



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

**“INTRODUCCION A LA INGENIERIA AMBIENTAL PARA
LA INDUSTRIA DE PROCESOS”**

DR. CLAUDIO ALFREDO ZAROR ZAROR
PROFESOR TITULAR
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA

Concepción – Chile

3.1) CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La contaminación atmosférica se define como la presencia de ciertas sustancias y/o formas de energía en el aire, en concentraciones, niveles o permanencia lo suficientemente altos como para constituir un riesgo a la salud y a la calidad de vida de la población, y a la preservación de la naturaleza o a la conservación del patrimonio ambiental. Dichos contaminantes pueden ser:

- Primarios: Son aquellos que se emiten directamente a la atmósfera debido a procesos naturales o antropogénicos.
- Secundarios: Se generan a partir de reacciones químicas que algunos contaminantes primarios sufren en la atmósfera.

Los principales contaminantes atmosféricos primarios, derivados de la actividad humana, incluyen:

- Partículas atmosféricas
- Compuestos de azufre
- Compuestos de nitrógeno
- Compuestos orgánicos
- Compuestos metálicos
- Ruido
- Radiaciones ionizantes

Entre los contaminantes secundarios, destacan aquellos generados por reacciones fotoquímicas en la atmósfera. La contaminación fotoquímica es el producto de una serie de reacciones químicas complejas entre diversos constituyentes descargados a la atmósfera urbana. Cuando estos reaccionan bajo condiciones de luz solar brillante, generan una mezcla de contaminantes agresivos denominada *smog fotoquímico*.

3.1.1) Contaminantes Atmosféricos

La mayoría de los contaminantes atmosféricos pueden afectar directamente la salud de las personas, ya que ingresan al organismo a través del sistema respiratorio o de la piel. En otros casos, el contaminante es transportado desde el aire al suelo o a los cuerpos hídricos, donde posteriormente ingresa en la cadena trófica. El transporte de contaminantes desde la atmósfera hacia la superficie terrestre se produce por sedimentación de las partículas del aire y/o por absorción y arrastre de las lluvias. La Figura 3.1 muestra un esquema simplificado del transporte y destino de los contaminantes atmosféricos.

A continuación se revisan brevemente las características de los principales agentes contaminantes atmosféricos, y sus efectos sobre las personas y los ecosistemas.

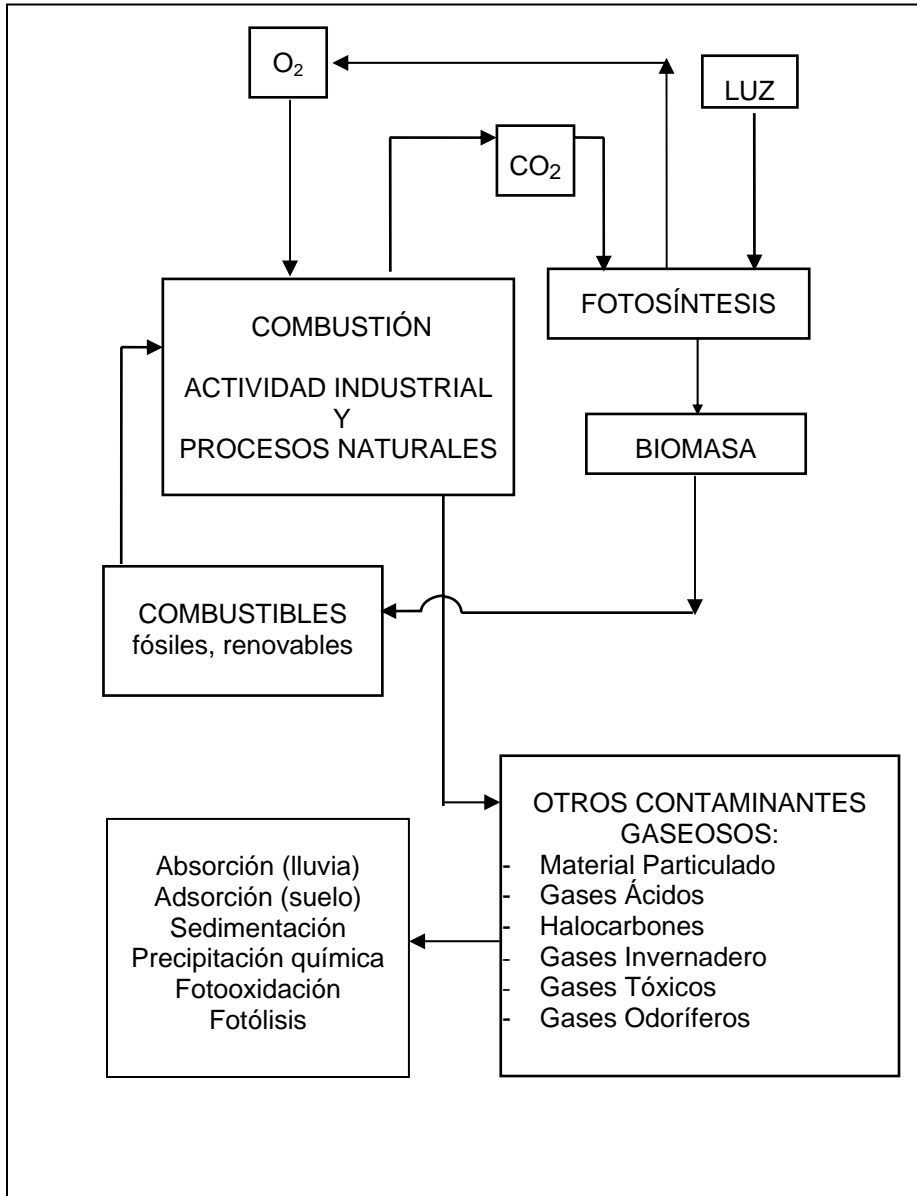


FIGURA 3.1: CICLO GENERATIVO / REGENERATIVO DE LOS CONTAMINANTES GASEOSOS

- **Partículas Atmosféricas**

El material particulado existente en el aire, corresponde a partículas sólidas y líquidas que se encuentran en suspensión en la atmósfera² y cuyos tamaños oscilan entre 2×10^{-4} y 5×10^2 μm . Estas partículas se encuentran ampliamente repartidas en la atmósfera, y forman una suspensión estable en el aire. La composición química de las partículas depende de su origen y, generalmente, constituyen una mezcla de sustancias diversas, entre las cuales se puede mencionar: silicatos, carbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos, óxidos, metales, carbón, alquitrán, resinas, polen, hongos, bacterias, etc. Muchas provienen de procesos naturales, y son transportadas debido a la acción del viento; por ejemplo, las cenizas derivadas de los incendios y erupciones volcánicas, la acción del viento sobre los océanos y la turbulencia del mar que genera aerosoles, el polvo de los suelos secos sin cobertura vegetal, el polen, etc. Además, las partículas son originadas por una gran gama de procesos tecnológicos, tales como en la combustión de madera y de combustibles fósiles, y en el procesamiento de material sólido (reducción de tamaño, secado, transporte, etc.).

