

## 1. PRIMEROS CASOS DE LLUVIA ÁCIDA.

La lluvia ácida se conoce desde hace tiempo, pero se asociaba a emanaciones volcánicas.

En el siglo XX, en Sudbury (Ontario, Canadá) existía la minería de sulfuros más grande del mundo en los cuales se utilizaban diferentes sulfuros como NiS, CuS, ZnS, CoS... Todos ellos formados por enlaces iónicos entre el S<sup>2-</sup> y metales con carga positiva.

Se empezó a explorar con métodos tradicionales como la tostación, con la que se emitían gran cantidad de SO<sub>2</sub> a la atmósfera. Masas enormes de material empezaron a tostarse y hacia 1920, el entorno de Sudbury se volvió extraño: “los árboles desaparecen y el suelo se queda desnudo”. Las aguas del río Sudbury, a su vez, empezaron a llevar importantes cantidades de metales pesados, sulfuros, Al, Fe, SH<sub>2</sub> (tóxico en disolución).

El ecosistema quedó gravemente dañado. Se perdieron grandes masas de vegetación, el medio se volvió abiótico y el suelo sufrió fuertes erosiones. La superficie afectada superó un millón de hectáreas. Se intentó su recuperación, pero los costos de recuperación fueron mayores que los beneficios de la mina.

Durante el siglo pasado, en Europa también se empezaron a notar efectos similares, así en Noruega en la década de los 70, las especies de peces de los lagos morían. Lo mismo ocurrió en Finlandia donde también se vieron afectados los suelos y fue notorio el debilitamiento forestal que afectó sobre todo a las coníferas, cuyas hojas amarilleaban y caían.

En Suecia se dieron cuenta de que Alemania emitía gran cantidad de SO<sub>2</sub> a la atmósfera, y en consecuencia, reaccionando con un oxidante se formaba el ácido sulfúrico.



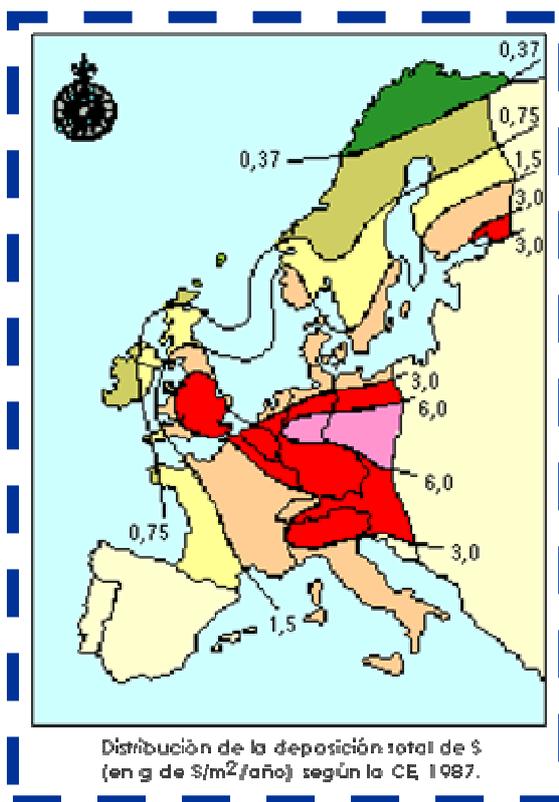
Los efectos perjudiciales de esta lluvia ácida se manifestaron en Noruega, sometida a emisiones de S bastante bajas; sin embargo en Alemania se producían valores muy superiores y los daños aparentes eran menores o inexistentes.

Todo ello nos habla de diferentes sensibilidades de los suelos para un mismo contaminante. En los Países Nórdicos los suelos tienen bajo poder amortiguador frente a la acidez. En consecuencia, el pH de los suelos bajaba rápidamente y se liberaban grandes cantidades de Al tóxico que iban a parar a los ríos. Por el contrario, en los países mediterráneos se encuentran con fuerte capacidad de hacer frente a la acidez,

dada la abundancia de materiales carbonatados, y son capaces de neutralizar el impacto de las lluvias ácidas.

Tras estos acontecimientos, los países europeos se concienciaron de que se encontraban ante un grave problema medioambiental, que no respetaba fronteras.

