar residuos que no se quemarían por sí solos y que requieren **combustible suplementario**, como el metano y combustibles líquidos de petróleo. Ejemplos de tales residuos son los residuos organoclorados no inflamables, algunos residuos acuosos o suelos en los que la eliminación de un contaminante particularmente molesto vale por el gasto y los problemas de incinerarlo. Los contenidos de materia inorgánica, de agua y de heteroelementos orgánicos de los residuos líquidos son importantes para determinar su incinerabilidad.

Combustible de desecho peligroso

Muchos residuos industriales, como los residuos peligrosos, se queman como **combustible de desecho peligroso** para la recuperación de energía en los hornos y calderas industriales y en los incineradores para residuos no peligrosos, como los incineradores de lodos de alcantarillado. Este proceso se llama **coincineración**, con el cual se manejan más residuos combustibles que los que se queman solamente con el propósito de la destrucción de los residuos. Además de la recuperación del calor de residuos combustibles, es una ventaja importante usar una instalación existente en el sitio para la disposición de los residuos en lugar de un incinerador de residuos peligrosos por separado. Una de las mayores aplicaciones de la coincineración es el uso de líquidos de desecho peligrosos que contienen disolventes organoclorados y otros contaminantes como combustible para la preparación del cemento portland. Los minerales en este material tienen una fuerte afinidad por los gases ácidos como el HCl y los metales pesados son retirados por el cemento.

Sistemas de incineración

En la Figura 13.8 se muestran los cuatro componentes principales de los sistemas de incineración de residuos peligrosos.

La **preparación de los residuos** para los residuos líquidos puede requerir una filtración, la sedimentación para eliminar el material sólido y el agua,

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

residuos que se incineran, es el problema de disposición que plantea la ceniza, especialmente con respecto a la lixiviación potencial de metales pesados.

Tipos de incineradores

Los incineradores de residuos peligrosos pueden dividirse en los siguientes tipos, basándose en el tipo de cámara de combustión:

1. **De horno rotatorio** (aproximadamente el 40% de la capacidad de incineración de residuos peligrosos de los Estados Unidos de América), donde la cámara de combustión primaria es un cilindro rotatorio forrado con materiales refractarios y un dispositivo de postcombustión a continuación del horno para completar la descomposición de los residuos
2. **Incineradores de inyección líquida** (también aproximadamente el 40% de la capacidad de incineración de residuos peligrosos de los Estados Unidos de América), los cuales queman residuos líquidos bombeables dispersados en forma de pequeñas gotitas.
3. **Incineradores de horno fijo** con un solo horno o con varios, en los que ocurre la combustión de residuos líquidos o sólidos.
4. **Incineradores de lecho fluidificado** en los que la combustión de los residuos se lleva a cabo en un lecho de sólido granular (como los formados por caliza) mantenido en estado suspendido (como de fluido) por inyección de aire para eliminar el gas ácido contaminante y los productos en forma de ceniza.
5. **Incineradores de diseño avanzado**, que incluyen **incineradores de plasma** que hacen uso de un plasma sumamente caliente de gas ionizado inyectado a través de un arco eléctrico (Taylor et al. 2003); **reactores eléctricos** que usan paredes del incinerador calentadas por resistencias a alrededor de 2200°C para calentar y pirolizar los residuos mediante transferencia de calor por radiación; **sistemas infrarrojos** que generan una intensa radiación infrarroja pasando electricidad a través de elementos calefactores de resistencias de carburo de silicio ; sistemas de **combustión de sal fundida** (Sirvasankar et al., 2002), que usa un lecho de carbonato de sodio fundido a aproximadamente 900°C para destruir los residuos y retener los contaminantes gaseosos y **sistemas de vidrio fundido** que usan un depósito de vidrio fundido para transferir el calor a los residuos y retener los productos en forma de vidrio poco lixiviable.

Condiciones de la combustión

La clave para la incineración eficaz de residuos peligrosos descansa en las condiciones de combustión. Éstas requieren (1) suficiente oxígeno libre en la zona de combustión para asegurar la combustión de los residuos ; (2) turbu-

Copyrighted material

lencia para la mezcla completa de los residuos, oxidante y (en los casos donde el desecho no tiene el contenido de combustible suficiente para ser quemado solo) combustible suplementario; (3) altas temperaturas de combustión, por encima de 900°C, para asegurar que los compuestos térmicamente resistentes reaccionen y (4) tiempo de residencia suficiente (por lo menos 2 segundos) para permitir que las reacciones ocurran.

Efectividad de incineración

Las normas de la EPA para la incineración de residuos peligrosos se basan en la efectividad de destrucción de los **principales constituyentes orgánicos peligrosos**, PCOP (POHC, por sus siglas en inglés, *principal organic hazardous con stituents*). La medición de estos compuestos antes y después de la incineración da la **eficiencia de eliminación** (EE) según la fórmula,

$$EE = \frac{W_{in} - W_{ef}}{W} \times 100 \qquad (13.7.3)$$

donde Win y Wef son los flujos de masa de entrada (influyente) y salida (efluente) del principal constituyente orgánico peligroso, (PCOP) (en la chimenea más allá de los controles de emisión), respectivamente. Las regulaciones de la EPA de los Estados Unidos requieren la destrucción del 99.99% de los PCOP y la eliminación del 99.9999% ("seis nueves") del 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, comúnmente llamado TCDD o "dioxina". Aquí es importante mencionar que el criterio de la Unión Europea es diferente y está basado en la concentración final del constituyente orgánico peligroso y no en su porcentaje, ya que éste es función de la concentración inicial. Por ejemplo, para las dioxinas, el límite máximo de la UE es de 2 pg/g en aceite o 2 pg/kg peso corporal.

Oxidación con aire húmedo

Los compuestos orgánicos y las especies inorgánicas oxidables pueden ser oxidadas por el oxígeno en disolución acuosa. La fuente de oxígeno normalmente es el aire. Se requieren condiciones bastante extremas de temperatura y presión, con un intervalo de temperatura de 175-327°C y un rango de presión de 270-2,700 kPa (300-3000 psig). Las altas presiones permiten una concentración alta de oxígeno disuelto en el agua y las altas temperaturas posibilitan que la reacción ocurra.

La oxidación por aire húmedo se ha aplicado a la destrucción de cianuros en las aguas residuales de galvanoplastia. La reacción de oxidación para el cianuro de sodio es la siguiente:

$$2Na^+ + 2CN^- + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2HCO_3^- + 2NH_3 \qquad (13.7.4)$$

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

genasas y lacasas que pueden degradar los contaminantes orgánicos. Las plantas que absorben contaminantes orgánicos volátiles, como el benceno, tolueno, etibenceno, xileno y éter metilter-butílico (EMTB), presentan una tendencia indeseable a liberar estos materiales a la atmósfera.

Las variedades de árboles de crecimiento rápido y de raíces profundas son las favoritas para la fitorremediación. Los sauces y álamos, incluyendo variedades híbridas que crecen con rapidez espectacular, son especies elegidas para este tipo de tratamiento. Se han usado cosechas domésticas incluyendo alfalfa, trébol, maíz, centeno, sorgo y soja o soya en suelos contaminados con hidrocarburos del petróleo. También se han usado plantas de tabaco criadas para la fitorremediación en suelos contaminados con cadmio, cobre y zinc.

13.10 Tratamientos en el suelo y con composta

Tratamiento en el suelo

El suelo puede considerarse como un filtro natural para los residuos. El suelo tiene características físicas, químicas y biológicas que pueden habilitar la desintoxicación de los residuos, la biodegradación, la descomposición química y la fijación física y química. Por consiguiente, el **tratamiento en el suelo** de los residuos puede lograrse mezclándolos con el suelo a condiciones apropiadas. En muchos casos la recuperación del suelo contaminado, volviéndolo a hacerlo productivo, es una actividad importante (Paul y Bardos, 2004).

El suelo es un medio natural para varios organismos vivos que pueden tener un efecto en la biodegradación de residuos peligrosos. De éstos, los más importantes son las bacterias, incluyendo las de los géneros *Agrobacterium, Arthrobacteri, Bacillus, Flavobacterius y Pseudomonas*. Los *Actinomycetos* y los hongos son organismos importantes en la descomposición de la materia vegetal y pueden estar involucrados en la biodegradación de los residuos.

Los microorganismos útiles para el tratamiento en el suelo están presentes normalmente en número suficiente para proporcionar el inóculo requerido para su proliferación. El crecimiento de estos microorganismos nativos puede estimularse añadiendo nutrientes y un aceptor de electrones para actuar como oxidante (para la degradación aerobia) acompañado por el mezclado. Los nutrientes que se añaden normalmente son el nitrógeno y el fósforo. El oxígeno puede adicionarse bombeando aire bajo tierra o por tratamiento con peróxido de hidrógeno, H_2O_2. En algunos casos, como el tratamiento de hidrocarburos en o cerca de la superficie del suelo, el cultivo simple proporciona tanto el oxígeno como el mezclado requeridos para el desarrollo microbiano óptimo.

Copyrighted material

Los residuos que son proclives al tratamiento en el terreno son sustancias orgánicas biodegradables. Sin embargo, en el suelo contaminado con residuos peligrosos, pueden desarrollarse cultivos bacterianos que son efectivos en la degradación de compuestos normalmente recalcitrantes a través de su aclimatación durante un largo periodo de tiempo. El tratamiento en el suelo se usa mayormente para residuos de la refinación del petróleo y es aplicable al tratamiento de combustibles y residuos de fugas de tanques de almacenamiento subterráneos. También puede aplicarse a residuos de productos químicos orgánicos biodegradables, incluso a algunos compuestos orgánicos halogenados. El tratamiento en el suelo no es adecuado para residuos que contienen ácidos, bases, compuestos inorgánicos tóxicos, sales, metales pesados y compuestos orgánicos que son excesivamente solubles, volátiles o inflamables.

"Composta" o compost

La composta o biodegradación de residuos peligrosos es la bioconversión de materiales sólidos o solidificados en un medio distinto al suelo. Puede aumentarse el volumen del material sujeto al bioproceso, con materiales como residuos vegetales, papel, desecho municipal o aserrín para retener el agua y posibilitar que el aire penetre al material residual. La composta exitosa de residuos peligrosos depende de varios factores, incluyendo aquéllos discutidos anteriormente bajo tratamiento en el suelo. El primero de éstos es la selección del o los microorganismos apropiados o **inóculo**. Una vez que la degradación va progresando, se mantiene un buen inóculo, recirculando composta usada en cada nuevo lote. Otros parámetros que deben controlarse incluyen el suministro de oxígeno, el contenido de humedad (que debe mantenerse a un mínimo de aproximadamente 40%), el pH (normalmente alrededor de la neutralidad) y la temperatura. El proceso de biodegradación con composta genera calor, por lo que si la masa del montón de conforma el sistema es suficientemente grande, puede calentarse por sí misma en la mayoría de las condiciones ambientales.

Algunos residuos son deficientes en nutrientes, especialmente el nitrógeno, el cual debe proporcionarse de fuentes comerciales o de otros residuos.

13.11 Preparación de los residuos para disposición

La inmovilización, estabilización, fijación y solidificación son términos que describen técnicas similares. Mediante estas técnicas, los residuos peligrosos se colocan en una forma conveniente para su disposición a largo plazo. Estos aspectos del manejo de los residuos peligrosos se tratan a continuación.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

Sorción a una matriz de material sólido

Los residuos líquidos peligrosos, las emulsiones, los lodos y los líquidos libres en contacto con los lodos pueden solidificarse y estabilizarse fijándolos en sorbentes sólidos, entre los que se incluyen el carbón activado o activo (para compuestos orgánicos), cenizas finas, polvo de hornos, arcillas, vermiculita y varios materiales registrados. La sorción puede convertir líquidos y semisólidos en sólidos secos, puede mejorar el manejo de los residuos, reducir la solubilidad de sus constituyentes y usarse para mejorar la compatibilidad del desecho con sustancias como el cemento portland usado para la solidificación y el asentamiento. También pueden usarse sorbentes específicos para estabilizar el pH y el pE (una medida de la tendencia oxidante o reductora de un medio, ver el Capítulo 4).

La acción de los sorbentes puede incluir la retención mecánica simple de los residuos, la sorción física y las reacciones químicas. Es importante hacer corresponder el sorbente con el desecho. Una sustancia con una afinidad fuerte por el agua debe emplearse para residuos que contienen exceso de agua y debe usarse otra con afinidad fuerte para los materiales orgánicos para las residuos con exceso de disolventes orgánicos.

Termoplásticos y polímeros orgánicos

Los materiales de desecho peligrosos pueden mezclarse con líquidos termoplásticos calientes y solidificarse en la matriz del termoplástico enfriada, que es rígida pero deformable. El material termoplástico más usado para este propósito es el betún de asfalto. También se han usado otros termoplásticos, como la parafina y el polietileno, para inmovilizar los residuos peligrosos.

Entre los residuos que pueden inmovilizarse con termoplásticos están los que contienen metales pesados, como los residuos de galvanoplastia. Los termoplásticos orgánicos repelen el agua y reducen la tendencia a la lixiviación en contacto con el agua subterránea. Comparados con el cemento, los termoplásticos añaden relativamente menos material a los residuos.

Una técnica similar a la descrita antes, usa polímeros orgánicos producidos en contacto con residuos sólidos para embeber los residuos en una matriz polimérica. Los tres tipos de polímeros que se han usado para este propósito incluyen polibutadieno, urea-formaldehído y polímeros éster vinílico-estireno. Este procedimiento es más complicado que el uso de termoplásticos pero, en casos favorables, da como resultado un producto en el que los residuos quedan mejor fijados.

Copyrighted material

Vitrificación

La **vitrificación** consiste en embeber los residuos en un material vítreo. En esta aplicación, el vidrio puede considerarse como un termoplástico inorgánico de alta temperatura de fusión. Puede usarse vidrio fundido, o puede sintetizarse vidrio en contacto con los residuos, mezclándolos y calentándolos con los constituyentes del vidrio — dióxido de silicio (SiO_2), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y óxido de calcio (CaO). Otros constituyentes pueden incluir óxido de boro, B_2O_3, que produce un vidrio borosilicatado que es especialmente resistente a los cambios de temperatura y al ataque químico. En algunos casos el vidrio se usa conjuntamente con los procesos de destrucción térmica de residuos, sirviendo para inmovilizar las cenizas de residuos peligrosos. Algunos residuos son perjudiciales a la calidad del vidrio. Por ejemplo, el óxido de aluminio puede impedir que el vidrio funda.