Las partículas menores de 0,1 μm son, generalmente, iones y núcleos de condensación generados en los procesos de combustión, actividad volcánica, evaporación del agua de mar pulverizada, iones metálicos absorbidos en las gotas de agua de la atmósfera, etc. Estas constituyen un importante riesgo para la salud humana, ya que pueden entrar con facilidad al sistema pulmonar.

Las partículas sólidas entre 0,1 y 10 μm son aerosoles formados en procesos naturales y antropogénicos. Este material particulado se encuentra disperso en la atmósfera, y puede mantenerse suspendido por largo tiempo, debido a su baja velocidad de sedimentación. En las zonas urbanas, este tipo de material particulado puede tener un alto contenido de sulfatos, nitratos, fierro, plomo e hidrocarburos aromáticos.

Las partículas sólidas de mayor tamaño, entre 10 y 500 μm , tienen una velocidad de sedimentación mayor y permanecen menos tiempo en la atmósfera. Este polvo grueso contiene, principalmente: silicatos, sulfatos, cloruros, nitratos, fierro, calcio, aluminio, manganeso, plomo, zinc, magnesio y cobre. También se encuentra la

² La American Society for Testing and Materials (ASTM) define los siguientes términos para las diferentes categorías de partículas en la atmósfera:

Aerosoles: Partículas sólidas o líquidas de tamaño microscópico en medio gaseoso, tales como humo, niebla o bruma.

Polvo: Se refiere a partículas sólidas capaces de mantenerse suspendidas en el aire por un tiempo limitado y que pueden sedimentar debido a la acción de la gravedad (tamaño mayor que 1 μm).

Gotas: Partículas líquidas de pequeño tamaño, capaces de mantenerse suspendidas en la atmósfera, bajo condiciones de turbulencia.

Cenizas: Partículas de cenizas finamente divididas arrastradas por gases de combustión.

Niebla: Se refiere a aerosoles visibles, formados por agua líquida o hielo dispersos en el aire.

Humo: Son partículas sólidas de pequeño tamaño, derivadas de la combustión incompleta, constituidas principalmente por carbón y otros materiales combustibles.

presencia de compuestos orgánicos generados por la combustión incompleta del carbón y derivados del petróleo. Estas partículas son eliminadas por retención y arrastre con las gotas de lluvia.

Muchas partículas son químicamente inertes, pero pueden adsorber sustancias químicas activas presentes en la atmósfera. Sin embargo, existen partículas que son altamente corrosivas o tóxicas, debido a su propia naturaleza química o a la presencia de compuestos corrosivos o tóxicos adsorbidos en su superficie.

Aquellas partículas cuyo diámetro aerodinámico es inferior a 10 μm pueden cruzar las barreras protectoras de la zona superior del sistema respiratorio. Una vez que las partículas entran al tracto respiratorio, se les presentan varios caminos de ingreso al resto del cuerpo. Algunas pueden ser atrapadas por el flujo mucoso que baña una porción del tracto respiratorio. Finalmente, el mucus es tragado y, por lo tanto, las partículas llegan al estómago y a los intestinos. Otras permanecen en los pulmones donde pueden rodearse de tejido y, eventualmente, ser incorporadas al flujo sanguíneo. Debido a estos efectos negativos, las normativas ambientales establecen niveles máximos de exposición a material particulado de tamaño inferior a 10 μm (comúnmente denominado MP10); por ejemplo, en Chile se establece un nivel máximo de 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para una exposición de 24 horas.

Existe poca información respecto al efecto del material particulado sobre la vegetación. Algunos investigadores han señalado que el polvo puede bloquear los poros de las hojas y disminuir la fotosíntesis. También se ha identificado varias sustancias presentes en las partículas que causan daño a las plantas, tales como, por ejemplo, fluoruros y compuestos ácidos.

- **Compuestos de Azufre**

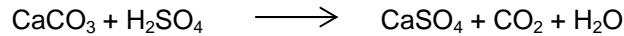
El dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) son los principales óxidos de azufre presentes en la atmósfera. La principal fuente antropogénica de óxido de azufre es la combustión de combustibles fósiles ricos en azufre (ej. carbón, petróleo combustible (*fuel oil*), diesel) y representa cerca de un tercio del total del SO_2 atmosférico. El principal componente azufrado del carbón es la pirita (FeS_3), la que se oxida a Fe_2O_3 y SO_2 durante la combustión. Otras actividades industriales relevantes son las refinerías de petróleo y las fundiciones de minerales sulfurados. Alrededor de un 93% de todas las emisiones de SO_2 generadas por el hombre provienen del hemisferio norte.

El SO_2 es un gas que no se inflama, no es explosivo y es incoloro. En el aire, el SO_2 se oxida parcialmente en SO_3 y, en presencia de humedades altas, se transforma en ácido sulfúrico y sus sales, por medio de procesos fotoquímicos atmosféricos:



El anhídrido sulfuroso es un precursor de aerosoles secundarios (ej. sulfatos),

típicamente asociados a la fracción fina del material particulado. La atmósfera corrosiva, generada bajo dichas condiciones, afecta una gran variedad de materiales tales como el acero, zinc, cobre, y aluminio, formando sulfatos metálicos. Más aún, los materiales de construcción, estatuas, etc., que poseen componentes de carbonato de calcio (caliza, dolomita, mármol y mortero), son especialmente vulnerables al ataque de estas neblinas ácidas:



Varias especies animales, incluyendo el hombre, responden al dióxido de azufre mediante constricción bronquial, la que aumento en la resistencia al flujo de aire. El anhídrido sulfuroso al ser inhalado se hidrata con la humedad de las mucosas constituyendo un riesgo para la salud de las personas y otras especies animales al producir constricción bronquial. Dicho efecto aumenta con la actividad física, con la hiperventilación, al respirar aire frío y seco y en personas con hiperreactividad bronquial. De acuerdo a los resultados de estudios epidemiológicos de morbilidad, mortalidad o cambios en la función pulmonar en grupos de población sensible, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que no se supere una concentración de SO_2 de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para una exposición de 10 minutos, o de $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un periodo de 24 horas, o de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un periodo de un año. En Chile, las normas vigentes al año 2000 establecen niveles máximos permitidos de $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para periodos de 24 horas y de un año, respectivamente.