Las intensidades de las lluvias ácidas actuales se relacionan con las actividades industriales, principalmente con las emisiones de las centrales térmicas y con las producidas por la combustión de hidrocarburos que llevan S, N, Cl, etc. También tienen cierta importancia los procesos de desnitrificación de fertilizantes añadidos a los suelos en dosis excesiva y los procesos naturales similares que se producen en las zonas de manglares, arrozales, volcanes, etc.



MAPA 1.

Actualmente se concentran en los países de mayor desarrollo económico, pero progresivamente se están extendiendo a otras áreas.

### 1.1. Principales emisiones de precursores de lluvia ácida en EEUU.

En EEUU, en el año 1992, la principal fuente era los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) que se empleaban en el transporte automotor (44%), en la producción de electricidad (32%), un 19% provenía de diversas fuentes no industriales y el restante 5% correspondía al resto de la industria. También óxidos de azufre eran importantes y se puede aplicar otra vez en las centrales térmicas de electricidad que contribuían con el 69,4%.

Desde el período 1989-1991 hasta 1999-2001 las deposiciones de azufre han disminuido. Al mismo tiempo se pueden ver regulaciones que han cambiado también la distribución de orígenes. De tal forma que las centrales termoeléctricas han abandonado el primer lugar. Ahora la mayor fuente de dióxido de azufre es la industria de la fundición.

En USA se aprecia con claridad que la mayor acidez de lluvia ácida corresponde al noreste y es la zona sur, donde se concentra la mayor parte de plantas productoras de

pulpa, donde la acidez de la lluvia es notablemente menor. En la actualidad las zonas afectadas por la lluvia ácida se ha reducido.

La conclusión final es que difícilmente las plantas de celulosa se convierten en una fuente suficientemente importante, de gases precursores de lluvia ácida. La vegetación de la región se mantendrá sin alteraciones notables y, con ello, toda otra actividad que dependa de su salud, como es el caso de la apicultura.

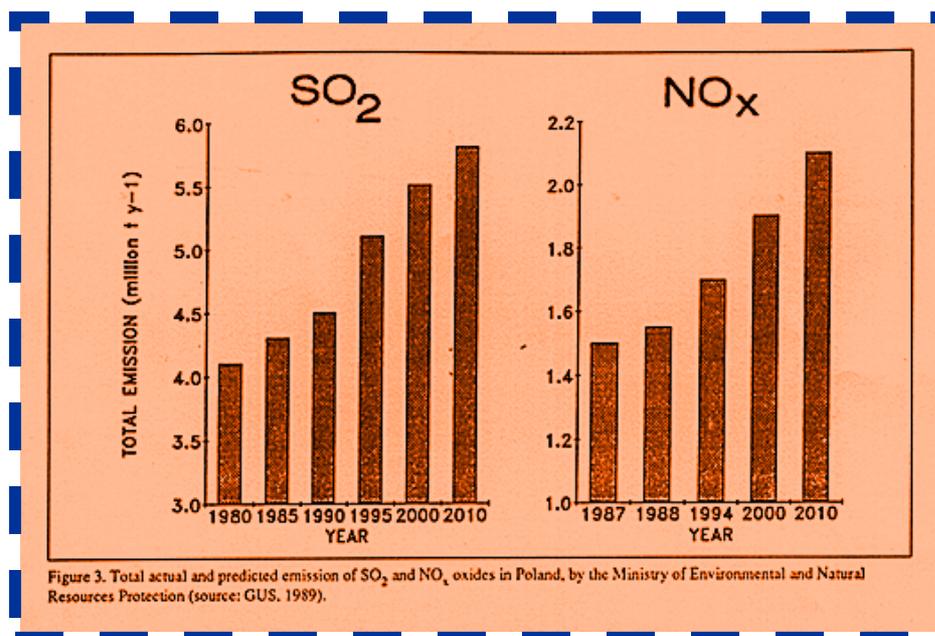


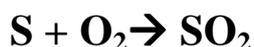
GRÁFICO 1. Depositiones de SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub> en Polonia con datos hasta el año 2000 y previsiones para el 2010.

## 2. GENERALIDADES DE LA LLUVIA ÁCIDA.

La lluvia ácida esta formada por óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno, compuestos químicos generados a través de dos vías principales: las fuentes antrópicas y principalmente a partir de la quema de combustibles fósiles.