La vitrificación es relativamente complicada y costosa, esto último debido a la energía consumida en fundir el vidrio. A pesar de estas desventajas, es la técnica de inmovilización preferida para algunos residuos especiales y ha sido propuesta para la solidificación de residuos radionucleares porque el vidrio es químicamente inerte y resistente a la lixiviación. Sin embargo, los altos niveles de radioactividad pueden causar su deterioro y disminuir su resistencia a la lixiviación.

Solidificación con cemento

El cemento Portland se usa ampliamente para la solidificación de residuos peligrosos, como los que contienen metales y contaminantes orgánicos (Yilmaz et al., 2003). En esta aplicación, el cemento Portland ofrece una matriz sólida para el aislamiento de los residuos, se une químicamente al agua de los lodos de desecho y puede reaccionar químicamente con los residuos (por ejemplo, el calcio y la base del cemento portland reaccionan químicamente con los residuos de arsénico inorgánico reduciendo su solubilidad). Sin embargo, la mayoría de los residuos se sostienen físicamente en la matriz rígida del cemento Portland, con lo que están sujetos a lixiviación.

Como matriz de solidificación, el cemento Portland es muy aplicable a lodos inorgánicos que contienen iones de metales pesados que forman hidróxidos y carbonatos insolubles en el medio básico del carbonato proporcionado por el cemento. El éxito de la solidificación con cemento Portland depende mucho de si los residuos afectan o no adversamente la fuerza y estabilidad del cemento producido. Algunas sustancias —materia orgánica como petróleo o carbón; algunos cienos y arcillas; sales de sodio de arseniato, de borato, fosfato, iodato y sulfuro y sales de cobre, plomo, magnesio, estaño y zinc— son incompatibles con el cemento Portland porque interfieren con su fraguado y cura, dando un producto mecánicamente débil, que origina el deterioro de la matriz del cemento con el tiempo. Sin embargo, puede obtenerse una forma de disposición bastante buena absorbiendo los residuos orgánicos con un material sólido que, a su vez, sea fijado en cemento Portland.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Solidificación con materiales de silicato

Los **silicatos** insolubles en agua, (sustancias puzolánicas) que contienen silicio oxianiónico como SiO_3^{2-} se usan para la solidificación de residuos. Hay varios tipos de tales sustancias, algunos de los cuales son productos de desecho, como cenizas finas, partículas finas de combustión, arcilla, silicatos de calcio y escorias molidas de alto horno. También pueden usarse silicatos solubles, como el silicato de sodio. La solidificación del silicato normalmente requiere un agente de fraguado, que puede ser el cemento Portland (ver lo anterior), yeso ($CaSO_4$ hidratado), cal, o compuestos de aluminio, magnesio, o hierro. El producto puede variar de un material granulado a un sólido como el hormigón —como sólido. En algunos casos el producto es mejorado por aditivos, como emulsificadores, surfactantes, activadores, cloruro de calcio, arcillas, carbono, zeolitas y otros materiales.

Se tiene constancia del éxito en la solidificación con silicatos de residuos tanto inorgánicos como orgánicos (incluyendo lodos oleosos). Las ventajas y desventajas de la solidificación con silicatos son similares a las de la solidificación con cemento Portland discutido anteriormente. Una consideración que es especialmente aplicable a las cenizas finas es la presencia en algunos materiales de silicatos de sustancias peligrosas que pueden lixiviar arsénico y selenio.

Encapsulación

Como el nombre implica, la encapsulación se usa para cubrir los residuos con un material impermeable para que estos no entren en contacto con sus alrededores. Por ejemplo, una sal residual soluble en agua, encapsulada en asfalto no se disuelve mientras la capa del asfalto permanezca intacta. Un medio de encapsulación comúnmente usado son los termoplásticos, asfalto y ceras calientes fundidas que solidifican cuando se enfrían. Una aproximación más sofisticada a la encapsulación es formar resinas poliméricas de sustancias monómeras en presencia de los residuos.

Fijación química

La **fijación química** es un proceso que transforma una sustancia residual peligrosa en una forma menos móvil, menos tóxica por medio de una reacción química que altera químicamente el desecho. La fijación física y la química ocurren a menudo juntas y a veces es difícil distinguir entre ellas. Los silicatos inorgánicos poliméricos que contienen algo de calcio y algo de aluminio son los materiales más ampliamente usados como matriz de fijación. Muchos tipos de metales pesados son fijados tanto químicamente como físicamente en tales matrices. Igualmente, algunos residuos orgánicos son ligados por reacciones con constituyentes de la matriz.

Copyrighted material

13.12 Disposición final de residuos

A pesar de la destrucción, el tratamiento y las técnicas de inmovilización usadas, siempre quedará, de los residuos peligrosos, algún residuo que tiene que ser dispuesto en alguna parte. Esta sección trata brevemente la disposición final de cenizas, sales, líquidos, líquidos solidificados y otros residuos que deben colocarse donde se minimice su impacto.

Disposición sobre el suelo

La mejor manera de guardar los residuos sólidos es, esencialmente, en una pila diseñada para prevenir la erosión y la infiltración de agua, sobre el suelo. Quizás su ventaja más importante es que evita la infiltración del agua subterránea que puede dar por resultado lixiviación y contaminación del agua subterránea, común en los almacenamientos en pozos y vertederos. En una instalación de disposición sobre el terreno apropiadamente diseñada, cualquier lixiviado que se produzca drena rápidamente por gravedad al sistema de recolección o recogida donde puede ser detectado y tratado.

La disposición sobre el suelo puede llevarse a cabo con un montículo de almacenamiento depositado sobre una capa de arcilla compactada cubierta con un revestimiento de membrana impermeable, extendidos algo encima de la superficie original del terreno, de forma que permita el flujo y recolección de lixiviados. Las pendientes alrededor de los bordes del montículo de almacenamiento deben ser suficientemente grandes para permitir un buen drenaje de las precipitaciones, pero lo bastante suaves como para detener la erosión.

Vertederos o rellenos sanitarios

El **vertedero** ha sido históricamente la manera más común de disponer los residuos sólidos, tanto no peligrosos como peligrosos y algunos líquidos, aunque está siendo severamente limitado en muchas naciones por las nuevas regulaciones y los altos costos asociados a la ocupación de terreno. El vertedero implica una disposición que es al menos parcialmente subterránea en celdas excavadas, canteras, o depresiones naturales. Normalmente el relleno se continúa sobre el terreno para utilizar el espacio lo más eficazmente posible y proporcionar una pendiente para el drenaje de las precipitaciones.

La mayor preocupación medioambiental asociada con un vertedero de residuos peligrosos es la generación de lixiviados por la infiltración de agua superficial y subterránea con la contaminación resultante de los suministros de agua subterránea. Los vertederos modernos de residuos peligrosos proporcionan sistemas elaborados para contener, recoger o recolectar y controlar tales lixiviados.

Copyrighted material

Hay varios componentes en un vertedero moderno. Un vertedero debe colocarse en un medio compactado, de baja permeabilidad, preferentemente arcilla cubierto de un revestimiento de membrana flexible que consiste en un material impermeable. Este revestimiento se cubre con material granulado en el que se instala un sistema de drenaje secundario. A continuación otro revestimiento de membrana flexible sobre el que se instala un sistema de drenaje primario para la eliminación del lixiviado. Este sistema de drenaje se cubre con una capa de medio filtrante granulado sobre el que se disponen los residuos. En el vertedero, los diferentes tipos de residuos son separados por bermas que consisten en arcilla o tierra cubiertos con el material del revestimiento. Cuando se ha llenado completamente, los residuos se cubren con un material impermeable para prevenir la infiltración de agua superficial y se recubre con tierra o suelo compactado. Además de la recolección o recogida de los lixiviados, debe proveerse un sistema para tratar los gases desprendidos, particularmente cuando se han dispuesto en el vertedero materiales biodegradables generadores de metano.

Los revestimientos de membranas flexibles se hacen generalmente de polietileno clorosulfonado o plástico, incluyendo el polietileno tratado con cloro, polietileno de alta densidad y cloruro de polivinilo. Estos son un componente clave de los vertederos modernos. Los revestimientos controlan la filtración hacia fuera y la infiltración hacia el vertedero. Obviamente, los revestimientos tienen que cumplir severas normas para servir a su propósito. Además de ser impermeable, el material del revestimiento debe ser fuertemente resistente a la biodegradación, al ataque químico y al rasgado.

El **recubrimiento** impermeable que se instala sobre los residuos previene la infiltración de cantidades excesivas de agua superficial y la liberación de residuos hacia el suelo y la atmósfera. Estas barreras consisten en una variedad de formas y son a menudo multicapas. Algunos de los problemas que ocurren con las barreras son asentamiento, erosión, encharcamiento, daños por roedores y penetración de raíces de plantas.

Embalse superficial de líquidos

Muchos residuos líquidos peligrosos, suspensiones y lodos se colocan en embalses superficiales que normalmente sirven para el tratamiento y a menudo se diseñan para su llenado, al igual que los sitios de disposición controlada o vertederos. La mayoría de los residuos líquidos peligrosos y una parte significativa de sólidos se sitúan en embalses superficiales en alguna etapa de tratamiento, almacenamiento o disposición.

Un embalse superficial puede consistir en un foso excavado, una estructura formada por diques o una combinación de ambos. La construcción es similar a la discutida anteriormente para los vertederos, en los que el fondo y las paredes deben ser impermeables a los líquidos y deben tomarse medidas para la recolección o recogida de los lixiviados. Los desafíos químicos y

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

mecánicos a los materiales del revestimiento en los embalses superficiales son importantes, de manera que la ubicación geológica apropiada y la construcción con pisos y paredes compuestas de arcilla y tierras de baja permeabilidad son importantes para prevenir la contaminación, que pudiera presentarse a causa de las fugas en estas instalaciones.

Disposición de líquidos en pozos profundos

La **disposición en pozos profundos** de líquidos consiste en inyectarlos bajo presión en un estrato subterráneo aislado de los acuíferos por un estrato de roca impermeable. La primera experiencia con este método se obtuvo en la industria del petróleo, donde se requiere la disposición de grandes cantidades de agua residual salina coproducida con el petróleo crudo. El método se extendió posteriormente a la industria química para la disposición de salmueras, ácidos, soluciones de metales pesados, líquidos orgánicos y otros líquidos.

Deben considerarse varios factores para la disposición en pozos profundos. Los residuos se inyectan en una región de temperatura y presión elevadas, que puede causar que ocurran reacciones químicas que involucran los constituyentes del residuo y el estrato mineral. Los aceites, sólidos y gases en los residuos líquidos pueden causar problemas como tupiciones. La corrosión puede ser severa. Los microorganismos pueden tener también efectos. La mayoría de los problemas por estas causas pueden mitigarse por el pretratamiento adecuado del residuo.

La preocupación más seria en cuanto a la disposición en pozos profundos es la contaminación potencial del agua subterránea. Aunque la inyección se hace en acuíferos salinos permeables presumiblemente aislados de los acuíferos que contienen agua potable, puede ocurrir contaminación. Las rutas principales de contaminación incluyen las fracturas, fallas y otros pozos. El pozo de disposición de por sí puede actuar como una ruta de contaminación si no está debidamente construido y aislado o si está dañado.

13.13 Lixiviados y emisiones de gases

Lixiviados

La producción de lixiviados contaminados es una posibilidad que ocurre en la mayoría de los sitios de disposición. Por consiguiente, los nuevos vertederos para residuos peligrosos requieren de sistemas de recolección o recogida y tratamiento como ya se mencionó en la Sección 13.12. Requiriéndose que muchas de las instalaciones más antiguas deben re-equiparse con estos sistemas.

Los procesos químicos y bioquímicos tienen el potencial de poder causar algunos problemas a los sistemas de recolección o recogida de lixiviados.

Copyrighted material

Uno de estos problemas es la *tupición* por óxidos hidratados insolubles de manganeso(IV) y de hierro(III) al exponerse al aire como ya se describió para los pozos de agua en la Sección 15.9.

El lixiviado es un agua que se ha contaminado por componentes de los residuos cuando se infiltra a través de un sitio de disposición de residuos. Contiene constituyentes de desecho que son solubles, que no son retenidos por el suelo y que no son degradados química o bioquímicamente. Algunos de los constituyentes potencialmente dañinos del lixiviado son producto de transformaciones químicas o bioquímicas de los residuos.

El mejor enfoque para el manejo del lixiviado es prevenir su producción limitando la infiltración de agua en el sitio. Las velocidades de producción de los lixiviados pueden ser muy bajas cuando los sitios se seleccionan, se diseñan y se construyen con la producción mínima de lixiviados como el principal objetivo. Una barrera de baja permeabilidad, bien mantenida, sobre el vertedero, es muy importante para minimizar la generación de lixiviados.

Tratamiento del lixiviado de residuos peligrosos

El primer paso para tratar el lixiviado es caracterizarlo totalmente, en particular con un análisis químico completo de los posibles constituyentes de los residuos y de sus productos químicos y metabólicos. También debe determinarse la biodegradabilidad de los constituyentes del lixiviado. Las opciones disponibles para el tratamiento del lixiviado de residuos peligrosos son, generalmente, los proceso físicos, químicos y bioquímicos para tratar aguas residuales industriales, tal y como ya se mencionó anteriormente en este capítulo y en el Capítulo 8.

Emisiones de gases

Cuando hay residuos biodegradables, se producen los gases metano y dióxido de carbono por degradación anaerobia en los vertederos (ver la reacción 13.8.1). También se producen gases por procesos químicos con residuos pretratados inadecuadamente, como puede ocurrir en la hidrólisis del carburo de calcio para producir acetileno:

$$CaC_2 + 2H_2O \; C_2H_2 + Ca(OH)_2 \qquad (13.13.1)$$

El sulfuro de hidrógeno, H_2S, tóxico y de olor fuerte, puede generarse por la reacción química de los sulfuros con ácidos o por la reducción bioquímica de sulfatos por bacterias anaerobias (Desulfovibrio) en presencia de materia orgánica biodegradable:

$$SO_4^{2-} + 2\,[CH_2O] + 2H^+ \xrightarrow[\text{anaerobias}]{\text{Bacterias}} H_2S + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (13.13.2)$$

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO
Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

ciones bioquímicas para el tratamiento *in situ*. Además, la mayoría de los sitios contienen una mezcla de constituyentes peligrosos que podrían requerir varias enzimas diferentes para su desintoxicación.