Concentraciones elevadas de SO_2 y largos tiempos de exposición pueden causar daños severos a las plantas. Los daños agudos parecen estar causados por la absorción rápida del SO_2 . El tejido dañado de la planta se caracteriza, primeramente, por la apariencia seca y blanqueada, seguida por una decoloración café-rojiza. Los manzanos, perales, pinos y otros árboles son especialmente susceptibles al daño crónico; como también lo son la mayoría de las plantas usadas en la horticultura, la alfalfa, la cebada y el algodón.

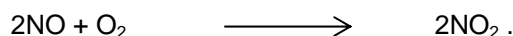
Finalmente, entre los compuestos de azufre de relevancia ambiental, se encuentran el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y los mercaptanos. El H_2S se produce a partir de la reacción del azufre con el hidrógeno, en procesos industriales o naturales. Además, se genera como subproducto en la biodegradación anaeróbica, en presencia de sulfatos. El H_2S tiene un fuerte olor a huevo podrido, que es detectado por el ser humano a muy bajos niveles de concentración (del orden de $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A concentraciones mayores es altamente tóxico y explosivo, por lo que sus emisiones deben mantenerse bajo estricto control. En presencia de oxígeno se oxida a SO_2 .

Otros contaminantes de interés son los mercaptanos. Estos son compuestos orgánicos sulfurados de bajo peso molecular (CH_3S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$), de características odoríferas, y se generan tanto en procesos industriales (ej. producción de pulpa sulfatada) como naturales (ej. degradación anaeróbica de material proteico). A bajas concentraciones, no presentan efectos tóxicos y, eventualmente, se oxidan en presencia de oxígeno.

- **Óxidos de Nitrogeno (NO_x)**

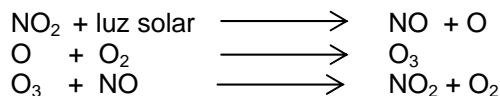
Los tres óxidos de nitrógeno que se encuentran comúnmente en la atmósfera son: óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). Estos se denominan genéricamente NO_x. El N₂O es un gas relativamente poco reactivo, y es un componente traza de la atmósfera "natural". El NO es un gas incoloro e inodoro; mientras que el NO₂ es café-rojizo (color de la atmósfera visto frecuentemente sobre áreas urbanas) y tiene un olor desagradable.

Los óxidos de nitrógeno son producidos directa e indirectamente por procesos de combustión a altas temperaturas. En dichos procesos el N₂ presente en el aire se oxida para formar principalmente NO, el que se transforma en NO₂ mediante reacciones fotoquímicas. En las zonas urbanas, las concentraciones máximas de NO_x coinciden con los volúmenes máximos de tráfico. Los gases de escape de los motores de automóviles son ricos en NO y pobres en NO₂. Generalmente, una pequeña fracción del total de NO_x está presente como NO₂. Durante la mezcla inicial del aire con los gases de escape calientes, se oxida parte del NO:



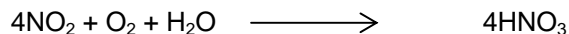
Las reacciones químicas de los compuestos nitrogenados en la atmósfera son muy importantes en el contexto de los procesos de transformación que ocurren en ese medio. Aparte de las fuentes antropogénicas, los NO_x se forman a partir de las reacciones entre el N₂ y el O₂ del aire en la alta estratósfera.

El NO_x en la atmósfera, está sujeto a las siguientes reacciones fotoquímicas:



Estas ecuaciones establecen un ciclo, que otorga concentraciones estacionarias de NO, NO₂ y O₃. Las constantes de velocidad de reacción son tales, que permiten alcanzar el estado estacionario en forma relativamente rápida.

Finalmente, gran parte del dióxido de nitrógeno atmosférico se convierte en ácido nítrico y sales de nitrato:



Las sales de nitrato forman material particulado y/o sedimentan o son arrastradas por la lluvia.

La exposición a óxidos de nitrógeno puede irritar los pulmones, producir constricción bronquial y disminuir la resistencia ante infecciones respiratorias (ej. influenza), particularmente en individuos con enfermedades respiratorias pre-existentes, tales como asma. Estos efectos pueden ser mayores cuando existen otros compuestos alergénicos presentes en el aire. La OMS propone como nivel límite de NO₂ una concentración promedio anual de 40 µg/m³ para exposiciones

crónicas. En Chile, la norma de calidad de aire para NO₂ vigente al año 2000 establece un límite de 100 µg/m³ como concentración media aritmética anual.

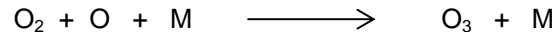
- **Hidrocarburos**

Además de los hidrocarburos de alto peso molecular, presentes en el material particulado, existe un amplio rango de compuestos orgánicos volátiles, destacándose aquellos que poseen entre 1 y 4 átomos de carbono, ya que se encuentran en estado gaseoso, bajo condiciones ambientales normales. Su importancia ambiental radica en su participación en las reacciones de oxidación fotoquímica. En dichas reacciones, los hidrocarburos se transforman en radicales libres, generándose derivados aldehídos y otros compuestos oxidados, como por ejemplo: formaldehído, acroleína, acetaldehído y nitrato de peroxyacetilo.

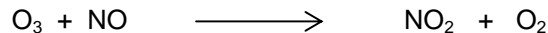
- **Oxidantes Fotoquímicos**

Cuando los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos se ponen en contacto, en presencia de luz solar, tiene lugar un conjunto de reacciones químicas complejas que generan contaminantes secundarios, conocidos como *smog fotoquímico*.

El ozono es uno de los oxidantes fotoquímicos más abundantes, y se genera por la reacción entre el O₂ y el oxígeno atómico (O), en presencia de un catalizador (M) que estabiliza la molécula de ozono:

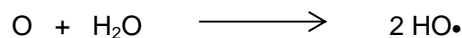


El ozono se consume en la reacción con el NO para formar NO₂:



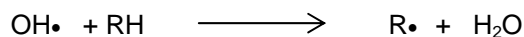
El ozono es un fotooxidante que se produce en la troposfera por efecto de la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos en presencia de óxidos de nitrógeno y luz solar. De este modo, los hidrocarburos, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno constituyen precursores en la formación de ozono troposférico.