Los óxidos de azufre y nitrógeno emitidos a la atmósfera, sufren diferentes procesos de transporte y transformación química, en los que intervienen la precipitación y la radiación solar.

Casi toda la acidez en la atmósfera está en la forma de sulfúricos y ácidos nítricos. El sulfuro se encuentra en muchos lugares los cuales incluyen los combustibles y los volcanes. Cuando se quema el sulfuro se quema con el oxígeno para forma dióxido de azufre.



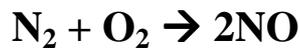
El dióxido de azufre se mezcla con el oxígeno para formar trióxido de azufre.



El trióxido de azufre se combina rápidamente con el agua para formar ácido sulfúrico, que es uno de los dos ácidos principales en la lluvia ácida.



La atmósfera está compuesta de 78 % de nitrógeno que está listo para participar en las reacciones químicas. Cuando se quema combustible a altas temperaturas, tales como en los motores de los vehículos y en las plantas que generan electricidad, el nitrógeno se combina con el oxígeno para producir el óxido de nitrógeno:



El óxido de nitrógeno se combina después con el oxígeno para producir el dióxido de nitrógeno:

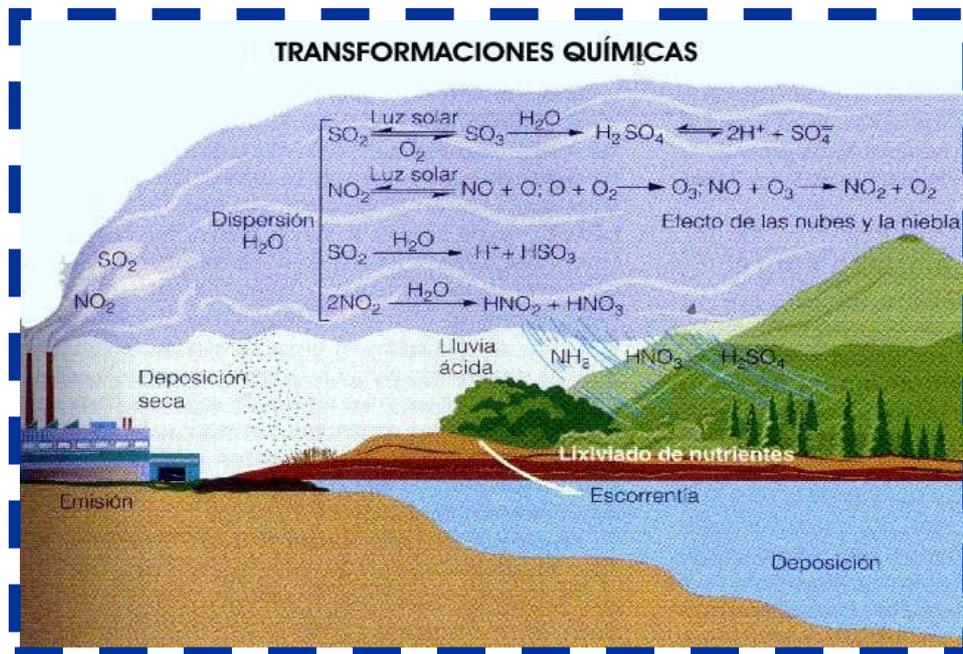
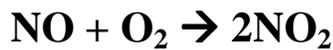


GRÁFICO 2. Transformaciones químicas para la formación de la lluvia ácida.

El dióxido de nitrógeno se puede cambiar con varios de los compuestos atmosféricos para producir el ácido nítrico. Ya que tanto el óxido de nitrógeno como el dióxido de nitrógeno pueden reaccionar con otros elementos químicos para producir ácido nítrico, se conocen como óxidos de nitrógeno y se representan con un solo

símbolo químico:  $\text{NO}_x$ . Los contaminantes principales que causan la lluvia ácida son el  $\text{NO}_x$  y el  $\text{SO}_2$

Las sustancias causantes de la contaminación se denominan contaminantes, los cuales tienen diferentes formas de ser generadas o emitidas a la atmósfera. Son emitidas a partir de la quema de combustibles y se clasifican generalmente en fijas, móviles y difusas.