Tratamiento de lecho permeable

Algunas plumas de aguas subterráneas contaminadas por residuos disueltos pueden tratarse por medio de **barreras permeables reactivas subsuperficiales** que consisten en un lecho permeable de material colocado en una
650 trinchera, a través de la cual debe fluir el agua subterránea. La caliza en un lecho permeable neutraliza los ácidos y precipita algunos hidróxidos o carbonatos de metales pesados. Las resinas sintéticas de intercambio iónico pueden usarse en un lecho permeable para retener metales pesados y hasta algunas especies aniónicas, aunque la competencia con las especies iónicas presentes en el agua subterránea natural puede causar algunos problemas con su uso. El carbón activado o activo en un lecho permeable elimina algunos compuestos orgánicos, especialmente aquellos menos solubles de gran masa molar.

El hierro zerovalente granulado hierro (0), ofrece algunas ventajas como un medio de lecho permeable. Este material actúa como un agente reductor y puede desclorar compuestos organoclorados que son resistentes a la biodegradación. Además de usarse para tratar aguas subterráneas contaminadas con compuestos organoclorados, las barreras permeables que contienen hierro zerovalente se han usado también para tratar aguas subterráneas contaminadas con compuestos inorgánicos, metales, residuos de municiones y radionúclidos (Kennecke y Mc Cutcheon, 2003).

El tratamiento por lecho permeable requiere cantidades relativamente grandes de reactivos, lo que hace poco competitivo con el uso de carbón activo y las resinas de intercambio iónico. Además, es poco probable que alguno de estos materiales pueda ser recuperado y regenerado como se hace cuando se usan en columnas para tratar agua residual. Además, los iones tomados por los intercambiadores iónicos y las especies orgánicas retenidas por el carbón activado o activo pueden liberarse posteriormente causando problemas subsecuentes. Finalmente, un lecho permeable que ha sido verdaderamente efectivo en retener materiales de desecho puede, en sí mismo, ser considerado un desecho peligroso, lo cual requiere tratamiento y disposición especiales.

Procesos térmicos *in situ*

El calentamiento de residuos *in situ* puede usarse para eliminar o destruir algunos tipos de sustancias peligrosas. Para este propósito se han propuesto el calentamiento por inyección de vapor, las radio frecuencias y las microon-

Copyrighted material

das. Los residuos volátiles transferidos a la superficie por calentamiento pueden recolectarse o recogerse y retenerse como líquidos condensados o bien por carbón activo.

Un enfoque para inmovilizar residuos *in situ* es la vitrificación a altas temperaturas usando calentamiento eléctrico. Este proceso involucra verter grafito conductor sobre la superficie entre dos electrodos y pasar una corriente eléctrica entre ellos. En principio, el grafito se pone muy caliente y se derrite dentro del suelo dejando una escoria vítrea a su paso. Las especies volátiles que se desprenden quedan retenidas y, si la operación es exitosa queda en el lugar una escoria no lixiviable. Es fácil imaginar los problemas que podrían ocurrir, incluyendo las dificultades en obtener una fusión uniforme, problemas con la infiltración de agua subterránea y un consumo muy alto de electricidad.

Inundación y lavado de suelos

Para limpiar suelos contaminados con residuos peligrosos puede usarse la extracción con agua que contenga varios aditivos. Cuando el tratamiento se realiza in situ, bombeando agua y extrayéndola después, el proceso se llama inundación ("flushing" en inglés). Cuando el suelo contaminado se extrae y se pone en contacto con el líquido, el proceso se llama lavado ("washing" en inglés). Aquí, se usa el término lavado en referencia a ambos procesos.

La composición del líquido usado para lavar el suelo depende de los contaminantes que deben eliminarse. El medio de lavado puede consistir en agua pura o puede contener ácidos (para lixiviar metales o neutralizar contaminantes alcalinos del suelo), bases (para neutralizar ácidos contaminantes), agentes quelantes (para solubilizar metales pesados), surfactantes (para reforzar la eliminación de contaminantes orgánicos del suelo y mejorar la capacidad del agua para emulsionar las especies orgánicas insolubles) o agentes reductores (para reducir las especies oxidadas). Los contaminantes del suelo pueden disolverse, formar emulsiones o reaccionar químicamente. Las sales de metales pesados, los hidrocarburos aromáticos más ligeros, como tolueno y xileno; los organohaluros ligeros, como tricloro o tetracloroetileno y los aldehídos y cetonas de masa molar desde ligera hasta media, pueden eliminarse del suelo mediante lavado.

Literatura citada

Abda, Moshe, Oren, Yoram. 1993. "Removal of Cadmium and Associated Contaminants from Aqueous Wastes by Fibrous Carbon Electrodes". *Water Research*, **27**, 1535-1544.

Cheng, Jiayang. 2003. Anaerobic Processes for Waste Treatment. Water Environment Research, **75**, 505-535.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Ellis, Jeffrey I. 1998. "Waste Water Recycling and Pre-treatment Systems: an Alternative to Oil/Water Separators". *Proceedings of the Annual Meeting of the Air Waste Management Association*, **91**, 1052-6102.

Hall, Freddie E., Jr. 1997. "OC-ALC Hazardous Waste Minimization Strategy: Reduction of Industrial Biological Sludge from Industrial Wastewater Treatment Facilities". *Proceedings of the Annual Meeting of the Air Waste Management Association*, 90, 1052-6102.

Kennecke, John F., McCutcheon, Steven C. 2003. "Use of Pretreatment Zones and Zerovalent Iron for the Remediation of Chloroalkenes in an Oxic Aquifer". *Environmental Science and Technology*, **37**, 2829-2835.

Paul, Nathanail C., Bardos, Paul. 2004. Reclamation of Contaminated Land. Wiley, Hoboken, NJ.

Peller, Julie, Wiest, Olaf, Kamat, Prashant V. 2003. "Synergy of Combining Sonolysis and Photocatalysis in the Degradation and Mineralization of Chlorinated Aromatic Compounds". *Environmental Science and Technology*, **37**, 1926-1932.

Ríos-Enríquez, Miguel Ángel. 2005. Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton. Tesis de doctorado en ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. México D.F. México.

Ray, Chittaranjan, Jain, Ravi K., Donahue, Bernard A., Smith, E. Dean. 1999. "Hazardous Waste Minimization Through Life Cycle Cost Analysis at Federal Facilities". *Journal of the Air and Waste Management Association*, **49**, 17-27.

Richardson, 1995. Kelly E. Bursztynsky, Terry. "Refinery Waste Minimization". *Proceedings of HAZMACON 95*, 505-513.

Shibata, Junji, Morikawa, Masataka, Yoshikawa, Norio, Murayama, Norihiro, Yamamoto, Hideki. 2003. *Proceedings of the International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie*, Minerals, Metals & Materials Society, pp. 853-860. EEUUA. Warrendale, PA, "Recovery of Phosphoric Acid in Waste Acid Mixtures Discharged from the Liquid Crystal Industry by Solvent Extraction".

Sivasankar, Pandeti, Patil, Jaya Kumar P., Salan, Jerry S., Buckley, Steven G. 2002. "Thermal Treatment of Chlorinated and Metal-Containing Wastes Using Molten Salt Oxidation". En *Proceedings of the 21st Annual International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies*, University of Maryland, pp. 780-792. College Park, MD, EEUUA.

Smallwood, Ian M. 2002 *Solvent Recovery Handbook* 2a ed., Blackwell Publishing Ltd., Osney Mead, Oxford, Reino Unido.

Taylor, Patrick R., Wang, Wenming, Vidal, Edgar E. 2003. "Thermal Plasma Treatment of Metal and Material Wastes". En *Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies*. Florian Kongoli, Ed., Yazawa International Symposium, pp. 977-990. San Diego, CA, EEUUA.

Teel, Amy L., Watts, Richard J. 2002. "Degradation of Carbon Tetrachloride by Modified Fenton's Reagent". *Journal of Hazardous Materials*, **94**, 179-189.

Yilmaz, Olcay, Unlu, Kahraman, Cokca, Erdal. 2003. "Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Containing Metals and Organic Contaminants". *Journal of Environmental Engineering*, **129**, 366-376.

Copyrighted material

Referencias complementarias

Anónimo. 1998. *Waste Characterization and Treatment*. 1998. Society for Mining Metallurgy & Exploration, Littleton, CO, EEUUA.

Armour, Margaret-Ann. 1996. *Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide*, CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Barth, Edwin F. 1990. *Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes*. Pollution Technology Review, No 186. Noyes Publications, Park Ridge, NJ. EEUUA.

Bierma, Thomas J., Waterstraat, Frank L. 1999. *Waste Minimization through Shared Savings: Chemical Supply Stategies*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Bodocsi, A., Ryan, Michael E., Rumer, Ralph R. Eds. 1995. *Barrier Containment Technologies for Environmental Remediation Applications*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Bumble, Stan. 2000. *Computer Simulated Plant Design for Waste Minimization/Pollution Prevention*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Cheremisinoff, Nicholas P. 1998. *Groundwater Remediation and Treatment Technologies*. Noyes Publications, Westwood, NJ, EEUUA.

Cheremisinoff, Nicholas P. 1996. *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, EEUUA.

Cheremisinoff, Paul N. 1995. *Waste Minimization and Cost Reduction for the Process Industries*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, EEUUA.

Childers, Darin G. 1998. *Environmental Economics: Profiting from Waste Minimization: A Practical Guide to Achieving Improvements in Quality, Profitability, and Competitiveness through the Prevention of Pollution*. Water Environment Federation, Alexandria, VA, EEUUA.

Ciambrone, David F. 1996. *Waste Minimization As a Strategic Weapon*. CRC Press/ Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Clark, J. H., Ed. 1995. *Chemistry of Waste Minimization*. Blackie Academic and Professional, Nueva York, EEUUA.

Clark, Nancy Crull, Anna, 1997. *Bioremediation of Hazardous Wastes. Wastewater, and Municipal Waste*. Business Communications Co., Norwalk, CT, EEUUA.

Davis, John W. 1999. *Fast Track to Waste-Free Manufacturing: Straight Talk from a Plant Manager*. Productivity Press, Portland, OR, EEUUA.

Epps, John A. Tsang, Chin-Fu. Eds. 1996. *Industrial Waste: Scientific and Engineering Aspects*. Academic Press, San Diego, CA, EEUUA.

Freeman, Harry, Harris, Eugene F. Eds. 1995. *Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies*. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, EEUUA.

Frosch, Robert A. 1995. "Industrial Ecology: Adapting Technology for a Sustainable World". *Environment Magazine*, **37**, 16-37. EEUUA.

Gilliam, Michael T., Wiles, Carlton G. Eds. 1992. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes ASTM Special Technical Publication, 1123, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EEUUA.

Haas, Charles N., Vamos, Richard J. 1995. *Hazardous and Industrial Waste Treatment*. Prentice Hall Press, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

Hester, R. E., Harrison, R. M. 1995. *Waste Treatment and Disposal*. Issues in Environmental Science and Technology, 3, Royal Society of Chemistry, Londres, Reino Unido.

Hickey, Robert F., Smith, Gretchen. Eds. 1996. *Biotechnology in Industrial Waste Treatment and Bioremediation*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Hinchee, Robert E., Skeen, Rodney S., Sayles, Gregory D. 1995. *Biological Unit Processes for Hazardous Waste Treatment*. Battelle Press, Columbus, OH EEUUA.

Karnofsky, Brian, Ed. 1996. *Hazardous Waste Management Compliance Handbook*. 2a ed., Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUUA.

LaGrega, Michael D., Buckingham, Phillip L., Evans, Jeffrey C. 1994. *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Long, Robert B. 1995. *Separation Processes in Waste Minimization*. Marcel Dekker, Nueva York, EEUUA.

Lewandowski, Gordon A., DeFilippi, Louis J. 1997. *Biological Treatment of Hazardous Wastes*. Wiley, Nueva York, EEUUA.

Madu, Christian N. 2001. *Handbook of Environmentally Conscious Manufacturing*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

National Research Council. 1997. *Review and Evaluation of Alternative Chemical Disposal Technologies*. National Academy Press, Washington, D.C., EEUUA.

Nemerow, Nelson. 1995. *Zero Pollution for Industry: Waste Minimization Through Industrial Complexes*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Oh, Chang H., Chang, Ho Oh. 2001. *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Pohanish, Richard P. Ed. 2001. Sittig's *Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*. 4a ed., William Andrew Publishing, Norwich, Nueva York, EEUUA.

Reed, Sherwood C., Crites, Ronald W., Middlebrooks, E. Joe. 1995. *Natural Systems for Waste Management and Treatment*. McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Roberts, Stephen M., Teaf, Christopher M., Bean, Judy A. Eds. 1999. *Hazardous Waste Incineration: Evaluating the Human Health and Environmental Risks*. CRC Press/ Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Rossiter, Alan P. Ed. 1995. *Waste Minimization Through Process Design*. McGraw-Hill, Nueva York, EEUUA.

Santoleri, Joseph J., Reynolds, Joseph, Theodore, Louis. 2000. *Introduction to Hazardous Waste Incineration*. 2a ed., Wiley-Interscience, Nueva York, EEUUA.

Sellers, Kathleen. 1999. *Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation*. CRC Press/ Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Tang, Walter Z. 2003. Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes. CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Tedder, D. William Pohland, Frederick G. Eds. 2000. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management*. 8. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, EEUUA.

Thomas, Suzanne T. 1995. *Facility Manager's Guide to Pollution Prevention and Waste Minimization*. BNA Books, Castro Valley, CA, EEUUA.

Watts, Richard J. 1997. *Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors*. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

Capítulo 14

Análisis químico ambiental

14.1 Introducción al análisis químico ambiental

Para llevar a cabo su cometido, es necesario que los científicos ambientales conozcan la naturaleza y las cantidades de los contaminantes y de otras especies químicas en el agua, el aire, el suelo y los sistemas biológicos. Por consiguiente, las técnicas modernas de análisis químico, empleadas adecuadamente, son esenciales para la química ambiental. Estamos en un periodo muy excitante en la evolución de la química analítica, caracterizado por el desarrollo de nuevas y mejores técnicas de análisis que permiten la detección de niveles mucho más bajos de especies químicas y un incremento notable del número de datos a obtener. No obstante, estos desarrollos plantean algunos desafíos. Debido a los bajos límites de detección alcanzados por algunos instrumentos, es ahora posible detectar cantidades de contaminantes que hubieran escapado anteriormente a la detección. Esta sensibilidad analítica extrema causa dificultades con respecto al establecimiento de los límites máximos aceptables de varios contaminantes. La producción incrementada de datos propiciados por los instrumentos automatizados ha abrumado en muchos casos la capacidad humana para asimilarlos y entenderlos.