Por su parte, el oxígeno atómico se produce debido a la acción de la luz solar sobre el dióxido de nitrógeno. El oxígeno atómico es altamente reactivo y su interacción con el agua genera radicales hidroxilos, los que juegan un papel fundamental en los complejos procesos químicos atmosféricos:

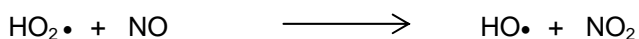
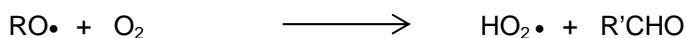
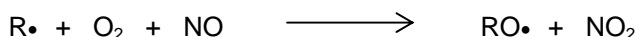


Los radicales hidroxilos reaccionan con los hidrocarburos (RH), para producir radicales libres de hidrocarburos (R•), en presencia de luz solar (a longitudes de onda menores de 0,38 µm):





Estas sustancias, a su vez, reaccionan con el NO original para formar más NO₂:



El efecto neto de estas reacciones, es que una molécula de hidrocarburo convierte dos moléculas de NO a NO₂, y produce una molécula de aldehído. De hecho, se produce más NO₂ que aquel consumido en la reacción de disociación original, que proporciona el oxígeno atómico inicial, por lo que aumenta la concentración de NO₂ y disminuye el nivel de NO.

Tal como se menciona más adelante, el ozono también se genera en la estratosfera donde juega un papel fundamental para proteger la superficie terrestre de la radiación UV. Sin embargo, el ozono troposférico es nocivo para los animales y las plantas, debido a su gran capacidad oxidante que lo hace reaccionar con toda clase de sustancias orgánicas. Los efectos típicos del ozono en la salud son cambios en la función pulmonar (ej. exacerbación del asma, inflamaciones pulmonares y alteraciones estructurales del pulmón) que van precedidos por irritación de ojos y de las vías respiratorias en poblaciones sensibles. La OMS establece un límite de concentración de ozono de 120 µg/m³ por un período máximo de 8 horas, para el cual los efectos agudos sobre la salud pública son bajos. En Chile, el límite vigente al año 2000 establece una concentración límite de 160 µg/m³ para una exposición de 8 horas.

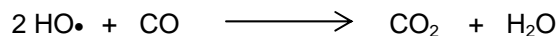
- **Óxidos de Carbono**

Los óxidos de carbono están constituidos por el dióxido de carbono (CO₂) y el monóxido de carbono (CO). El CO₂ generalmente no se considera como contaminante atmosférico, debido a que es un componente natural de la atmósfera donde juega un importante papel en el efecto invernadero. Sin embargo, existe gran preocupación por las crecientes emisiones de este gas como producto de la combustión, lo que puede afectar el balance térmico terrestre (este aspecto se discute en la Sección 3.1.2).

Por su parte, el CO es un contaminante que proviene, principalmente, de la combustión incompleta de cualquier tipo de combustible. También es producido en grandes cantidades por muchas fuentes naturales: a partir de gases volcánicos, incendios forestales, oxidación del metano ambiental, disociación del CO₂ en la parte superior de la atmósfera, etc. Los automóviles con motores de combustión interna son una de las principales fuentes de emisión de monóxido de carbono en las zonas urbanas. Las chimeneas, las calderas, los calentadores de agua, estufas y otros aparatos domésticos que queman combustible también son fuentes

importantes de CO, tanto al aire libre como en ambientes interiores (en este último caso, el humo de cigarrillo puede ser una fuente adicional significativa).

Los posibles mecanismos de eliminación del CO en la atmósfera, son las reacciones con radicales hidroxilos en la tropósfera y estratósfera, que lo transforman en CO₂ :



El CO tiene efectos serios sobre la salud, principalmente respiratorios y cardiovasculares. En concentraciones altas, puede causar la muerte, en tiempos de exposición relativamente cortos. En concentraciones menores, como aquellas existentes en el aire urbano, el CO afecta la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre. El oxígeno y el monóxido de carbono son transportados dentro del cuerpo humano por la hemoglobina (molécula encontrada en los glóbulos rojos). El CO₂ generado en la actividad metabólica es transportado por la sangre hacia los pulmones, donde se intercambia por O₂, el que entra en la circulación sanguínea, mediante la acción de la hemoglobina. Desgraciadamente, la afinidad del CO con la hemoglobina es 200 veces mayor que la correspondiente al oxígeno. La hemoglobina a la cual se ha adherido CO se llama carboxihemoglobina (COHb), la que no puede transportar O₂ hacia las células. Según la OMS, el nivel de COHb en la sangre de las personas expuestas a CO no debiera superar el 2,5%, respecto al contenido total de hemoglobina. Para asegurar tal meta, la OMS propone concentraciones máximas de CO en el aire de 10 mg/m³ para una exposición de 15 minutos, o 30 mg/m³ para un periodo de 1 hora, o 10 mg/m³ para 8 horas. En Chile, los límites vigentes al año 2000 establecen concentraciones de CO en el aire de 40 mg/m³ y 10 mg/m³ para periodos de 1 hora y 8 horas, respectivamente.

- **Ruido**

El sonido representa la propagación de ondas de presión audibles a través de un medio elástico. El ruido es un sonido indeseable, cuya intensidad, frecuencia y duración, constituyen una molestia para las personas afectadas. El oído humano, transforma estas ondas de presión en señal acústica, con un umbral mínimo del orden de 20 µPa. El nivel de presión sonora (NPS), se define en términos del número de decibelios³ de presión acústica (P) en relación a una presión de referencia (P₀ = 20 µPa):

$$\text{NPS} = 20 \log (P/P_0)$$

Los valores de NPS se encuentran en el rango 10-140 dB. El umbral del dolor corresponde a 140 dB (ej. el sonido de un motor a propulsión ubicado a una distancia de 25 m). Los camiones y otras maquinarias pesadas generan NPS del orden de 90-110 dB, mientras que una biblioteca típica presenta 40 dB.

³ **Decibel (dB)**: Unidad adimensional usada para expresar el logaritmo de la razón entre una cantidad medida y una cantidad de referencia. De esta manera, el decibel es usado para describir niveles de presión, potencia o intensidad sonora.

Debido a su naturaleza logarítmica, la combinación de varios niveles de presión sonora (NPS_k) generados por diferentes fuentes k , requiere convertir dichos valores a sus respectivas presiones acústicas. Dichas presiones acústicas se pueden sumar (P_T) y luego calcular el nivel de presión sonora resultante (NPS_T):

$$P_T = \sum_K P_K = \sum_K P_0 10^{NPS_k / 20} \quad NPS_T = 20 \log \left(\frac{P_T}{P_0} \right)$$

La propagación del sonido en el aire depende del tipo de fuente sonora, de las condiciones atmosféricas (dirección del viento, presión y temperatura), y del medio donde se propaga. La onda acústica emitida sufre pérdidas de energía en su propagación, atenuación por el aire, reflexión, absorción y difracción debido a obstáculos, etc. A medida que la onda se aleja de la fuente emisora, su energía decrece. El NPS medido a una distancia determinada de la fuente emisora, disminuirá en 6 decibelios (dB) si se mide al doble de esa distancia.