Las emisiones por fuentes fijas se generan desde un lugar definido que corresponden a emisiones puntuales como chimeneas domésticas y de fábricas y sitios de almacenamiento de sustancias contaminantes.

Las fuentes móviles son aquellas que se generan mientras la fuente se encuentra en movimiento, se refieren a vehículos particulares y urbanos de tipo aéreo, terrestre y acuático.

Las fuentes difusas aparecen ocasionalmente, y se refieren a aquellas fuentes que no tienen un sitio definido de emisión como lo son los incendios forestales, incendios de pastizales y agrícolas.

Las sustancias generadoras de la contaminación atmosférica se dividen en dos grandes grupos: los contaminantes primarios y los contaminantes secundarios.

Los óxidos de azufre emitidos directamente a la atmósfera, pertenecen a los contaminantes primarios que son aquellos procedentes directamente de las fuentes de emisión.

Los productos de la reacción del nitrógeno atmosférico, los óxidos de nitrógeno y azufre con el vapor de agua y demás sustancias oxidantes de la atmósfera, son conocidos como contaminantes secundarios que son aquellos originados por la interacción de dos o más contaminantes primarios o por reacción con los constituyentes normales de la atmósfera.

En la generación del fenómeno lluvia ácida, intervienen diferentes procesos meteorológicos y procesos químicos y físicos de distinta índole, entre los que se encuentran la proximidad al mar y los combustibles utilizados, entre otros. El ciclo hidrológico es uno de los procesos que tienen mayor incidencia en la generación de la lluvia ácida y sus efectos.

Por ejemplo, los óxidos de azufre, funcionan como núcleos de condensación, formando nubes, las cuales son transportadas a través de los vientos, trayendo consigo contaminantes ya transformados a través de largas distancias, para así permitir la

precipitación de estas sustancias en lugares alejados de las fuentes contaminantes emisoras. Este mecanismo explica la problemática de la depositación húmeda relacionada con la Contaminación Transfronteriza o Transporta a larga distancia de los contaminantes.

Ente los procesos involucrados con la transformación química de los precursores de la lluvia ácida, se encuentran las reacciones de sus formas gaseosas y las reacciones al nivel de gotas de vapor de agua relacionadas con la precipitación húmeda. Estos procesos tiene lugar en la troposfera y en las nubes respectivamente, correspondiendo a las dos etapas de depositación húmeda: la etapa fotoquímica y la etapa catalítica.

El proceso que se desarrolla en la troposfera, se refiere al momento en el cual los precursores del fenómeno son inicialmente oxidados. Los radicales hidroxilo (OH), metilo (CH<sub>3</sub>) y la molécula de ozono (O<sub>3</sub>), se convierten en los principales agentes oxidantes en este proceso. A partir de las reacciones fotoquímicas, las formas atómicas del ión OH<sup>-</sup> y de los radicales (CH<sub>3</sub>) generan especies muy reactivas que inician la serie de reacciones en cadena del fenómeno. Las radicales OH son entonces, uno de los responsables de la oxidación inicial de los compuestos gaseosos de azufre y de nitrógeno presentes en la troposfera. Durante estas reacciones se generan, las formas más oxidadas de los compuestos gaseosos precursores de la depositación húmeda.

Fuentes	Porcentaje del Total anual de emisiones de SO <sub>x</sub>	
Transporte	2.4	
- Vehículos motorizados (gasolina)		0.6
- Vehículos motorizados (diesel)		0.3
- Vehículos marinos		0.9
- Uso del combustible de motor para fines distintos del transporte		0.3
- Ferrocarriles		0.3
Combustión de productos energéticos (fuentes estacionarias, plantas de energía, calefacción de espacios industriales, etc.)	73.5	
- Carbón		60.5
- Aceite combustible (combustóleo)		13.0
Procesos Industriales	22.0	
Eliminación de Desechos Sólidos	0.3	
Diversos	1.8	