Todavía quedan retos en el desarrollo y la utilización de las técnicas de análisis químico ambiental. No es el menor de estos problemas conocer qué especies deben medirse o, incluso, si un análisis debe o no realizarse. La calidad y la selección de los análisis son mucho más importantes que el número de análisis realizados. De hecho, puede plantearse como un argumento persuasivo que, dadas las capacidades modernas en química analítica, se realizan un número excesivo de análisis de muestras ambientales, pero que si se planearan más, un número menor de análisis, darían una información más útil.

Este capítulo trata algunos de los aspectos generales del análisis químico ambiental, que puede subdividirse en varias categorías que se traslapan. Éstas incluyen el análisis del agua y del agua residual, el análisis de residuos

Copyrighted material

y sólidos, el análisis del aire y de gases y el análisis de materiales biológicos y sustancias xenobióticas, los cuales se tratan brevemente en este capítulo, considerando un número amplio de analitos (especies medidas).

14.2 Análisis de muestras de agua

Propiedades físicas que se miden en el agua

Las propiedades físicas del agua que se determinan normalmente son su color, residuos sólidos, olor, temperatura, conductividad específica (eléctrica) y turbidez. La mayoría de estos términos se explican por sí mismos y no se discutirán en detalle. Todas estas propiedades influyen en la química del agua o bien la caracterizan. Por ejemplo, los sólidos surgen de las sustancias químicas suspendidas o disueltas en el agua y se clasifican físicamente como totales, filtrables, no filtrables o volátiles. La conductividad específica (eléctrica) es una medida del grado en que el agua conduce la corriente alterna y refleja, por consiguiente, la concentración total de material iónico disuelto. Por necesidad, algunas propiedades físicas deben medirse en el agua sin tomar muestras (ver a continuación la discusión sobre el muestreo del agua).

Muestreo del agua

La descripción detallada de los procedimientos de muestreo del agua está más allá del alcance de este texto. Debe enfatizarse, sin embargo, que la adquisición de datos significativos demanda el uso de procedimientos correctos de muestreo, transporte y almacenamiento (conocido en México como "cadena de custodia"). Estos procedimientos pueden ser bastante diferentes para las distintas especies en el agua. En general, deben tomarse muestras separadas unas para los análisis químicos y otras para los análisis biológicos, porque sus técnicas de muestreo y conservación difieren significativamente. Normalmente, mientras más corto sea el intervalo de tiempo entre la toma de la muestra y el análisis, más preciso será el mismo. De hecho, algunos análisis deben realizarse en el campo algunos minutos después de la toma de la muestra. Otros, como la determinación de temperatura, deben hacerse en el propio reservorio o cuerpo de agua. Unos minutos después de la toma, el pH del agua puede cambiar, los gases disueltos (oxígeno, dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el cloro) pueden volatilizarse, mientras que otros gases (oxígeno, dióxido de carbono) pueden absorberse de la atmósfera. Por consiguiente, los análisis de temperatura, pH y los gases disueltos siempre deben realizarse en el campo. Además, la precipitación del carbonato de calcio acompaña los cambios en la relación pH-alcalinidad-carbonato de calcio después de la toma de muestras. De esta

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

manera, el análisis de una muestra después de estar estancada puede dar valores erróneamente bajos para el calcio y para la dureza total.

Las reacciones de oxidación-reducción pueden causar errores sustanciales en el análisis. Por ejemplo, el hierro(II) soluble y el manganeso(II) se oxidan a compuestos de hierro(III) y manganeso(IV) insolubles, cuando una muestra anaerobia de agua se expone al oxígeno atmosférico. La actividad microbiana puede reducir los valores de fenol o de la demanda bioquímica de oxígeno (BOD), cambiar el equilibrio nitrato-nitrito-amoníaco o alterar las proporciones relativas sulfato/sulfuro; el yoduro y el cianuro se oxidan frecuentemente; el cromo(VI) en disolución puede reducirse a cromo(III) insoluble; el sodio, el silicato y el boro se lixivian de las paredes de los recipientes de vidrio.

Las muestras pueden dividirse en dos categorías principales:

1. **Muestras puntuales**, que son aquellas que se toman en un solo instante y en un solo lugar y, por consiguiente, son muy específicas con respecto al tiempo y la localización y
2. **Muestras compuestas**, que son las tomadas durante un lapso de tiempo y pueden abarcar también localidades diferentes. En principio, los resultados promedio de un gran número de muestras puntuales dan la misma información que una muestra compuesta. Una muestra compuesta tiene la ventaja de proporcionar un cuadro global a partir de un sólo análisis. Por otro lado, puede pasar por alto las concentraciones extremas y variaciones importantes que ocurren en el tiempo y el espacio.

Dispositivos de extracción en fase sólida

La facilidad y efectividad de varios tipos de dispositivos en fase sólida para el muestreo de agua están aumentando continuamente su uso en el análisis de agua. Basados en el tamaño y la configuración física, están disponibles al menos tres categorías de tales dispositivos. Uno de éstos es el dispositivo de extracción en fase sólida convencional (DEFS o SPE, solid phase extraction, por sus siglas en inglés) o que contiene un sólido extractor en una columna. El carbón activo o activado se ha usado durante décadas para este propósito, pero se han encontrado materiales sintéticos, como los compuestos de cadenas largas de hidrocarburos (C_{18}) enlazados a sólidos, que son bastante útiles. Un procedimiento típico usa una columna de extracción de polímero de divinilestireno para eliminar pesticidas o plaguicidas del agua. Los analitos del pesticida son eluidos del DEFS con acetato de etilo y medidos por cromatografía de gases. Se ha reportado una recuperación media de 85% (Pihlstrom et al., 1997).

Los dispositivos de microextracción de fase sólida (DMEFS o SPME, solid-phase microextraction) constituyen un segundo tipo de extractores de fase sólida. Éstos emplean dispositivos de pequeño diámetro en que los analitos se enlazan directamente a las paredes del extractor y entonces son eluidos directamente en un cromatógrafo. Se ha descrito el uso de dispositivos de MEFS para la determinación de ésteres halogenados en agua (Wennrich et al., 1999).

Copyrighted material

Un tercer tipo de dispositivos, están constituidos por discos compuestos por sustancias que se unen con los analitos y los eliminan del agua cuando ésta se filtra a través de ellos. Están disponibles para varias clases de sustancias y están ganando popularidad debido a su simplicidad y conveniencia. Como ejemplo, pueden usarse los discos de extracción de fase sólida para eliminar y concentrar radionúclidos del agua, como ^{99}Tc, ^{137}Cs, ^{90}Sr y ^{238}Pu (Beals et al., 1998). Entre los materiales orgánicos muestreados del agua con tales discos se encuentran los ácidos haloacéticos y herbicidas ácidos y neutros (Bernal-González, 2005; Thomson y Miller, 1998).

Conservación de muestras de agua

No es posible proteger completamente una muestra de agua de los cambios en su composición. Sin embargo, pueden emplearse varios aditivos y técnicas de tratamiento para minimizar el deterioro de las muestras. Estos métodos se resumen en la Tabla 14.1.

El método más general de conservación de la muestra es la refrigeración a 4°C. Normalmente debe evitarse la congelación debido a los cambios físicos —formación de precipitados y pérdida de gases— que pueden afectar adversamente la composición de la muestra. La acidificación se aplica, normalmente, a las muestras de metales para prevenir su precipitación y también para hacer más lenta la acción microbiana. En el caso de los metales, las muestras deben filtrarse antes de agregar el ácido para facilitar la determinación de los metales disueltos. Los tiempos de almacenamiento de las mues-

Tabla 14.1: Conservantes y métodos de conservación usados para las muestras de agua

Conservante o técnica usada	Efecto en las muestras	Tipo de muestras para el cual se emplea el método
Ácido nítrico	Mantiene los metales en disolución	Muestras que contienen metales
Ácido sulfúrico	Bactericida	Muestras biodegradables que contienen carbono orgánico, aceite o grasa
	Formación de sulfatos con las bases volátiles	Muestras que contienen aminas o amoníaco
Hidróxido de sodio	Forma sales de sodio con ácidos volátiles	Muestras que contienen ácidos orgánicos volátiles o cianuros
Reacción química	Fija un elemento en particular	Muestras que se analizan para oxígeno disuelto, OD, usando el método de Winkler

Copyrighted material

tras varían, desde cero para parámetros como la temperatura o el oxígeno disuelto medido por una sonda, hasta 6 meses para los metales. Muchos tipos diferentes de muestras, incluyendo aquéllas en que van a ser analizadas la acidez, la alcalinidad y varias formas de nitrógeno o fósforo, no deben almacenarse por más de 24 horas. Los detalles en la conservación de muestras de agua pueden encontrarse en las referencias estándares sobre el análisis de agua, como las que se relacionan al final de este capítulo. Deben seguirse las instrucciones para cada tipo de muestra para asegurar resultados con sentido (Clesceri et al., 1998).

14.3 Métodos clásicos de análisis del agua

Los métodos clásicos más comunes para el análisis del agua son las valoraciones. Algunos de los procedimientos de valoración empleados se discuten en esta sección. Los principios del análisis volumétrico se discuten en los libros de texto normales de análisis químico cuantitativo.

La **acidez** (ver el Capítulo 4, Sección 4.8) se determina simplemente valorando el ión hidrógeno con una base. La valoración hasta el punto final del naranja de metilo (pH 4.5), proporciona la "acidez libre" debida a los ácidos fuertes (HCl, H_2SO_4). El dióxido de carbono no aparece, por supuesto, en esta categoría. La valoración hasta el punto final de la fenolftaleína, pH 8.3, proporciona la acidez total y tiene en cuenta a todos los ácidos excepto los que son más débiles que el HCO_3^-.

La alcalinidad puede determinarse por valoración con H_2SO_4 a pH 8.3 para neutralizar las bases tan fuertes como el ión carbonato o más fuertes que él

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \qquad (14.3.1)$$

o por valoración hasta pH 4.5 para neutralizar las bases que son más débiles que el CO_3^{2-}, pero cuya fortaleza es igual o mayor que la del HCO_3^-:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2(g) \qquad (14.3.2)$$

La valoración al pH más bajo proporciona la alcalinidad total.

Los iones involucrados en la dureza del agua, que es una medida de la concentración total de calcio y magnesio, se valoran fácilmente a pH 10 con una disolución de EDTA, que es un agente quelante que se usa como valorante para metales. La reacción de valoración es

$$Ca^{2+}(\text{o } Mg^{2+}) + H_2Y^{2-} \rightarrow CaY^{2-}(\text{o } MgY^{2-}) + 2H^+ \qquad (14.3.3)$$

donde H_2Y^{2-} es el agente quelante EDTA parcialmente ionizado. El Eriocromo Negro T se usa como indicador y requiere la presencia de magnesio, con el que forma un complejo rojo vino.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Pueden usarse las valoraciones de oxidación-reducción para el análisis químico ambiental. El oxígeno se determina en el agua por la valoración de Winkler. La primera reacción en el método de Winkler es la oxidación de manganeso(II) a manganeso(IV) por el analito oxígeno en medio básico; esta reacción es seguida por la acidificación del MnO_2 hidratado de color pardo en presencia del ión I^- que produce el I_2 libre y luego la valoración del yodo liberado con el tiosulfato estándar, usando almidón como indicador del punto final:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + {}^1/_2O_2 \rightarrow MnO_2(s) + H_2O \qquad (14.3.4)$$

$$MnO_2(s) + 2I^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O \qquad (14.3.5)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (14.3.6)$$

El cálculo en retroceso de la cantidad de tiosulfato requerida proporciona la cantidad original de oxígeno disuelto (OD) presente. La demanda bioquímica de oxígeno, DBO (ver el Capítulo 4, Sección 4.9), se determina agregando una "semilla" microbiana a la muestra diluida, saturando con aire, incubando durante 5 días y determinando el oxígeno restante. Los resultados se calculan expresando la DBO en mg/L de O_2. Por ejemplo, una DBO de 80 mg/L significa que la biodegradación de la materia orgánica en un litro de la muestra consumiría 80 mg de oxígeno disuelto.

14.4 Métodos instrumentales de análisis del agua

La espectrofotometría de absorción

La espectrofotometría de absorción de especies absorbentes de luz en disolución es una técnica instrumental útil para analizar varios analitos comunes que se determinan en el agua. Debe recordarse que la espectrofotometría de absorción consiste en medir el porcentaje de transmitancia (%T) de la luz monocromática que pasa a través de una disolución que absorbe la luz comparando con la cantidad que atraviesa un blanco que contiene todo en el medio menos el constituyente que se busca (100%). La absorbancia (A) se define como el logaritmo de (100/%T) y la relación entre A y la concentración (C) de la sustancia absorbente, viene dada por la ley de Beer:

$$A = abC \qquad (14.4.1)$$

donde a es la absortividad o absorbancia, que es un parámetro dependiente de la longitud de onda y característico de la sustancia absorbente; b es la lon-

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

Análisis del agua por espectrofotometría atómica

Los métodos de espectrofotometría atómica, mediante los cuales los átomos se introducen en la fase vapor y se mide la absorción o emisión de radiación electromagnética, o la espectrometría de masas, son las técnicas preferidas para la determinación de la mayoría de los metales en el agua. El análisis de absorción atómica ha sido extensamente empleado para el análisis de agua. La absorción atómica con llama o flama es útil para una variedad de metales cuyas concentraciones no son demasiado bajas. Pueden obtenerse límites de detección mucho más bajos con la absorción atómica sin llama o flama (horno de grafito), una técnica que, afortunadamente, es particularmente útil para algunos de los contaminantes metálicos más problemáticos en el agua, como el cadmio, el plomo y el cromo. Otro metal contaminante del agua de gran preocupación es el mercurio, que puede determinarse a niveles muy bajos por absorción atómica del vapor frío a partir del mercurio atómico generado por reducción en disolución.

La emisión atómica es útil para la determinación de varios metales y, en algunos aspectos, complementaria a la absorción atómica. La emisión atómica con llama o flama puede realizarse con el mismo instrumento usado para la absorción atómica. El análisis de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado extiende mucho el alcance y la velocidad del análisis elemental por medio de la espectrometría atómica. Una importante ventaja del análisis de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado es su capacidad multielemental, por la que pueden medirse hasta 30 elementos simultáneamente. También puede medir algunos no metales.