El ruido afecta directamente a la salud de las personas y existen estrictas regulaciones sobre los niveles máximos permisibles. En Chile, el Decreto Supremo N°146/97 establece que para zonas destinadas a usos residenciales se fijan límites de NPS de 55 dB y 45 dB para horario diurno (7-21 h) y nocturno (21-7 h), respectivamente. Dicho Decreto fija un NPS máximo de 70 dB para zonas industriales exclusivas.

- **Radiaciones Ionizantes**

Aquí se incluyen los rayos X, las partículas α y β , y los rayos γ . Estas radiaciones tienen serios efectos para la salud de las personas, debido a su poder para ionizar la materia que encuentra a su paso.

Aún cuando existen fuentes de radiactividad naturales, las principales emisiones provienen de fuentes antropogénicas, debido al uso y procesamiento de materiales radiactivos. Las centrales nucleares y las fábricas de material bélico, son los principales usuarios de materiales radiactivos. Sin embargo, los usos difusos, tales como en medicina, instrumentos de laboratorio y análisis químicos, son los principales responsables de emisiones no controladas de radiaciones ionizantes.

- **Otros Contaminantes Atmosféricos**

Existen otros contaminantes atmosféricos que presentan problemas a nivel local. Entre ellos podemos nombrar:

Compuestos Halogenados:

Cl₂ : es un gas pesado, de color amarillento con un fuerte olor característico, que se utiliza ampliamente en diferentes aplicaciones industriales. Es altamente oxidante, y se utiliza como germicida en la potabilización de agua. Produce fuertes irritaciones en las mucosas del sistema respiratorio.

HCl: es un contaminante que se emite, normalmente, en los procesos de combustión de plásticos clorados u otros compuestos organoclorados. Es muy corrosivo e irritante.

HF: es un contaminante gaseoso derivado de diversas actividades industriales específicas, tales como la producción de aluminio, de fertilizantes fosfatados y de ciertos tipos de cementos. Se ha demostrado que causa perjuicios graves y extensos a la vegetación.

Compuestos organoclorados: Existen varios compuestos de este tipo que se emiten a la atmósfera en diferentes actividades:

-Los *bifenilos policlorados (PCB)*: Son un grupo de compuestos cuya fórmula general es $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, con diferentes niveles de sustitución (existen 209 combinaciones posibles). A pesar de que su estado normal es líquido, se pueden encontrar presentes en los humos derivados de la combustión incompleta de polímeros clorados. Son muy tóxicos y de baja biodegradabilidad, por lo que persisten en el ambiente por largo tiempo. Debido a su alta constante dieléctrica y baja presión de vapor, se utiliza industrialmente como aislante en condensadores eléctricos y transformadores.

-Las *dioxinas y furanos* han despertado el interés debido a su altísimo potencial tóxico. Constituyen una familia de compuestos aromáticos clorados tricíclicos. Las dioxinas se diferencian de los furanos en la cantidad de átomos de oxígeno presentes en la molécula (uno en los furanos, dos en las dioxinas). Se conocen un total de 75 isómeros de dioxinas, llamadas genericamente policlorodibenzo-para-dioxinas (PCDD), y 135 isómeros de furanos, llamados policlorodibenzofuranos (PCDF). Son muy poco solubles en agua (menos de 0,12 ppb) y tienen una bajísima presión de vapor, por lo que son poco volátiles. Son químicamente estables a temperaturas menores de 850°C, y se descomponen con facilidad por acción de la luz en presencia de hidrógeno. Su gran estabilidad les permite resistir los ataques químicos y biológicos existentes en el suelo y en el agua, por lo que son altamente persistentes y bioacumulables. Su emisión a la atmósfera proviene de la combustión incompleta de compuestos orgánicos clorados (plásticos clorados, lignina clorada). También se generan en la reacción del Cl_2 y los compuestos fenólicos.

Metales pesados

Los metales pesados se encuentran en la atmósfera como material particulado. Algunos metales, tales como el mercurio y el tetraetilo de plomo, poseen una alta presión de vapor, por lo que pueden presentarse en estado gaseoso. En este grupo de contaminantes se incluyen además, al cadmio, cromo, cobre, zinc y arsénico. En general, son persistentes y bioacumulables en los seres vivos.

Asbestos

El asbesto es otro contaminante atmosférico importante. Asbesto es el nombre general de un grupo de minerales fibrosos, todos los cuales son básicamente silicatos hidratados. Estos varían en el contenido metálico, en la resistencia al calor y en otras propiedades. Estas variaciones determinan los usos industriales de los diferentes tipos de asbesto, e influyen en sus efectos biológicos. Una exposición crónica durante varios años, produce una enfermedad caracterizada por dificultades severas al respirar, conocida como *asbestosis*. Partes de las fibras inhaladas se fijan firmemente en el tejido pulmonar; la reacción natural del organismo consiste en cubrir estas fibras con un complejo fierro-proteico, formando cuerpos asbestosos. La inhalación excesiva de las fibras, produce una formación progresiva de tejido fibroso, el que eventualmente cubre gran parte de los pulmones.

La principal causa de muerte entre trabajadores de la industria del asbesto es el cáncer pulmonar. Se debe tener en consideración que el asbesto-cemento es muy utilizado en Chile en la construcción de viviendas. En la actualidad, se sabe que una exposición moderada a polvos de asbesto-cemento aumenta el riesgo de cáncer al pulmón en 10 veces, comparado con la población general. En personas fumadoras el riesgo aumenta en 90 veces.

Metano

El metano (CH_4) se encuentra presente naturalmente en la atmósfera, y se genera a partir de los procesos biológicos anaeróbicos. Ello ocurre en los sedimentos de los cuerpos de agua superficiales, pantanos, en los intestinos de los rumiantes y en otros medios anóxicos. Los vertederos de residuos biodegradables emiten metano, generado por la acción de bacterias anaeróbicas. El metano se oxida en la atmósfera a CO_2 .

3.1.2) Cambios Atmosféricos Globales

En las últimas décadas, se han acumulado datos científicos que indican que la Humanidad está amenazada por el peligro del calentamiento global de la Tierra, y el aumento de la radiación ultravioleta que llega a la superficie terrestre. Estos peligros son serios, ya que la existencia de la vida en la Tierra es posible gracias a un delicado balance de fenómenos naturales, que han sido seriamente perturbados por la actividad humana.

Aún cuando la naturaleza de estos fenómenos es diferente, ambos se deben a cambios en la composición química de nuestra atmósfera. La atmósfera está constituida en un 99,96% (en volumen, excluyendo el vapor de agua) por N_2 , O_2 y Argón, los que no han experimentado mayores variaciones en muchos milenios. Sin embargo, existen otros gases atmosféricos, que se encuentran en concentraciones de unas pocas partes por millón, cuya composición ha sufrido cambios significativos en las últimas décadas. Los más importantes, desde el punto de vista ambiental, son el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido de nitrógeno (N_2O), el ozono

(O₃) y los clorofluorocarbonos o halocarbonos (CFC).