**CUADRO 1.** Fuente anual de emisiones de SO<sub>x</sub>.

El segundo proceso a nivel molecular, explica la transformación química de los precursores de lluvia ácida en las nubes y describe la reacción de los gases precursores

con el vapor de agua condensado. En esta etapa, la solubilidad del  $\text{SO}_2$  se incrementa en agua, debido a la presencia de agua oxigenada, la cual oxida al ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) que es la especie que se forma al disolverse el  $\text{SO}_2$  en agua, para luego dar a la formación del ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Fuentes	Porcentaje del Total anual de emisiones de $\text{NO}_x$	
Transporte	39.3	
- Vehículos motorizados (gasolina).		32.0
- Vehículos (diesel).		2.9
- Ferrocarriles.		1.9
- Uso de combustible de motor para fines distintos del transporte.		1.5
- Vehículos marinos.		1.0
Combustión de Productos energéticos (Fuentes estacionarias – Plantas de energía, calefacción de Espacios Industriales)	48.5	
- Gas Natural		23.3
- Carbón		19.4
- Combustóleo		4.8
- Madera		1.0
Procesos Industriales (plantas de Ácido Nítrico, etc.)	1.0	
Eliminación de desechos sólidos	2.9	
Diversos (incendios forestales, quema agrícola, etc.)	8.3	

**CUADRO 2.** Fuente anual de emisiones de  $\text{NO}_x$ .

Otra vía posible de oxidación del  $\text{SO}_2$  en fase acuosa, es producida cuando participan iones metálicos como el hierro y el manganeso además de la participación de partículas sólidas.

La formación de ácido nítrico se da preferiblemente en fase gas, debido a su baja solubilidad. El  $\text{NO}_2$  también se oxida por la transformación del  $\text{NO}_2$  a  $\text{HNO}_3$ .

### **3. EFECTOS INMEDIATOS DE LA LLUVIA ÁCIDA.**

Aunque los científicos no se han puesto de acuerdo con respecto a los efectos inmediatos concretos de la lluvia ácida, todos estiman que la lluvia ácida no mata directamente a las plantas y árboles, sino que actúa a través de ciertos mecanismos que los debilitan, haciéndolos más vulnerables a la acción del viento, el frío, la sequía, las enfermedades y los parásitos.

La lluvia ácida afecta directamente las hojas de los vegetales, despojándolas de su cubierta cerosa y provocando pequeñas lesiones que alteran la acción fotosintética. Con ello, las plantas pierden hojas y así, la posibilidad de alimentarse adecuadamente.

En ocasiones la lluvia ácida hace que penetren al vegetal ciertos elementos como el aluminio (éste bloque la absorción de nutrientes en las raíces) que afectan directamente su desarrollo.

### **3.1. Efectos en construcciones, materiales y pinturas.**

Las construcciones, las estatuas y los monumentos de piedra sufren erosión por efecto de diversos contaminantes que arrastra el aire, entre ellos la lluvia ácida. Los materiales de construcción como acero, pintura, plásticos, cemento, mampostería, acero galvanizado, piedra caliza, piedra arenisca y mármol también están expuestos a sufrir daños. La frecuencia con la que es necesario aplicar nuevos recubrimientos protectores a las estructuras va en aumento, con los consecuentes costos adicionales, los cuales se estiman en miles de millones de dólares anuales.

Los efectos de los diversos contaminantes todavía no se pueden separar unos de otros de manera confiable. Sin embargo se acepta que el principal agente corrosivo individual de los materiales de construcción es el dióxido de azufre y sus productos secundarios.

Las piedras arenisca y caliza se han utilizado con frecuencia como materiales para monumentos y esculturas. Ambas se corroen con más rapidez en el aire citadino cargado de azufre que en el aire campestre libre de azufre. Cuando los contaminantes azufrados se depositan en una superficie de piedra arenisca o caliza, reaccionan con el carbonato de calcio del material y lo convierten en sulfato de calcio (yeso), fácilmente soluble, que se deslava con la lluvia. En el Informe sobre lluvia ácida, encargado por el gobernador de Ohio en 1980 (Scientific Advisory Task Force, 1980), el comité afirma que "la lluvia ácida es motivo de preocupación especial a causa de sus efectos en estructuras de importancia arqueológica o histórica". La desfiguración y disolución de famosas estatuas y monumentos, como la Acrópolis de Atenas y tesoros artísticos de Italia se ha acelerado considerablemente en los últimos 30 años, en muchos casos en obras que han estado en pie por siglos. Esto es una tragedia de la cual no es posible hacer un análisis económico.