Análisis cromatográfico del agua

Los principios y tipos del análisis cromatográfico se discuten en los libros de texto de análisis instrumental y de análisis químico cuantitativo. La versatilidad del análisis cromatográfico, su sensibilidad, especialmente si se acopla con la detección por espectrometría de masas, y su especificidad, ha hecho que diferentes métodos cromatográficos sean las técnicas preferidas para la detección de una variedad de analitos orgánicos en el agua. Además, el desarrollo de la cromatografía iónica, que se discute después en esta sección, ha hecho que la cromatografía sea un método factible para medir los niveles de algunos iones importantes, particularmente aniones, en el agua.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América y otras agencias han desarrollado una amplia serie de técnicas de análisis cromatográfico para solutos en el agua (Anónimo, 1998). Éstos se relacionan según los números de registro de los métodos. Estas técnicas también se han adaptado a otros tipos de muestras, particularmente a los materiales de desecho peligrosos. Algunas de las principales técnicas cromatográficas estándar para la determinación de analitos en el agua se relacionan en la Tabla 14.3.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Tabla 14.3: Métodos de la EPA basados en la cromatografía para los compuestos orgánicos en el agua

Clase de compuestos	Número del método			Ejemplos de analitos
	GC(EC)[a] CG(GC)[a]	GC/EM (GC/MS)[b]	CLAR (HPLC)[c]	
Hidrocarburos halogenados purgables	601			Tetracloruro de carbono
Aromáticos purgables	602			Tolueno
Acroleína y acrilonitrilo	603			Acrolein
Fenoles	604			Fenol y clorofenoles
Bencidinas			605	Bencidina
Ésteres de ftalato	606			Bis(2-etilhexilftalato)
Nitrosaminas	607			N-nitroso-N-dimetilamina
Pesticidas o plaguicidas organoclorados y BPC	608			Heptaclor, PCB1016 (BPC)
Nitroaromáticos e isoforone	609			Nitrobenceno
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	610		610	Benzo[a]pireno
Éteres halogenados	611			Bis(2-cloroetil) éter
Hidrocarburos clorados	612			1,3-Diclorobenceno
2,3,7,8-Tetracloro dibenzo-p-dioxina		613		2,3,7,8-TCDD
Pesticidas o plaguicidas organofosforados	614			Malatión
Herbicidas clorados	615			Dinoseb
Pesticidas o plaguicidas de triazina	619			Atrazina
Compuestos orgánicos purgables		624		Etilbenceno
Compuestos básicos, neutros y ácidos		625		Más de 70 compuestos orgánicos
Pesticidas o plaguicidas dinitro aromáticos		646		Basalín (Flucloralín)
Compuestos orgánicos volátiles		1624		Cloruro de vinilo

[a] GC: siglas en inglés para la cromatografía de gases, CG, gas chromatography
[b] GC/MS: cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas, CG/EM, gas chromatography mass spectrometry
[c] HPLC: cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR, High performance liquid chromatography

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page

Tabla 14.4: Parámetros químicos comúnmente determinados en el agua

Especies químicas	Importancia en el agua	Métodos de análisis
Cianuros	Contaminante tóxico	Espectrofotometría, potenciometría, cromatografía iónica
Cloruros	Contaminación de agua salada	Valoración, electroquímico, cromatografía iónica
Cloro	Tratamiento de agua	Espectrofotometría
Contaminantes orgánicos	Indicador de contaminación orgánica	Adsorción en carbón activado
Cobre	Crecimiento de plantas	AA, ICP
Cromo	Contaminante tóxico (Cr hexavalente)	AA, ICP, colorimetría
Demanda de oxígeno (bioquímica)	Calidad del agua, contaminación	Microbiológico, valoración (titulación)
(química)	Calidad del agua, contaminación	Oxidación química, valoración (titulación)
Dióxido de carbono	Acción bacteriana, corrosión	Valoración (titulación), cálculo
Dureza	Calidad del agua, tratamiento del agua	Valoración (titulación), AA
Estroncio	Calidad del agua	AA, ICP, fotometría de flama o llama
Fenoles	Contaminación del agua	Destilación-Colorimetría
Fluoruros	Tratamiento de agua, tóxico a concentraciones elevadas	Espectrofotometría, potenciometría, cromatografía iónica
Fosfatos	Productividad de las algas, contaminación	Espectrofotometría
Fósforo (hidrolizable)	Calidad del agua, contaminación	Espectrofotometría
Hierro	Calidad del agua, tratamiento del agua	AA, ICP, colorimetría
Litio	Puede indicar cierta contaminación	AA, ICP, fotometría de llama o flama
Magnesio	Dureza	AA, ICP
Manganeso	Calidad del agua (manchas)	AA, ICP
Mercurio	Contaminante tóxico	Absorción atómica sin llama o flama
Metano	Acción bacteriana anaerobia	Indicador de gas combustible
Nitratos	Productividad de algas, toxicidad	Espectrofotometría, cromatografía iónica
Nitritos	Contaminante tóxico	Espectrofotometría, cromatografía iónica

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

análisis de metales lixiviables, pero se usa para la determinación de metales totales. Una muestra de hasta 0.5 g se digiere con calentamiento por microondas durante 15 minutos en un recipiente químicamente resistente de polímero de fluorocarburo, utilizando una mezcla ácida apropiada. Normalmente, los reactivos empleados son una mezcla de 9 mL de ácido nítrico concentrado y 3 mL de ácido fluorhídrico, aunque pueden usarse otras mezclas ácidas que emplean reactivos como el HCl concentrado y el peróxido de hidrógeno. La muestra se calienta en un horno de microondas a 180°C y se mantiene a esa temperatura durante, por lo menos, 9.5 minutos. Después del calentamiento, los sólidos residuales se filtran y se analizan los metales en el filtrado.

Muchos tipos de muestras de residuos peligrosos contienen metales disueltos o suspendidos en productos viscosos del petróleo, tales como aceites, lodos de petróleo, alquitranes, ceras, pinturas, lodos de pinturas y otros materiales provenientes de hidrocarburos. El Método 3031 puede usarse para disolver estos metales —incluyendo antimonio, arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, molibdeno, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio y zinc— a una forma conveniente para el análisis espectrométrico atómico. El procedimiento involucra la mezcla de 0.5 g de muestra con 0.5 g de $KMnO_4$ finamente molido y 1.0 mL de H_2SO_4 concentrado, lo que causa que ocurra una reacción fuertemente exotérmica según se oxida la matriz del hidrocarburo. Después de que la reacción ha disminuido, se añaden 2 mL de HNO_3 concentrado y 2 mL de HCl concentrado, la muestra se filtra en papel filtro, éste se digiere con HCl concentrado, la muestra se diluye y se analizan en ella los metales.

Aislamiento del analito para el análisis de compuestos orgánicos

La determinación de analitos orgánicos requiere que éstos sean aislados de la matriz de la muestra. Dado que los analitos orgánicos son generalmente solubles en disolventes orgánicos, normalmente pueden extraerse de las muestras con un disolvente apropiado. Aunque la extracción funciona bien para analitos no volátiles y semi-volátiles, no es tan conveniente para compuestos orgánicos volátiles que se vaporizan rápidamente durante el procesado o procesamiento de la muestra. Los materiales volátiles normalmente se aíslan por técnicas que aprovechan sus altas presiones de vapor.

Extracción con disolventes

El Método 3500 es un procedimiento para extraer componentes no volátiles o semi-volátiles de una muestra líquida o sólida. La muestra se extrae con un disolvente apropiado, se seca y se concentra en un aparato de Kuderna-Danish antes del procesamiento posterior para el análisis.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



Hidden page

tano, cloroformo, 1,4-diclorobenceno, diclorometano, estireno, tolueno, cloruro de vinilo y los isómeros del xileno, de suelos, sedimentos o muestras de residuos sólidos para la determinación por cromatografía de gases o cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Además del análisis del espacio sobre la muestra, pueden emplearse procedimientos de purga y trampa que sacan los analitos volátiles de una muestra y los recogen en una columna de adsorbente para el análisis posterior. Las técnicas de destilación, como la destilación azeotrópica y la destilación al vacío, se usan también para aislar los analitos volátiles.

Purificación de muestras

La mayoría de las muestras de suelos, sedimentos y desechos dan por resultado la extracción de sustancias extrañas que pueden producir la observación de picos anómalos, perjudicando la resolución de los picos y la eficiencia de la columna, además de ser dañinas para los costosos detectores y para las columnas. Como se muestra en la Tabla 14.5, la purificación de la muestra se refiere a las medidas que pueden tomarse para eliminar estos componentes de los extractos de la muestra por diferentes procedimientos. La purificación de la muestra puede involucrar la destilación, el reparto con disolventes inmiscibles, la cromatografía de adsorción, la cromatografía permeación en gel o la descomposición química de las sustancias interferentes con ácidos, álcalis o agentes oxidantes. Pueden usarse dos o más de estas técnicas en combinación. La técnica de purificación más ampliamente aplicable es la cromatografía de permeación en gel, que puede usarse para separar sustancias con altos pesos moleculares de los analitos de interés. El tratamiento por cromatografía de columna de adsorción con alúmina, "Florisil" o gel de sílice puede usarse para aislar las sustancias interferentes en un intervalo relativamente estrecho de polaridades de los analitos. La partición ácido-base puede usarse en la determinación de materiales como los herbicidas clorofenóxicos y fenoles para separar compuestos orgánicos ácidos, básicos y neutros.

La purificación con columna de alúmina hace uso de óxido de aluminio granular muy poroso. Disponible en rangos de pH ácido, neutro y básico, este sólido se empaca en una columna llena con una sustancia absorbente al agua, sobre la cual se eluye la muestra con un disolvente conveniente, lo que deja las interferencias en la columna. Después de la elución, la muestra se concentra, se intercambia con otro disolvente, si es necesario y entonces se analiza. El "Florisil", nombre comercial registrado de Floridin Co., es un silicato ácido de magnesio que se usa en un procedimiento de purificación de columna de manera similar a la alúmina. La "silica gel" o gel de sílice es un óxido de silicio amorfo débilmente ácido, el cual puede activarse calentando durante varias horas a 150-160°C y usarse para la separación de hidrocarburos. El gel de sílice desactivado, que contiene 10-20% de agua, actúa como

Copyrighted material


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org



Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page


UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Hidden page

www.elsolucionario.org

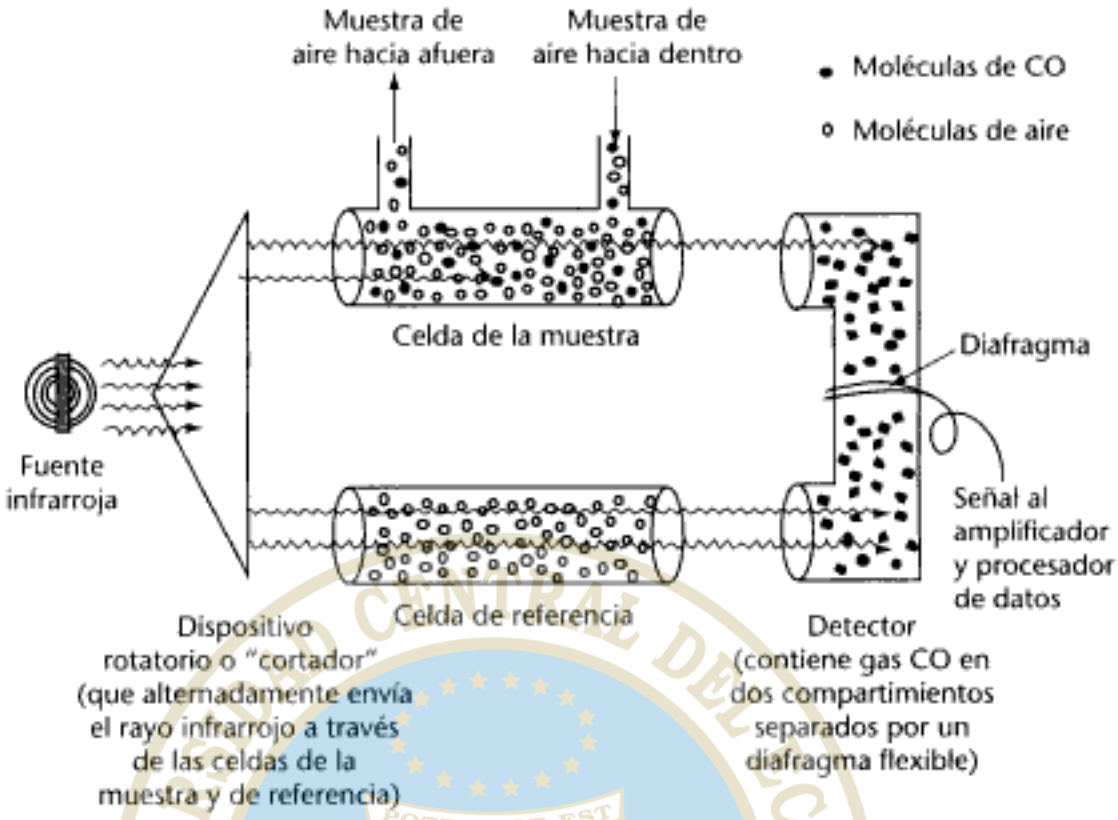


Figura 14.5 Espectrómetro infrarrojo no dispersivo para la determinación de monóxido de carbono en la atmósfera

Una ventaja importante de este enfoque es que puede usarse la misma instrumentación básica para medir hidrocarburos.

Determinación de hidrocarburos y compuestos orgánicos

El seguimiento monitorio o evaluación de hidrocarburos en muestras atmosféricas aprovecha la ventaja de la sensibilidad muy alta del detector de ionización de flama de hidrógeno para medir esta clase de compuestos. Se pasan a través del detector de ionización de flama cantidades conocidas de aire de 4 a 12 veces por hora para proporcionar una medida del contenido total de hidrocarburos.

En algunos casos, es importante disponer de un método para determinar compuestos orgánicos individuales, debido a sus toxicidades, su capacidad para formar el neblumo o "smog" fotoquímico, así como medio de rastrear fuentes de contaminación. Se han publicado numerosas técnicas para la determinación de compuestos orgánicos en la atmósfera. Por ejemplo, pueden recolectarse muestras totales de aire en bolsas de Tedlar y los analitos orgánicos se concentran criogénicamente a –180°C, se desorben térmicamente y se miden por cromatografía de gases de alta resolución con columna capilar.