El Calentamiento Global de la Tierra

Tal como se menciona en el Capítulo 2, la composición química de la atmósfera juega un papel determinante en el balance térmico, ya que ésta absorbe parte de la radiación solar y de la energía radiada por la Tierra. La longitud de onda de la radiación depende de la temperatura en la superficie del cuerpo emisor. De acuerdo a la ecuación de Wien, la longitud de onda a la cual se obtiene la máxima intensidad en el espectro emitido por un cuerpo negro a una temperatura T (K) es :

$$\lambda_{max} = \frac{2.898}{T(K)} \quad (\mu\text{m})$$

Por lo tanto:

- la energía solar incidente tiene longitudes de onda corta (menos de 4 μm , con una máxima intensidad alrededor de 0.5 μm), ya que su fuente posee una temperatura del orden de 6.000 K en la superficie.
- la energía radiante de la Tierra, tiene longitudes de onda larga (radiación térmica), mayores de 4 μm , con una intensidad máxima a 10 μm , ya que la superficie terrestre tiene una temperatura media del orden de 300 K.

Una parte importante de la energía solar ultravioleta es absorbida por el O₂ y O₃ estratosférico, parte de la cual se emite posteriormente como radiación térmica de onda larga. A su vez, la radiación térmica emitida por la superficie terrestre, es absorbida por aquellos gases atmosféricos que absorben ondas largas (CO₂, CH₄, N₂O, H₂O, O₃, CFC), y re-emitida hacia la superficie, produciendo un "efecto de invernadero". La importancia de dichos gases se ilustra en la Tabla 3.1, que muestra sus respectivas concentraciones en la atmósfera, y su contribución al efecto invernadero. Es interesante notar que los CFC's tienen una importante contribución a dicho efecto, a pesar de su baja concentración, ya que absorben en el rango de longitud de onda correspondiente a la ventana de radiación atmosférica, donde otros gases no tienen mayor capacidad de absorción (7-13 μm).

Por su parte, el vapor de agua absorbe radiación de longitud de onda menor de 8 μm y mayor de 18 μm ; por lo tanto, si bien contribuye al efecto invernadero, tiene menor impacto sobre la ventana de radiación atmosférica entre 7 y 12 μm .

TABLA 3.1: PRINCIPALES GASES INVERNADERO Y SUS CARACTERÍSTICAS

| PRINCIPALES GASES INVERNADERO | CONCENTRACIÓN ATMOSFÉRICA (ppm) | INCREMENTO ANUAL % | CONTRIBUCIÓN ACTUAL AL EFECTO INVERNADERO % | RADIACIÓN ABSORBIDA μm |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------|---|-----------------------------------|
| CO ₂ | 355 | 0,4 | 57 | 2,7 4,3 15 |
| CH ₄ | 1,68 | 1,0 | 12 | 3 7,7 |
| N ₂ O | 0,31 | 0,2 | 6 | 4,5 7,8 |
| CFC | 2,2 10 ⁻³ | 5,0 | 25 | 7-20 |

En las últimas décadas, la atención ha estado principalmente centrada en las emisiones de CO₂, ya que están directamente relacionadas con la generación de energía a partir de combustibles fósiles. El aumento de la actividad industrial genera un incremento de las necesidades energéticas y, por consecuencia, acelera la tasa de emisión de CO₂. El ciclo natural del carbono tiene como pilar la actividad fotosintética. Durante la fotosíntesis, el CO₂ es utilizado para sintetizar moléculas orgánicas, en presencia de energía solar, liberando O₂ como subproducto. De este modo, el carbono es removido constantemente de la atmósfera y asimilado por las plantas terrestres y organismos fotosintéticos acuáticos. Así se establece un balance entre las emisiones de CO₂ (debido a la combustión y a la respiración de los organismos vivos) y el consumo de CO₂ por fotosíntesis. El efecto combinado de aumento de la generación de CO₂ en la actividad humana, y la destrucción de áreas boscosas, resulta en un desequilibrio que aumenta la concentración media de CO₂ en la atmósfera. La implementación de fuentes alternativas de energía (es decir, no basadas en la combustión de material orgánico), medidas de conservación y aumento de eficiencia energética, sumada a extensos programas de reforestación, pueden revertir la tendencia actual.

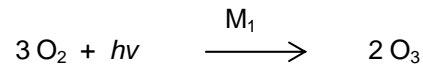
- **Destrucción de la Capa de Ozono**

El ozono (O₃) presente en la estratosfera absorbe los rayos ultravioletas. Aunque está presente en pequeñas cantidades (del orden de 10⁻⁶ ppm), su presencia es vital para la vida sobre la Tierra, porque absorbe radiación UV-B entre 0,20 y 0,32 μm , que es letal para los seres vivos. Se ha demostrado que un aumento de la exposición a la radiación ultravioleta tiene serios efectos directos e indirectos sobre la salud humana (mutaciones y cáncer a la piel, riesgo de cataratas, afecta el sistema inmunológico humano). Aparte de estos efectos directos sobre los seres humanos, la exposición a niveles elevados de radiación UV, afecta también el desarrollo de otras especies terrestres y acuáticas. Por ejemplo, se ha demostrado que la productividad de las cosechas disminuye significativamente debido al aumento de la radiación UV. Por su parte, el fitoplancton y otras especies marinas son afectadas debido a que pasan la mayor parte de su existencia cerca de la superficie del agua.

La gravedad de estos efectos adversos sobre los seres humanos, y todas las otras formas de vida expuestas a la radiación solar, depende de la concentración de ozono

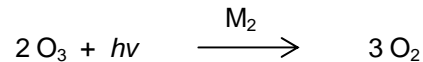
en la estratosfera, ya que éste actúa como un verdadero escudo protector contra las radiaciones ultravioleta.

A su vez, la concentración de O₃ en la atmósfera está determinada por el balance entre los procesos físico-químicos de formación y destrucción de ozono. El proceso de formación natural del O₃, tiene como base la reacción del oxígeno con la radiación UV, en presencia de un catalizador; la reacción neta es:



donde el catalizador, M₁, representa una tercera molécula (O₂ o N₂) que absorbe la energía liberada por la reacción y $h\nu$ es la radiación ultravioleta.