### **3.2. Toxicidad.**

#### *3.2.1. Óxido de azufre.*

Agrava las enfermedades respiratorias: afecta la respiración en especial a los ancianos con enfermedades pulmonares crónicas; provoca episodios de tos y asfixia; crecientes índices de asma crónico y agudo, bronquitis y enfisema; cambios en el sistema de defensa de los pulmones que se agudiza con personas con desórdenes cardiovasculares y pulmonares; irrita los ojos y los conductos respiratorios; aumenta la mortalidad (**Ver CUADRO 3**).

Concentración (partes por millón)	Efectos
1 – 6	Broncoconstricción.
3 – 5	Concentración mínima detectable por el olfato.
8 – 12	Irritación de la garganta.
20	Irritación en los ojos y tos.
50 – 100	Concentración máxima para una exposición corta (30 min.)
400 – 500	Puede ser mortal, incluso en una exposición breve.

**CUADRO 3.** Efectos Tóxicos del SO<sub>2</sub> para el Hombre.

### 3.2.2. Óxido de nitrógeno.

Agrava las enfermedades respiratorias y cardiovasculares; irrita los pulmones; reduce la visibilidad en la atmósfera; causa daño al sistema respiratorio; afecta y reduce la capacidad de transporte de oxígeno de la sangre, a las células y al corazón; dolor de cabeza, pérdida de visión, disminución de la coordinación muscular, náuseas, dolores abdominales (es crítico en personas con enfermedades cardíacas y pulmonares); eleva los índices de mortalidad por cáncer, por neumonías, cáncer del pulmón (**Ver CUADRO 4**).

Concentración (Partes por millón) – ppm (mg/l)	Efecto
1 – 3	Concentración mínima que se detecta por el olfato.
3	Irritación de nariz, garganta y ojos
25	Congestión y enfermedades pulmonares
100 – 1000	Puede ser mortal, incluso tras una exposición breve.

**CUADRO 4.** Efectos del NO<sub>2</sub> en la Salud.

### 3.3. Daños que origina la lluvia ácida.

La lluvia ácida causa multitud de efectos nocivos tanto sobre los ecosistemas como sobre los materiales:

- Aumentan la acidez de las aguas de ríos y lagos, lo que se traduce en importantes daños en la vida acuática, tanto piscícola como vegetal.
- Aumenta la acidez de los suelos, lo que se traduce en cambios en la composición de los mismos, produciéndose la lixiviación de nutrientes importantes para las plantas, tales como el calcio, y movilizándose metales tóxicos, tales como el cadmio, níquel, manganeso, plomo, mercurio, que de esta forma se introducen también en las corrientes de agua.
- La vegetación expuesta directamente a la lluvia ácida sufre no sólo las consecuencias del deterioro del suelo, sino también un daño directo que puede llegar a ocasionar incluso la muerte de muchas especies.

El patrimonio construido con piedra caliza experimenta también muchos daños, pues la piedra sufre la siguiente reacción química, proceso conocido como mal de la piedra:  $\text{CaCO}_3$  (piedra caliza) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (lluvia ácida)  $\rightarrow$   $\text{CaSO}_4$  (yeso) +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$  es decir, se transforma en yeso, y éste es disuelto por el agua con mucha mayor facilidad y además, al tener un volumen mayor, actúa como una cuña provocando el desmoronamiento de la piedra.

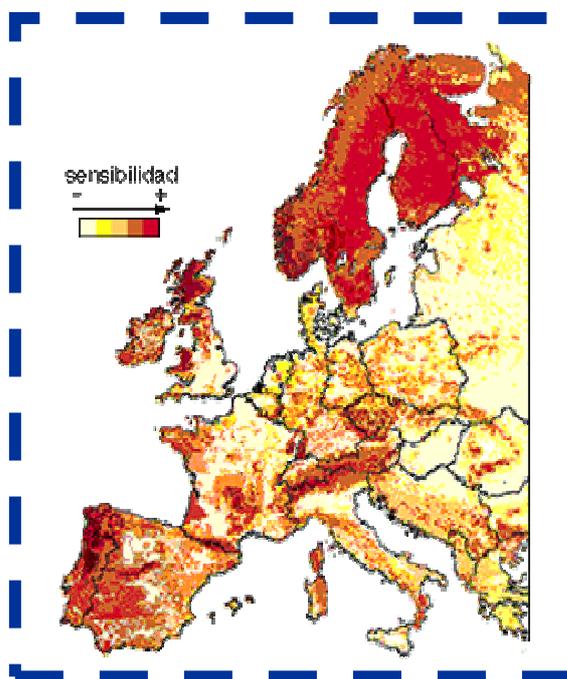
Los materiales metálicos se corroen a mucha mayor velocidad.