Copyrighted material

Análisis de material particulado

Casi siempre se eliminan las partículas del aire o gas (como el gas de escape de chimenea) antes del análisis. Los dos enfoques principales para el aislamiento y recolección de las partículas son la filtración y la eliminación por métodos que causan que la corriente gaseosa experimente el paso por una curva pronunciada, de manera que las partículas sean recolectadas en una superficie.

El método que se usa normalmente para determinar la cantidad total de materia particulada suspendida en la atmósfera hace pasar el aire sobre filtros que retienen las partículas. Este dispositivo, llamado muestreador "Hi-Vol", por su nombre de "High Volume" (gran volumen, en inglés) (Figura 14.6), es esencialmente una aspiradora que hace pasar el aire a través de un filtro. Los muestreadores se colocan normalmente bajo un resguardo que excluye la precipitación y las partículas de diámetro mayor de, aproximadamente, 0.1 mm y favorece la recolección de partículas de hasta 25-50 μm de diámetro. Estos dispositivos recolectan eficazmente las partículas de un volumen grande de aire, típicamente 2000 m^3, durante un periodo de 24 horas.

Los filtros que se usan en un colector "Hi-Vol" se componen normalmente de fibra de vidrio y tienen una eficiencia de captación de por lo menos 99% para las partículas con diámetro de 0.3 μm. Las partículas con diámetros que exceden 100 μm permanecen en la superficie del filtro, mientras que las partículas con diámetros de hasta, aproximadamente, 0.1 μm se recolectan en las fibras de vidrio de los filtros. Se logra una captación eficiente usando fibras de muy pequeño diámetro (menos de 1 μm) para el material del filtro.

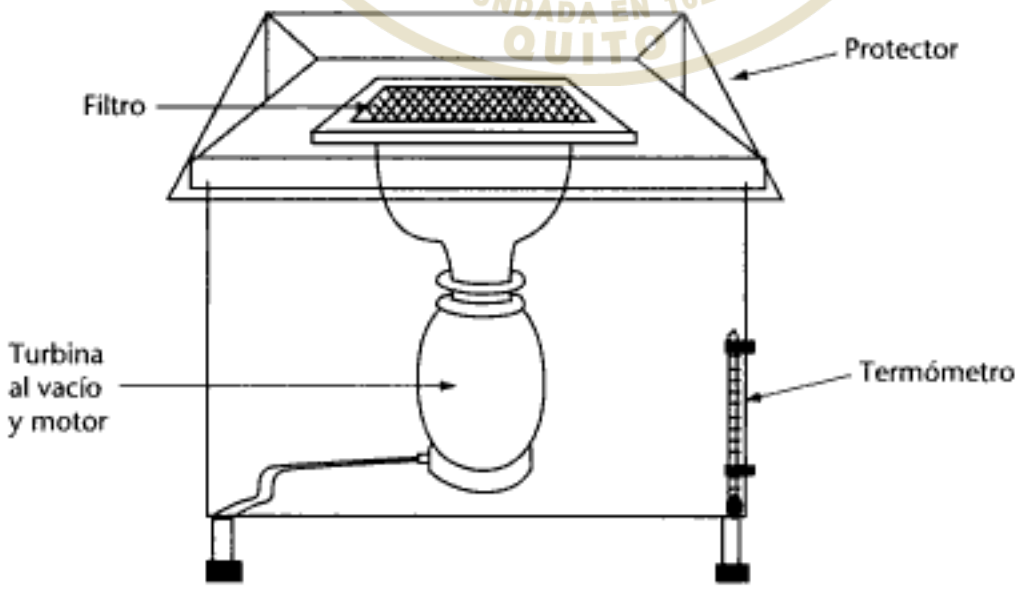


Figura 14.6 Muestreador "Hi-Vol" para la captación de materia particulada de la atmósfera para su análisis

Copyrighted material

Literatura citada

Angerer, J., Schildbach, M., Kramer, A. 1998. S-Toluylmercapturic acid in the urine of workers exposed to toluene: A new biomarker for toluene exposure. *Archives of Toxicology*, **72**, 119-123.

Anónimo. 1999. Reference method for the determination of sulfur dioxide in the atmosphere (Pararosaniline method). Appendix A. Measurement principle and calibration procedure for the measurement of nitrogen dioxide in the atmosphere (Gas-Phase Chemiluminiscence). Appendix F. 40 *Code of Federal Regulations*, Part 50, July 1, annually. Office of the Federal Register, National Archives and Records Administration, Washington, D.C. EEUUA.

Anónimo. 1998. *Understanding Analytical Methods*, CD/ROM Version 2.0, Genium Publishing Corporation, Schenectady, NY, EEUUA.

Atio, A. 1997. Special Issue: Biological monitoring in occupational and environmental health. *Science of the Total Environment*, **199**, 1-226.

Beals, D.M., Britt, W.G., Bibler, J.P., Brooks, D.A. 1998. Radionuclide analysis using solid phase extraction disks. J. *Radioanalyt. Nuclear Chem.* **236**, 187-191.

Bernal-González, Marisela. 2005. Determinación de plaguicidas en agua superficial mediante un muestreo pasivo. Protocolo doctoral. UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

Boogard, Pieter J., van Sittert, Nico J. 1996. Suitability of S-phenyl mercapturic acid and trans,trans-muconic acid as biomarkers for exposure to low concentrations of benzene. *Environmental Health Perspectives Supplement*, **104**, 1151-1157.

Clesceri, Lenore, Greenberg, Arnold E., Eaton, Andrew D., Franson, Mary Ann H. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20a ed., American Public Health Assoc. Washington, D.C. EEUUA.

De Ruij, Ben M., Boogard, Pieter J., Commandeur, Jan N. M., van Sittert, Nico J., Vermeulen, P. E. 1997. Allylmercapturic acid as urinary biomarker of human exposure to allyl chloride. *Occupational and Environmental Medicine*, **54**, 653-661.

Draper, William M., Ashley, Kevin, Glowacki, Clifford R., Michael, Paul R. 1999. Industrial Hygiene Chemistry: Keeping Pace with Rapid Change in the Workplace. *Analytical Chemistry*, **71**, 33R-60R. Una revisión completa del tema se publica cada dos años en *Analytical Chemistry* (A comprehensive review of this topic is published every 2 years in *Analytical Chemistry*).

EPA. 1996. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*, Publication SW-846, 3a ed., (1986), enmendada por actualizaciones (Updates I, 1992; II, 1993, 1994, 1995; and III, 1996). U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. EEUUA.

EPA. 1986. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Test Method 1311. En *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. Publication SW-846, 3a ed., (Nov.). Enmendada por actualizaciones (Updates I, II, IIA). U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. EEUUA.

Ojanpera, Ilkka, Pihlainen, Katja, Vuori, Erkki. 1998. Identification limits for volatile organic compounds in the blood by purge-and-trap GC-FTIR. *Journal of Analytical Toxicology*, **22**, 290-295.

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Pihlstrom, Tuija, Hellstrom, Anna, Axelsson, Victoria. 1997. Gas chromatographic analysis of pesticides in water with off-line solid phase extraction. *Analytica Chem. Acta*. **356**, 155-163.

Quevauviller, P.H. Ed. 1998. The role of analysis in solid waste management. *Trends in Analytical Chemistry*, **17**, 1-71.

Ríos-Enríquez, Miguel Ángel. 2005. Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton. Tesis doctoral. UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.

Rivasseau, Corinne, Racaud, Pascale, Deguin, Alain, Hennion, Marie Claire. 1999. Evaluation of an ELISA kit for monitoring microcystins (cyanobacterial toxins) in water and algae environmental samples. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1520-1527.

Thompson, T.S., Miller, B.D. 1998. Use of solid phase extraction disks for the GC-MS analysis of acidic and neutral herbicides in drinking water. *Chemosphere*. **36**, 2867-2878.

Wennrich, Luise, Engewald, Werner, Popp, Peter. 1999. GC Trace analysis of haloethers in water. Comparison of different extraction techniques. *Intl. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 31-41.

Referencias complementarias

Angerer, J. K., Schaller, K. H. 1985. *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*. Vol. 1. VCH. Weinheim, Alemania.

Angerer, J. K., Schaller, K. H. 1988. *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*. Vol. 2. VCH. Weinheim, Alemania.

Angerer, J. K., Schaller, K. H. 1991. *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*. Vol. 3. VCH. Weinheim, Alemania.

Angerer, J. K., Schaller, K. H. 1994. *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*. Vol. 4. VCH. Weinheim, Alemania.

Angerer, J. K., Schaller, K. H. 1996. *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*. Vol. 5. John Wiley & Sons. Nueva York, EEUUA.

Angerer, J. K., Schaller, K. H. 1999. *Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials*. Vol. 6. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

Baselt, Randall C. 1988. *Biological Monitoring Methods for Industrial Chemicals*. 2a ed., PSG Publishing Company, Inc. Littleton, MA, EEUUA.

Bucholtz, Frank, Ed. 1997. *Environmental Monitoring and Instrumentation*. Optical Society of America. Washington, D.C., EEUUA.

Dieken, Fred P. 1996. *Methods Manual for Chemical Analysis of Water and Wastes*. Alberta Environmental Centre. Vergeville, Alberta, Canadá.

Draper, William M., Ashley, Kevin, Glowacki, Clifford R., Michael, Paul R. 1999. Industrial Hygiene Chemistry: Keeping Pace with Rapid Change in the Workplace. *Analytical Chemistry*, **71**, 33R-60R. Una revision completa de este tema se publica cada dos años en *Analytical Chemistry* (A comprehensive review of this topic is published every two years in *Analytical Chemistry*).

Copyrighted material

Ellenberg, Hermann. 1991. *Biological Monitoring: Signals from the Environment.* Braunschweig, Vieweg, Alemania.

Garbarino, John R., Struzeski, Tedmund M. 1998. *Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory—Determination of elements in whole-water digests using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry,* U.S. Department of the Interior U. S. Geological Survey, Denver, Colorado, EEUUA.

Gavasci, R., Lombardi, F., Polettini, A., Sirini, P. 1998. Leaching tests on solidified products. *Journal of Solid Waste Technology Management,* **25**, 14-20.

Hee, Shane Que. 1993. *Biological Monitoring: An Introduction.* Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUUA.

Ioannides, Costas, Ed. 1996. *Cytochromes P450: Metabolic and Toxicological Aspects.* CRC Press, Boca Raton, FL, EEUUA.

Jacob, Daniel J. 1999. *Introduction to Atmospheric Chemistry.* Princeton University Press, Princeton, NJ, EEUUA.

Keith, Lawrence H. 1991. *Environmental Sampling and Analysis: A Practical Guide.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Keith Lawrence H., Walker, Mary M. Eds. 1995. *Handbook of Air Toxics: Sampling, Analysis, and Properties.* CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Kneip, Theodore J., Crable, John V. 1988. *Methods for Biological Monitoring.* American Public Health Association, Washington, DC, EEUUA.

Lauwerys, Robert R., Hoet, Perrine. 1993. *Industrial Chemical Exposure: Guidelines for Biological Monitoring.* 2a ed., CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Matson, P. A., Harris, R. C. Eds. 1995. *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water.* Blackwell Science, Cambridge, MA, EEUUA.

Meier, Arndt. 1997. *Determination of Atmospheric Trace Gas Amounts and Corresponding Natural Isotopic Ratios by Means of Ground-Based FTIR Spectroscopy in the High Arctic.* Alfred-Wegener-Institut für Polar und Meeresforschung. Bremen, Alemania.

Mendelsohn, Mortimer L., Peeters, John P., Normandy, Mary Janet. Eds. 1995. *Biomarkers and Occupational Health: Progress and Perspectives.* Joseph Henry Press, Washington, D.C., EEUUA.

Meyers, R. A. Ed. 1998. *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation.* John Wiley & Sons, Nueva York, EEUUA.

NAC. 1991. Committee on National Monitoring of Human Tissues. Board on Environmental Studies and Toxicology. Commission on Life Sciences. *Monitoring Human Tissues for Toxic Substances.* National Academy Press. Washington, D.C. EEUUA.

Optical Society of America. 1998. *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis.* Optical Society of America, Washington, D.C., EEUUA.

Pradyot, Patnaik. 1997. *Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Solid Wastes.* CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, EEUUA.

Richardson, Mervyn, Ed. 1996. *Environmental Xenobiotics.* Taylor & Francis, Londres, Reino Unido.

Richardson, Susan D. 1999. Water Analysis. *Analytical Chemistry,* **71**, 281R-215R.