La destrucción natural del ozono se debe a la fotólisis, en presencia de un catalizador:



Este proceso incluye una compleja secuencia de reacciones en cadena, donde se generan radicales libres. El efecto neto es la formación de una capa de ozono y la absorción de radiación UV. El calentamiento que resulta de este proceso es responsable de la inversión térmica que caracteriza a la estratósfera, lo que le otorga una alta estabilidad a la atmósfera, y permite un largo tiempo de residencia a los contaminantes estratosféricos.

Ciertos contaminantes atmosféricos (por ejemplo, óxidos de nitrógeno, cloro, bromo), catalizan las reacciones de destrucción del ozono, y cada una de estas moléculas puede destruir miles de moléculas de O₃ antes de perder su poder catalítico.

Afortunadamente, gran parte de los contaminantes gaseosos son absorbidos por las lluvias, o destruidos en reacciones de oxidación fotolítica, antes de que lleguen a la estratósfera. Solamente los más insolubles en agua y químicamente más estables, pueden alcanzar la estratósfera (especialmente los CFC's). El perfil vertical de concentración de ozono refleja esta situación, encontrándose los mayores niveles en las capas superiores de la estratósfera.

Sin embargo, existe clara evidencia de que tanto la concentración como el espesor de la capa de ozono están disminuyendo significativamente, con el consiguiente aumento de la intensidad de radiación UV-B, que llega a la superficie terrestre. Aparte de los efectos sobre la vida ya mencionados, la presencia de radiación UV-B cerca de la superficie promueve la formación de ozono a bajas alturas. En las áreas urbanas, el ozono participa en reacciones fotoquímicas con otros contaminantes gaseosos (ej.: hidrocarburos) generando subproductos dañinos para la salud. Esto es de vital importancia en la formación del smog fotoquímico en las grandes ciudades.

El "agujero de ozono" sobre la Antártica, que aparece en la primavera Austral a nivel del vórtice polar, ilustra la gravedad de la situación. Chile y Argentina son

particularmente afectados por tal fenómeno, constatándose bajas concentraciones de ozono sobre su territorio austral durante dicho período. Los efectos de largo plazo de estos fenómenos aún son impredecibles, aunque su gravedad está fuera de dudas.

- **Los CFC y su Impacto Ambiental Global**

En su definición más general, el término CFC se refiere a un conjunto de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, cuyos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por átomos de halógenos (fluor, cloro, bromo). A diferencia de todos los otros contaminantes atmosféricos, los CFC no se generan naturalmente, sino que son sintetizados industrialmente.

Los CFC's totalmente halogenados son inertes, no-inflamables, de baja toxicidad e insolubles en agua. Ellos son los que presentan mayor impacto ambiental. Aquellos CFC's que poseen átomos de hidrógeno son menos estables y sufren descomposición antes de alcanzar la estratosfera.

Los CFC son utilizados, principalmente, para la formación de aerosoles y como refrigerantes. La empresa DuPont estableció el nombre de Freones para los CFC, con un sistema de numeración que indica la cantidad de átomos de C, H y F ⁴.

Aquellos compuestos que además contienen bromo, se denominan halones. A pesar de que la producción mundial de halones es pequeña en relación al resto, su efecto ambiental es serio, debido al alto poder catalítico del bromo.

TABLA 3.2: PRINCIPALES CARBONOS HALOGENADOS

| PRODUCTO | FÓRMULA | PRODUCCIÓN MUNDIAL (1985) TON/AÑO | PRINCIPALES USOS |
|------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| CFC-11 | CFCl ₃ | 341.500 | Aerosoles, espumas, refrigerantes |
| CFC-12 | CF ₂ Cl ₂ | 443.700 | Aerosoles, refrigerantes |
| CFC-113 | C ₂ F ₃ Cl ₃ | 163.200 | Solventes en electrónica |
| Halón-1301 | CF ₃ Br | 25.000 | Extintores de llama |
| Halón-1211 | CF ₂ ClBr | | |
| Halón-2402 | C ₂ F ₄ Br ₂ | | |

Aparte de su aporte al efecto invernadero mencionado anteriormente, la importancia ambiental de los CFC radica en su gran estabilidad química e insolubilidad en agua, lo que les permite llegar a las capas superiores de la estratosfera, donde con el tiempo sufren fotólisis, debido a la intensa radiación UV (en el rango 0,19-0,22 μm). Los átomos de halógeno generados (principalmente cloro y bromo) participan como potentes catalizadores de las reacciones de destrucción del ozono. Cabe destacar que un átomo de bromo es 30 a 120 veces más activo que el cloro en su efecto anti

⁴ Para determinar la fórmula química de un CFC a partir de su numeración se debe sumar 90 a dicho número. El primer dígito (izquierda) corresponde al número de átomos de C en la molécula; el dígito del medio corresponde al número de átomos de H, mientras que el dígito de la derecha indica el número de átomos de F. El resto de los enlaces con el carbono está cubierto por átomos de Cl.

ozono. Basta que exista una parte por billón de estos gases traza, para que la concentración de ozono estratosférico cambie significativamente. Debido a su gran estabilidad, los CFC tienen vidas medias del orden de 60-200 años, lo que agrava aún más su impacto ambiental de largo plazo.

En 1974, Molina y Rowland publicaron en la revista *Nature* las primeras evidencias científicas del efecto destructor de O₃ de los CFC usados en aerosoles. En ese entonces, el consumo de CFC-11 y CFC-12 en aplicaciones de aerosoles en USA era del orden de 200.000 ton/año. Como respuesta, en 1979 la Agencia de Protección Ambiental de EEUU (EPA) prohibió el uso de esos CFC en aerosoles no esenciales. En la actualidad, el consumo de CFC en esa aplicación en USA es de alrededor de 10.000 ton/año. Sin embargo, el uso de CFC en otras aplicaciones ha aumentado considerablemente.

En casi todos los usos de CFC, existen sustitutos de menor impacto ambiental global. Sin embargo, en muchos casos los sustitutos imponen costos adicionales, debido al mayor precio del producto o a las dificultades de uso. Por ejemplo, los halones pueden ser reemplazados como extintores de incendios, por sistemas en base a CO₂ combinado con sistemas de rociado y espumas livianas. Los aislantes térmicos en base a fibra de vidrio, pueden sustituir las espumas rígidas de poliestireno (que requieren CFC para su manufactura), aún cuando son menos eficientes por unidad de espesor. En aplicaciones de aerosoles, los CFC han sido reemplazados en parte por isobutano, propano, CO₂ o sistemas de bombeo. En el área de refrigerantes, existen varios sustitutos, tales como amoníaco, isobutano, CO₂, cloruro de metilo, etc. Sin embargo, estos compuestos presentan problemas debido a su toxicidad, inflamabilidad, o a requerimientos de alta presión de operación, imponiendo mayores costos en las instalaciones.