<b>COMPOSICION QUIMICA DEL AIRE</b>			
<b>GASES</b>		<b>% EN VOL.</b>	<b>TIEMPO PERMANENCIA</b>
<b>PERMANENTES</b>			
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	78,08	10.000.000 años
Oxígeno	O <sub>2</sub>	20,95	5 X 10.000 años
Argón	Ar	0,93	-/-
Helio	He	0,00052	100.000.000
Neón	Ne	0,00018	-/-
Krypton	Kr	0,0001	-/-
Xenón	Xe	0,000008	-/-
<b>VARIABLES</b>			
Dióxido Carbono	CO <sub>2</sub>	0,03	15 años
Metano	CH <sub>4</sub>	0,00015	5 años
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0,00005	7 años
Monóxido Dinitrógeno	N <sub>2</sub> O	0,00002	8 años
Ozono	O <sub>3</sub>	0,000002	2 años
<b>MUY VARIABLES</b>			

Agua	H <sub>2</sub> O	entre 0,01 y 5	10 días
Monóxido de Carbono	CO	0,00001	1/2 años
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	0,0000006	7 días
Dióxido de Nitrógeno	NO <sub>2</sub>	0,0000001	6 días
Dióxido de Azufre	SO <sub>2</sub>	0,00000002	3 días
Sulfuro de Hidrógeno	H <sub>2</sub> S	0,00000002	2 días