Copyrighted material

ÍNDICE ALFABÉTICO

1-naftilamina 542
2-naftilamina 542
2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, TCDD 189

A
Ablación 289
Abrasión 287, 289
Aceite de desecho 610
  combustible 611
  reciclaje 611
  reelaboración del aceite usado 611
  utilización y recuperación 610
Acetonitrilo 542
Acidez 42, 161, 663
Acidez en el agua 42
Ácido
  carbámico 183
  contaminante 161
  fórmico 539
  fúlvico 61, 62
  húmico 61, 62
  metilsulfúrico 545
  sulfhídrico 158
  sulfúrico 532
Ácidos 42
Acrilonitrilo 542
Actinomycetes 125
Actividad 197
Actividad enzimática 114
  en función de la temperatura 113
Acuiclusa 270
Acuífero 270
Adsorción de iones 81
Advección 22
Aerobios obligados 126
Agente reductor 66
Agentes alquilantes simples 521
Agentes carcinogénicos 522
Agentes de conjugación 514
Agentes "quelantes" 53
  en el agua
    existencia de los 55
    importancia de los 55
Agregación de las partículas 82
Agua
  agresiva 223
  de pozo 270
  distribución y suministro 34
  dureza 50
  dureza temporal 50
  propiedades importantes 32
  químicamente estabilizada 223
  subterránea 269
Agua ácida, de las minas 50, 136
Agua meteórica 269
Aguas residuales 165
Aguas subterráneas
  en la geosfera 268
  flujo de las 270
Albedo 253
Alcalinidad 46, 161
  alta 47
  capacidad 47
  contribuyentes a diferentes valores de pH 48
  exceso de 162
  fenolftaleínica 47
  total 47
Alcoholes 537
Aldrín 180
Alergia 526
Algas 101
  Crisofita 102

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Algas (*continuación*)
diatomeas 102
Euglenofita 102
Gonyaulax 102
Gymnodinium 102
Alguicidas 177
Alquilación 520
de guanina en el ADN 520
Alquilpoliaminas 541
Alquiltioles 544
Aluviones 262
Ambiente, cinco esferas 4
Ames, Bruce 525
Amidasas 121
Aminas 540
carbocíclicas aromáticas 541
Amoníaco 158
Amycolatopsis orientalis 55
Anabolismo 111
Análisis cromatográfico del agua 666
Análisis de contaminantes del aire, principales técnicas 683
Análisis de material particulado 689
Análisis de materiales biológicos y xenobióticos 692
Análisis de metales en muestras biológicas 694
Análisis de monóxido de carbono 687
Análisis de muestras de agua 660
Análisis de oxidantes 686
Análisis de residuos peligrosos en fase sólida o semisólida 673
Análisis del agua por espectrofotometría atómica 666
Análisis espectrofotométrico directo de contaminantes gaseosos del aire 690
Análisis químico ambiental 659
Analito, aislamiento para el análisis de compuestos orgánicos 675
Analizador de COT 669
Anilina 541
Antagonismo 508
Antroposfera 3
Apicida 183
Arcillas 263
de dos capas 264
de tres capas 264
Arenas 209
eliminación 209
Arroyos, fenómenos 282
Arsénico 529
Artículo reciclable 582
Asbesto 531
Asbesto en el agua 159
Ascaris lumbricoides 240
Asfixiantes simples 533
Aspectos ambientales de la geosfera 271
Aspergillus 119
Astenosfera 260
Aumento de la concentración de sustrato en la actividad enzimática 112
Aumento de la seguridad en procesos químicos 593
Avicidas 177
Azotobacter 124

B

Bacillus dysenteriae 215
Bacilos 105
Bacterias 105
actinomicetas 107
aerobias 107
anaerobias 107
anóxicas 107
autotróficas 106
cianobacterias 106
desulfovibrio 130
facultativas 107
formadoras de metano 116
fotosintéticas 124
heterotróficas 106
marinas 107
mesofílicas 113
metanobacterias 111
móviles 109
obligatoriamente anóxicas 117
óxicas 107
psicrofílicas 113
quimiolitotróficas 126
salinospora 107
termofílicas 113
Bactericidas 171, 177
Balance de masa 23
relación de 23
Barreras permeables reactivas subsuperficiales 650
Bases 42
aceptoras 49

Copyrighted material

Basicidad alta 47
Benceno 534
Bencidina 542
Beneficio 291
Benzo 536
Berilio 529
Berma 284
Bifenil polibromado (PBB) 175
Bifenilos policlorados 191
Bifenilos policlorados, fórmula general 191
Biodegradabilidad 635
Biodegradación de compuestos orgánicos, procesos bioquímicos 121
Biodegradación de la materia orgánica 119
Biodegradación de los BPC 192
Biodisponibilidad de contaminantes de los sedimentos 91
Biorremediación 634
BOD, demanda bioquímica de oxígeno 37
Bromo 528

C

Cadena de flujo de materiales 580
Cadmio 148, 529
Calcio 48
  en el agua 50
Cálculo de las concentraciones de las especies 56
Caliza 258
Cámaras de combustión 631
Canalización 283
Caolinita, estructura de la 264
Capa de "limo" pegajoso 108
Capa unitaria de una arcilla 264
Capacidad de intercambio catiónico, CIC 85, 265
Cara de deslizamiento 288
Carbamatos 182
  insecticidas 183
Carbón activo 618
Carbón negro 77
Carbonilos 155
Carbono orgánico total en el agua 668
Carcinogénesis 519
  agentes alquilantes 524
  bioquímica 522
  ensayos 525
  etapa de iniciación 522
Carcinogénesis (*continuación*)
  etapa de promoción 522
  iniciación 523
  química 522
Carcinógeno
  epigenético 523
  genotóxicos 523
  naturales y sintéticos, tipos principales 524
  primarios o de acción directa 523
  promotores 523
  próximo 523
  último 523
Carga
  del lecho 261
  disuelta 261
  superficial 79
  suspendida 261
Catabolismo 111
Cationes intercambiables 265
Caudal 282
Celda electroquímica 65, 67
Célula bacteriana
  procariótica 107
  procariótica genérica 108
Celulasa 103
Cementación 227
Centrifugación 615
Cianuro 157
Cianuro de hidrógeno 530
Ciclo
  hidrológico 35
  tectónico 260
Ciclo del azufre 18
Ciclo del carbono 12, 13
Ciclo del fósforo 17
Ciclo del nitrógeno 14, 15, 123
Ciclo del oxígeno 15
Ciclos biogeoquímicos 5, 12
Ciclos de la materia 11
Ciclos de vida
  administración del producto 579
  análisis 580
    alcances 582
    de impacto 581
    de inventario 581
    de mejoras 581
  expandiendo y cerrando el ciclo de los materiales 577
  productos y servicios 577

Copyrighted material

Ciclos de vida (*continuación*)
utilidad incorporada 579
Ciclos endógenos 12
Ciclos exógenos 12
Cinco esferas ambientales 3, 4
Cinética del desarrollo bacteriano 109
Cinturón de humedad del suelo 269
Clausius-Clapeyron, ecuación 40
Clordano 180
Cloro 528
combinado disponible 241
libre disponible 241
Cloruro de hidrógeno 531
Clostridium 124
CO_2 en el agua 42
Coagulación 82, 218
Coagulación-filtración 219
Coagulantes 616
Cocos 105
Coeficiente de partición suelo-agua 26
Coincineración 630
Colas 291
Colas de destilación 616
Coloides
de asociación 78
hidrófilos 78
hidrófobos 78
Combustible
de desecho peligroso 630
suplementario 630
Combustión
de combustibles fósiles 566
Combustión de combustibles fósiles
atmósfera 566
biosfera 566
geosfera 566
hidrosfera 566
Cometabolismo 132
Compartimientos ambientales
principales 22
Complejación 53
Complejos 53
formación de 53
Complejos metálicos 53
Composta 639
Compresión de doble capa 82
Compuesto
de coordinación 53
organometálicos 53
Compuesto progenitor activo 516
Compuesto tóxico, fase dinámica de acción 517
Compuestos
bipiridílicos 185
bromados 175
clorados 175
de fósforo 128
del azufre 129
heterocíclicos del nitrógeno 185
inorgánicos de metales 87
inorgánicos tóxicos 530
orgánicos
en la materia en suspensión 88
en los sedimentos 88
orgánicos de azufre 544
orgánicos del estaño 156
ejemplos 156
orgánicos halogenados 543
orgánicos nitrogenados 540, 541
orgánicos oxigenados 537
orgánicos volátiles 25
organofosforados 545
organohalogenados 132
organometálicos tóxicos 532
puente 82
tóxicos en el cuerpo 513
Concentración del sustrato 112
Concentración micelar crítica 79
Concentración, efecto de la ecuación de Nernst 68
Conjugado glucurónido 515
Conservación de la masa 23
Conservación de muestras de agua 662
Constante de Faraday 68
Constantes de formación 56
Constituyentes primarios de las aguas residuales 165
Consumidor, sector 559
Contaminación 19
de la geosfera 292, 294
definiciones 19
del agua 294
del aire 292
en las diferentes esferas del ambiente 20
Contaminación atmosférica, efectos de la 293
Contaminación del agua 145
marcadores 145

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Contaminación del agua (*continuación*)
naturaleza 145
tipos 145
tipos generales 146
Contaminantes 20
elementales 146
en la atmósfera 24
en la geosfera 26
en la hidrosfera 25
inorgánicos 158
intercambio de 21
orgánicos 164
orgánicos biorrefractarios 173
Contraiones 78
Control circunstancial 595
Convección 22
Conversión de benceno a fenol en el cuerpo 535
Coprecipitación de metales 622
Corriente de retorno 93
Corrientes de reciclaje
del proceso 559
externas 559
Corrientes, fenómenos 282
Corrosión 73
Corrosión microbiana 138
Corteza terrestre 4, 255
Cromatografía iónica 668
Cuenca de drenaje 282
Cuerpo nuclear 109
Curva de agotamiento de oxígeno 164
Curva de población 109
para un cultivo bacteriano 110

D

DBO, demanda biológica de oxígeno 163
DDT 178
Decantación 615
Decaóxido de tetrafósforo 531
Deflacción 287
Degradación mediada por microorganismos de los compuestos orgánicos de azufre 131
Dehalococcoides 133
Demanda bioquímica de oxígeno (BOD) 37, 163
Deposición 262
Deriva del viento 93
Desalquilación 122
Desarrollo bacteriano como función del pH 114
Desarrollo de un organismo acuático como función del pH 162
Desarrollo sostenible o sustentable 552
Desechos municipales 295
Desechos radiactivos de alto nivel 297
Desertificación 254
Deshalogenación 122, 132
Deshalogenación reductora 636
Desinfección del agua 240
Desintegración 196
Desintoxicación 634
Desintoxicación *in situ* 649
Deslizamientos de tierra 279
Desmaterialización 572
Desnitrificación 128
Destilación 616
Destino ambiental 20
Destino químico 20
Desulfovibrio 111, 130
Detergentes 167, 168
Determinación de aductos 701
Determinación de compuestos orgánicos progenitores 696
Determinación de dióxido de azufre 684
Determinación de hidrocarburos y compuestos orgánicos 688
Determinación de los productos de reacción de fase 1 y de fase 2 696
Determinación de no metales y compuestos inorgánicos 695
Deyección 289
Di-(2-etilhexil)ftalato 540
Diagrama de bloques de un sistema automatizado 685
Diagrama de distribución de especies 45
Diagramas de pE-pH 69
simplificado 73
Diagramas pE y pE-pH 68
Dibenzodioxinas policloradas 189
Dibenzo-p-dioxina 189
Dieldrín 180
Digestión de la muestra de desechos sólidos 674
Dimetilsulfato 545
Dinoflagellata 176
Dióxido de azufre 532

Copyrighted material

Fluidos supercríticos 617
Flujos de materiales 561
Flúor 528
Fluorosis 531
Fluoruro de hidrógeno 530
Fog 6
Formación de complejos con sustancias húmicas 61
Formadores de rocas 255
Formaldehído 538
Formalina 539
Fosfina 531
Fósforo blanco 528
Fosforoditioatos 129
Fosforotionatos 128
Fotólisis 627
Fracciones de especies, representación 58
Fracciones de las especies de NTA 58
Fuentes puntuales 294
Fungicidas 177, 183, 184

G

Gallionella 106, 134, 135, 138
  boceto de una célula de 135
Ganadería, acuicultura, producción pecuaria 567
  atmósfera 567
  biosfera 568
  geosfera 568
  hidrosfera 567
Gases en el agua 39
Geoquímica 7, 265
  ambiental 265
Geosfera 253
Glaciares
  alpinos 289
  continentales 289
Glutatión conjugado de una especie xenobiótica 700
Gradiente 282
Gusano barrenador 190

H

H_2O, fórmula sencilla, molécula compleja 31
Halita 256
Heptacloro 180
Herbicidas 177, 184
  bipiridílicos 185
  clorofenóxicos 186
  misceláneos 187, 188
  triazínicos 186
Heterotróficos 37
Hidratación 79
Hidrocarburos
  alcanos 533
  alquenos 534
  alquinos 534
  aromáticos 534
Hidrogenólisis 637
Hidrólisis 121, 625
  tratamiento de productos químicos inorgánicos 626
Hidroxilación 121
Hiperfiltración 220
Hipersensibilidad 526
Hipolimnion 36
Hongos 103
Humina 61, 62
Humo 6

I

Icebergs 289
Impacto humano 19
Impactos ambientales en la ecología industrial 568
Incineración 629
  efectividad 633
  eficiencia de eliminación 633
  oxidación con aire húmedo 633
  oxidación húmeda reforzada por UV 634
  sistemas 630
    preparación de 630
Incineradores
  tipos 632
    de diseño avanzado 632
    de horno fijo 632
    de horno rotatorio 632
    de inyección líquida 632
    de lecho fluidificado 632
    de plasma 632
    reactores eléctricos 632
    sistemas de combustión de sal fundida 632
    sistemas de vidrio fundido 632
    sistemas infrarrojos 632

Copyrighted material

Inclusiones 109
Indicadores de exposición a xenobióticos 693
Individuos normales 512
Ingeniería ecológica 598
Ingeniería verde, principios 595, 597
  conservación de la complejidad 597
  diseñar para uso posterior 598
  durabilidad, pero no inmortalidad 597
  facilitar la separación 596
  impulsar los procesos 596
  maximizar el uso de materiales y energía renovables 598
  maximizar la eficiencia 596
  prevención versus tratamiento y remediación 596
  satisfacer la necesidad sin exceso 597
  sostenibilidad inherente y reducción del riesgo 595
  uso de menos tipos de materiales 597
Inherencia 595
Inmovilización *in situ* 648
Insecticidas 177
  botánicos comunes 179
  de fosfoditionato 181
  de fosfotionato 181
  organoclorados 178
  organoclorados comunes 180
  organofosforados 181
Intemperismo 258
  aspectos biológicos del 268
  aspectos físicos del 265
  fases 259
    avanzada 259
    intermedia 259
    temprana 259
  químico 265
    deshidratación 266
    disolución 266
    disolución con hidrólisis 267
    formación de complejos 267
    hidratación 266
    hidrólisis ácida 267
    oxidación 266
Intensidad 47
Interacciones
  de fase en el destino químico 92
  de fase en el transporte 92
  químicas que involucran sólidos, gases y agua 74
Interacciones entre el agua y otras fases 74
Intercambiador
  aniónico fuertemente básico 224, 225
  catiónico débilmente ácido 225
  catiónico fuertemente ácido 224
Intercambio con la atmósfera 94
Intercambio con sedimentos 94
Intercambio de fósforo con los sedimentos dulceacuícolas o marinos 88
Intercambio de oxígeno entre la atmósfera, la geosfera, la hidrosfera y la biosfera 16
Intercambio de solutos con sedimentos dulceacuícolas y marinos 85
Intercambio iónico 227, 231, 627
Interfase, biosfera 99
Interfase hidrosfera/biosfera 99
Interfase océano/tierra 285
Interfase tierra/atmósfera, fenómenos en la 287
Interfase tierra/océano, fenómenos en la 284
Inundación 282
  cresta 283
  influencia del escurrimiento 284
  llanura de 282
  río abajo 283
  río arriba 283
  y lavado de suelos 651
Ión calcio, efecto sobre la reacción de agentes quelantes con las sales 61
Ión complejo 53
Ión nitrito 158
Ión perclorato 159
Ión sulfito 158
Iones metálicos hidratados como ácidos 49
Isocianato de metilo 543
Isocianatos 543
isómero gamma 181