El 16 de Septiembre de 1987, en Montreal (Canadá), 35 países (incluyendo EEUU, la Unión Europea y Chile) firmaron un Protocolo sobre el control de sustancias que destruyen la capa de ozono, estableciendo que para 1998 las emisiones debían ser reducidas a un 50% por debajo de los niveles existentes en 1986. Los gases bajo escrutinio del Protocolo son: CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115 y los halones. El Protocolo de Montreal considera una serie de incentivos para reducir los efectos económicos adversos de dichas restricciones. El acuerdo promueve la cooperación entre países signatarios, en las áreas de investigación para formular alternativas tecnológicas y nuevos productos. A su vez, se facilita el acceso a la información sobre producción y consumo de los compuestos bajo control y se están desarrollando diferentes iniciativas para una regulación más eficiente.

Desgraciadamente, aún cuando el Protocolo de Montreal se cumpliera en su totalidad, la vida media de los CFC es muy larga y su concentración media en la atmósfera seguirá aumentando o se mantendrá por muchos años. Las proyecciones demuestran que, incluso con una reducción del 50% respecto de los consumos en 1986, la concentración media de CFC-12 (actualmente del orden de $4 \cdot 10^{-4}$ ppm) se duplicará en los próximos 60 años (la vida media del CFC-12 es de 150 años). Las mismas proyecciones demuestran que se requeriría una reducción del orden de 87% para lograr mantener constante la concentración actual de CFC-12. Por otra parte, la concentración de CFC-11 parece haber llegado a un nivel estacionario, del

orden de $2,5 \cdot 10^{-4}$ ppm, lo que demuestra la efectividad de las medidas acordadas en el Protocolo de Montreal.

3.1.3) Transporte y Destino de los Contaminantes Atmosféricos

La calidad del aire local varía ampliamente, aún cuando las tasas de emisión de contaminantes gaseosos permanezcan relativamente constantes, debido a que una gran parte de los contaminantes atmosféricos son eliminados a través de varios mecanismos físicos y químicos naturales.

- **Dispersión Física**

Los vientos permiten la dispersión de los gases arrastrándolos en dirección horizontal y vertical. La facilidad con que los contaminantes se dispersan verticalmente, está determinada principalmente, por la forma como la temperatura del aire varía con la altura, lo que es resultante de un complejo balance térmico local. La capacidad de dilución del ambiente aéreo está limitada por la velocidad del viento y por la altura que pueden alcanzar las emisiones gaseosas.

Debido a la dispersión, la concentración del contaminante a nivel de suelo varía con la distancia desde el punto de emisión, existiendo un punto o zona de mayor concentración, que representa la zona de máximo impacto debido a tales emisiones. Más adelante se revisan los modelos utilizados para describir estos procesos.

- **Absorción Debido a la Lluvia.**

Los componentes de mayor solubilidad en agua serán eliminados por las lluvias y transferidos al suelo y a los cuerpos acuáticos. Su impacto dependerá de la cantidad de contaminantes absorbidos, y las características del área afectada por las precipitaciones. Los sólidos finos serán arrastrados fácilmente por las lluvias, sin que presenten un mayor impacto ambiental posterior. Sin embargo, la lluvia ácida (pH 4-6), formada debido a la absorción de óxidos de azufre y nitrógeno, puede afectar seriamente las tierras forestales y de cultivo, al bajar el pH del suelo, inhibiendo o destruyendo los microorganismos y la flora existente. En ciertos casos, dichos efectos trascienden las fronteras nacionales; por ejemplo, las emisiones de SO_x y NO_x provenientes de las centrales termoeléctricas británicas (en base a carbón mineral) han tenido efectos desastrosos sobre los bosques y terrenos agrícolas escandinavos, debido a la lluvia ácida generada. Las precipitaciones ácidas sobre las aguas superficiales pueden afectar su calidad, particularmente en aquellos casos de altas tasas de emisión. Los lagos son los principales afectados por la lluvia ácida, debido a la gran superficie expuesta a las precipitaciones, y a los largos tiempos de residencia que los caracterizan. Por su parte, la lluvia ácida puede tener poco efecto sobre la vida marítima, debido a la alta capacidad de autorregulación del pH que tiene el agua de mar.

- **Transformaciones Fotoquímicas**

Los procesos fotoquímicos atmosféricos transforman los contaminantes volátiles a través de una compleja cadena de reacciones fotoquímicas. Tal como se describió en secciones anteriores, dichas reacciones pueden dar origen a contaminantes secundarios nocivos, particularmente en áreas urbanas con altos niveles de contaminación.

3.1.4) Modelos de Dispersión Atmosférica

Además de la cantidad de contaminantes emitidos, la calidad del aire en un lugar dado depende, en gran medida, de las características dinámicas de la atmósfera local. Dichos tópicos caen dentro del ámbito de la meteorología. A continuación se introducirá en forma muy general aquellos conceptos relevantes al transporte de los gases en la atmósfera.

El perfil vertical de temperatura del aire, es un factor determinante en el mecanismo de dispersión atmosférica de los contaminantes. Una de las características de la troposfera es la disminución gradual de la temperatura con la altura. Cuando una pequeña porción de aire está más caliente que el aire en su entorno, su menor densidad lo hace ascender. En la medida que asciende, experimenta una dilatación, debido a la menor presión atmosférica que existe a mayor altura. Si se dilata adiabáticamente, su temperatura disminuye, generándose un perfil de temperatura decreciente con la altura. El gradiente de temperatura adiabático ideal del aire seco es de aproximadamente $-1^{\circ}\text{C} / 100 \text{ m}$. Es decir, por cada 100 m de altura, la temperatura ambiente disminuye en 1°C .

En la realidad, el aire tiene un contenido de humedad significativo y, al ascender, parte del vapor de agua presente en el aire sufre condensación, por lo que el gradiente de temperatura adiabático promedio es del orden de $-0,65^{\circ}\text{C}/100 \text{ m}$.

- **Estabilidad atmosférica**

Los niveles de estabilidad atmosférica se determinan comparando el gradiente de temperatura real con respecto al gradiente de temperatura adiabático ideal. La estabilidad se define en términos de la facilidad o dificultad impuesta por la atmósfera para el movimiento vertical de las masas de aire:

- Una atmósfera es estable cuando impide los movimientos verticales de aire.
- Una atmósfera es inestable, cuando se favorece el movimiento ascendente de las masas de aire.

Cuando la temperatura aumenta con la altura (fenómeno denominado *inversión térmica*), la densidad de la masa de aire más cercana al suelo es mayor que la de la masa superior, por lo que no se produce un movimiento ascendente del aire, dificultando la dispersión de los contaminantes. Ello representa una condición de alta estabilidad atmosférica.