J

Jabones 167
Jales 291

K

Kalundborg en Dinamarca 590
  esquema del ecosistema industrial 590

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

L

Lagos 93
Lámina tetraédrica 263
Lava 277
Leptospira icterohemorrhagiae 215
Leptothrix 137
Ley de Henry 39
  constantes 40
Licuefacción 275
Lidar 692
Ligando 53
  monodentado 53
Lindano 181
Liquen 102
Líquidos densos de fase no acuosa 26
Literatura citada 702
Litosfera 4, 255
Lixiviación 617, 626
Lixiviados 296, 646
Lodo activo 211
Lodos 237
Loess 287

M

Macronutrientes 160
Magma 257
Malatión 182, 546
Manto freático 269
Manto freático elevado 270
Margen de seguridad 511
Materia particulada 25
Materia y sus ciclos 11
Material coloidal suspendido 75
Materiales reciclables, características deseables 583
Materiales sedimentarios
  carbonosos 76
  orgánicos 76
Meandros 282
Medición de la radiactividad en el agua 669
Medición remota de contaminantes del aire 692
Membrana
  celular 108
  para el tratamiento de agua, procesos 220
Membrana citoplasmática 108
Mercapturatos 700
Mercurio 150, 529
Mesosomas 108
Metabolismo bacteriano 110, 111
  factores 112
Metabolismo industrial 2, 552, 560
  y analogías biológicas 561
Metabolito
  activo 516
  desintoxicado 516
Metabolitos de importancia 122
Metahemoglobinemia 542
Metales en el agua 48
Metales pesados 148, 529
Metales traza en la materia suspendida y en los sedimentos 86
Metales y metaloides enlazados orgánicamente 154
Metallogenium 136
Metaloides 148, 152
Metanol 537
Meteorización 258
Methanobacillus 117
Methanobacterium 117
Methanococcus 117
Methanomonas 118
Methanosarcina 117
Metil-azinfos 181
Métodos clásicos de análisis del agua 663
Métodos de análisis de contaminantes del aire 682
Métodos de la EPA basados en la cromatografía 667
Métodos inmunológicos de análisis de xenobióticos 701
Métodos instrumentales de análisis del agua 664
Metoxicloro 179
Mezcla causada por el viento 93
Micelas 78, 79
Micología 103
Micrococcus 120
Microfiltración 220
Micronutrientes 160
Microorganismos
  autótrofos 101
  en las interfases 101
  fotótrofos 101
  heterótrofos 101
  quimiótrofos 101

Copyrighted material

Minerales 255
clases de 255
de carbonato de calcio 51
en la corteza terrestre 256
Mineralización 12
Minería
a cielo abierto 291
a pozo abierto 290
efectos ambientales 291
Minería de desechos 572
Minería de superficie 290
Minimización 593
de residuos y descargas 608
Molécula de agua 32
Molienda 285
Molusquicidas 177
Monitoreo atmosférico 681
Monóxido de carbono 530
Morrenas 289
Movimiento superficial de la tierra 278
Movimientos de masas 279
Muestras compuestas 661
Muestras puntuales 661
Muestreo del agua 660
Mutagénesis 519
bioquímica 520
Mutágenos 519
Mycobacterium 120

N

N-nitrosos (nitrosaminas) 542
Nanofiltración 220
Naturaleza de los sólidos en la geosfera 255
Neblumo 6, 7
Negro de humo 77
Nematicidas 177
Neutralización ácido/base 619
Nitrificación 125
Nitrilos 542
Nitrobacter 126, 214
Nitrobenceno 542
Nitrocompuestos 542
Nitrometano 542
Nitrosomonas 126, 214
Nivel contaminante máximo, MCL 198
Nivel freático 269
Niveles crecientes del mar, amenaza de los 286
Niveles de contaminantes del aire, efecto de la duración del muestreo 682
Niveles de utilización de los materiales 563
Nocardia 120
Núcleo pesado 194
Nuée ardente 278
Nutrientes
de algas 159
esenciales de las plantas 160
eutrofización 159

719

O

Ola de tormenta 285
Olas
del océano 284
oceánicas 284
rompedoras 284
Olores antinaturales 518
Ondas
corporales 274
de cuerpo 274
de superficie 274
P 274
S 274
sísmicas 274
Organismos gradientes 135
Organismos vivos en el agua 37
Organofosfatos 546
Organohaluros olefínicos 544
Organohaluros vinílicos 544
Ósmosis inversa 227, 233
eliminación de solutos del agua por 233
Oxidación 119
del H_2S por las bacterias 130
microbiana 114
Oxidación de Fenton 623
Oxidación microbiana de hidrocarburos 120
Oxidación/Reducción 622
Oxidado, estado 63
Oxidantes 163, 242
Óxido nitroso 530
Óxidos de nitrógeno 685
Oxígeno 163
concentración 41
en el agua 40
solubilidad 41
Ozono 242, 528

Copyrighted material

P

Parámetros químicos comúnmente determinados en el agua 670
Paratión 545
Pared celular 107
Partícula alfa 194
Partícula beta 196
Partículas coloidales 77
  cargadas negativamente 82
  clases 78
  en el agua 77
  hidrófobas, representación 79
Partículas de micelas coloidales, representación 80
Partículas sólidas 209
  eliminación 209
PBB (bifenil polibromado) 175
Peligros
  antropogénicos 273
  naturales 272
Penicillium 119
Percarbonato 244
Perfiles toxicológicos 527
Permafrost 281
Permeabilidad 269
Peroxidación de lípidos 543
Petrificación 258
Pili 108
Pirámide de energía/materiales 580
Pireno 536
Piretrinas 178
Piretroides 178
Piscidas 177
Placas tectónicas 260
Plaguicidas
  en el agua 177
  subproductos de la fabricación 187
Plantas municipales de tratamiento de aguas residuales (PMTAR) 209
Plomo 149, 529
Polielectrolitos aniónicos 82
Polielectrolitos sintéticos usados como floculantes 83
Polímeros neutros usados como floculantes 83
Polímeros orgánicos 641
Polímeros verdes 599
Polineuropatía 533
Porosidad 269
Potenciación 508
Potencial de electrodo 65
Potencial de electrodo normal o estándar 64, 65
Precipitación 38
Precipitación de metales 621
Precipitación física 617
Precipitación química 621
Precipitantes químicos para el fosfato 235
Preparación de los residuos para disposición 639
  estabilización 640
  inmovilización 640
  solidificación 640
Preparación de muestras para compuestos orgánicos volátiles 676
Principales constituyentes orgánicos peligrosos 633
Procarcinógenos 523
Procariontes 100
Procariotas 100
Procedimiento de lixiviación para la caracterización de la toxicidad 679
  contaminantes 679
Procedimientos de análisis del agua, resumen 670
Procesamiento de desechos, sector 559
Procesamiento y fabricación industriales 566
  atmósfera 566
  biosfera 567
  geosfera 566
  hidrosfera 566
Proceso de lodos activados 211
Proceso óxico (aerobio) 111
Procesos
  internos 261
  superficiales 261
Procesos bioquímicos acuáticos 99
Procesos bioquímicos en la biodegradación de compuestos orgánicos 121
Procesos de filtración por membranas 220
Procesos de membrana 619
Procesos enzimáticos 193
Procesos naturales de purificación de aguas 244

Copyrighted material

www.elsolucionario.org

Secado 616
  por congelación 616
Sector de procesamiento de materiales y de producción 558
Sedimentación 218, 615
  de sólidos 166
  primaria 209
Sedimentos 75, 258, 261
  formación de los 75
  importancia y formación de los 75
Seguridad inherente en procesos químicos 592
Semi-reacciones 63
Sensibilizador 628
Separación de emulsiones 616
Servicio de Salud Pública para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades 528
Shigella 240
Shigella dysenteriae 215
Shigella paradysenteriae 215
Shigellae 240
Silicatos 643
Sílice 531
Simbiosis industrial 555
Sismógrafo 274
Sistema de control de la contaminación del aire 631
Sistema de manejo de residuos peligrosos, efectividad 606
Sistema industrial
  componentes principales 554
  limitado 564
  sin límites 564
Sistema inmunológico, respuesta 526
Sistemas 632
Sistemas industriales, características metabólicas 562
Sistemas inmunológico y reproductor, efectos sobre los 519
Sistemas terrestres
  administración 553
  ingeniería 553
Smog 6
Solidificación con cemento 642
Solidificación con materiales de silicato 643
Solidificación *in situ* 649
Solubilización del ión plomo de los sólidos por el NTA 59
Sonólisis 629
Sorción 618
Sorción a una matriz de material sólido 641
Sorción superficial en los sólidos 84
Sostenibilidad 552
Sphaerotilus 134
Spirillum lipoferum 125
Sublimados volcánicos 257
Subproductos de desinfección 228
Suelos 258
Sulfato de dimetilo 545
Sulfuro de hidrógeno 158, 532
Sulfuros ácidos volátiles 87
Sumideros 281
Sustancia traza 146
Sustancias
  biorrefractarias 635
  formadoras de detergentes 167
  recalcitrantes 635
Sustancias en aguas residuales 172
Sustancias endógenas 512
  efecto biológico 512
Sustancias estrógenas 526
Sustancias húmicas 61
  formación de complejos 61
Sustancias tóxicas
  efectos
    irreversible 511
    reversible 511
  hipersensibilidad 512
  hiposensibilidad 512
  reversibilidad 511
  sensibilidad 511
Sustancias tóxicas, efectos de y respuestas a 511
Sustancias xenobióticas 512
Sustancias y residuos peligrosos 605
Sustentabilidad 552
Sustitución de materiales 572, 573
Sustitución iónica 81

T

Tasas de toxicidad 509
Técnicas de limpieza de muestras y sus aplicaciones 678
Tectónica de placas, procesos internos, procesos superficiales 260
Temperatura 112
Tendencias de las reacciones 64, 65

Copyrighted material

Teratogénesis 519
Teratógenos 519
Termoplásticos 641
Terremotos 273
  foco 274
  intensidad de un 275
  magnitud de un 275
Tetraetilo de plomo 532
Thiobacillus 137
Thiobacillus ferrooxidans 136
Thiobacillus thiooxidans 130, 136
Tiempo de generación 109
Tiempo de residencia hidráulica 93
Till 289
Toxafeno 180
Toxicidades, efectos
  no letales 511
  reversibles 511
  subletales 511
Toxicidades relativas 509
Toxinas biológicas 670
Toxinas microbianas 176
Transferencia de contaminantes 92
Transformaciones microbianas
  de los halógenos 132
  de los metales 134
  de los metaloides 134
  del azufre 128
  del fósforo 128
  del nitrógeno 123
Transformaciones microbianas del carbono 116
Transiciones microbianas del selenio 137
Transporte 20
Transporte de contaminantes por los coloides en el agua 78
Transporte de Fick 22
Transporte facilitado por los coloides 78
Transporte físico 21, 22
Transporte por difusión 22
Transporte y destino químico
  en la atmósfera 24
  en la geosfera 24
  en la hidrosfera 24
Tratamiento
  avanzado de efluentes residuales 214
  externo 207
Tratamiento con cal 227
Tratamiento de agua
  con ozono, sistema típico de 243
  para uso industrial 207
  residual 208
  residual industrial 217
Tratamiento de agua potable, planta municipal de 206
Tratamiento de lecho permeable 650
Tratamiento del agua 205
  municipal 205
Tratamiento del lixiviado de residuos peligrosos 647
Tratamiento edáfico de agua residual industrial 245
Tratamiento físico-químico
  de las aguas residuales municipales 215
  instalación de 216
Tratamiento *in situ* 648
Tratamiento primario 209
  de los efluentes residuales 209
Tratamiento químico, una perspectiva global 619
Tratamiento secundario
  de efluentes residuales por procesos biológicos 210
  del agua residual 210
Tratamiento terciario
  de efluentes residuales 214
  de las aguas residuales 214
Tratamiento verde de residuos por fotólisis y sonólisis 627
Tsunamis 274, 275
Tubérculo 138

U

Ultrafiltración 220
Unidad de filtros apilados 690
Uso del agua 205
Utilidad incorporada 580
Utilización bacteriana de hidrocarburos 118
Utilización de materiales y energía disponibles 597
Utilización microbiana del monóxido de carbono 118

V

Valles anegados 285
Valores de E^0 65

Copyrighted material

Velocidad de la corriente 282
Vertederos
  controlados 295
    estructura 295
  seguros 297
Vertederos o rellenos sanitarios 644
Vías para la eliminación de la DBO 212
Vibrio cholerae 215
Vibrion 105
Vitrificación 642
Volcán, clásicamente formado 277
Volcanes 276
Volumen de control 23

X
Xalli 136

Z
Zona
  de aireación 269
  de saturación 269
  insaturada 269
Zona de depresión 270

Copyrighted material

www.elsolucionario.org



STANLEY E. MANAHAN

INTRODUCCIÓN A LA Química Ambiental

Una prioridad para los seres humanos como habitantes del planeta Tierra es su preservación, ya que siendo nuestro hábitat, dependemos de él para nuestra supervivencia. Este libro divide su material en cinco esferas. Cuatro de éstas, la **hidrosfera**, la **geosfera**, la **atmósfera** y la **biosfera** (área donde coexisten agua, tierra, aire y vida) han sido ampliamente estudiadas en las ciencias ambientales. Sin embargo, en la ciencia ambiental moderna es esencial reconocer y tratar con una quinta esfera del ambiente, la **antroposfera**, que involucra a todas las actividades que realizan los seres humanos y los satisfactores que fabrican y hacen. La mayoría de los problemas ambientales son causados por actividades antroposféricas o humanas que causan contaminación, despilfarro de recursos y daños al ambiente. La preservación y el mejoramiento de nuestro planeta no sólo deben minimizar el daño ocasionado por las actividades antroposféricas, sino también dirigir estas actividades de forma tal que refuercen y conserven el medio que nos rodea. Ésta es la meta última y uno de los temas principales del libro.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

EDITORIAL REVERTÉ S.A.
www.reverte.com

UNAM, PIQAyQA
www.cneq.unam.mx/ambiental

ISBN 84-291-7907-0
9 788429 179071
EDITORIAL REVERTÉ
ESPAÑA

ISBN 968-6708-60-X
9 789686 708608
REVERTÉ EDICIONES
MÉXICO

Copyrighted material