**CUADRO 5.** Composición química del aire.

### 3.4. Daños en bosques.

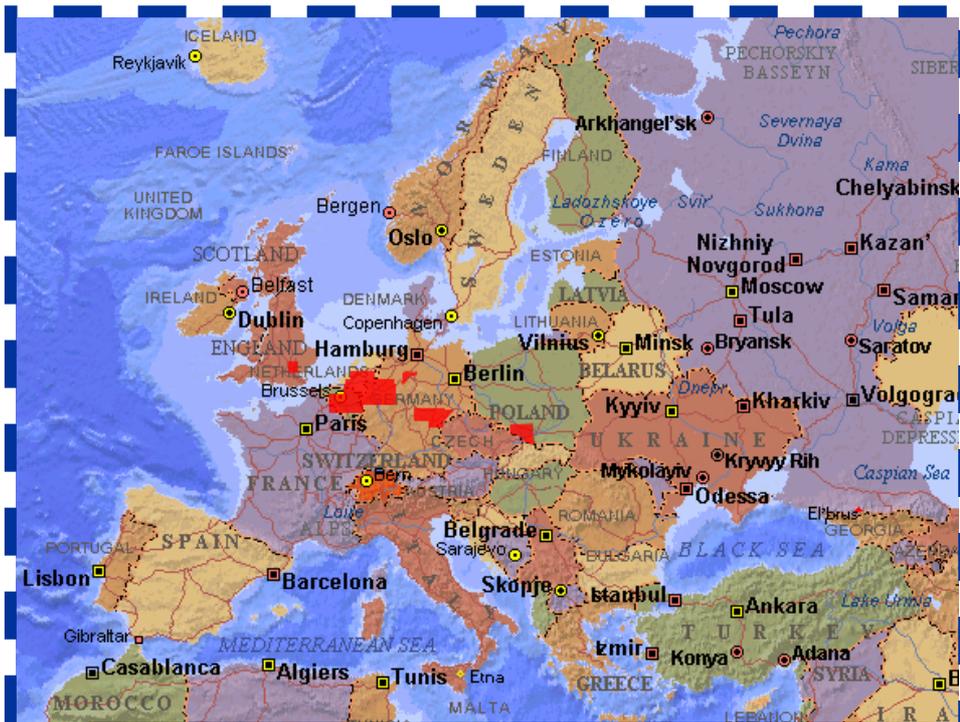


**MAPA 2.** Sensibilidad de los suelos en Europa.

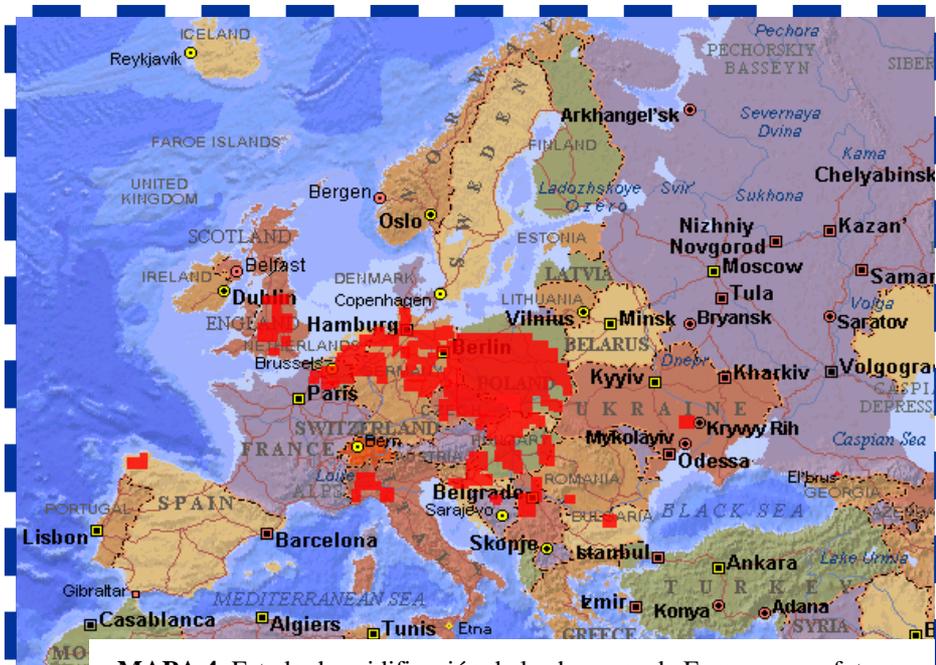
Se deduce que cada cuarto de árbol examinado aparecía dañado, de forma que la pérdida de hojas o acículas excedió el 25 por ciento. Las causas de este daño son muy diversas, pero la mayoría de los investigadores están de acuerdo en que los principales factores causantes son la acidificación del suelo y las altas concentraciones de ozono troposférico.

En el sur de Europa aún queda mucho por estudiar sobre la contaminación atmosférica como causa de degradación y muerte de los bosques. Los elementos contaminantes se introducen en

el vegetal, alterando en distinta medida su metabolismo, siendo la fotosíntesis y la respiración los dos procesos afectados. Como resultado se produce un debilitamiento gradual de la planta, que cada vez se hace más sensible a las plagas y enfermedades, y a la deficiencia hídrica. Esto hace que sea muy difícil demostrar que la causa real de la muerte de los bosques es la contaminación, ya que en última instancia son otros los agentes que acaban instalándose sobre el árbol debilitado, provocando en muchas ocasiones su muerte. No obstante, en casos de concentración muy alta de contaminantes sí aparecen síntomas claros de defoliación y decoloración directamente achacables a la contaminación.



MAPA 3. Estado de acidificación de los bosques de Europa.



MAPA 4. Estado de acidificación de los bosques de Europa en un futuro, incluso si se emplearan plantas correctoras de la acidificación.

## 4. CICLOS DEL AZUFRE Y NITRÓGENO.

### 4.1. Ciclo del azufre.

El azufre se transforma en diversos compuestos y circula a través de la ecósfera en el ciclo del azufre, principalmente sedimentario. Entra en la atmósfera desde fuentes materiales como:

- Sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), gas incoloro y altamente venenoso con olor a huevos podridos. Lo emiten los volcanes activos y la descomposición de la materia orgánica en pantanos, ciénagas y llanuras cubiertas por las mareas, causada por degradadores aeróbicos.
- Dióxido de azufre ( $SO_2$ ), gas incoloro y sofocante proveniente de volcanes activos.
- Partículas de sulfatos ( $SO_4$ ), como el sulfato de amonio de la aspersión marina.

Cerca de un tercio de todos los compuestos de azufre y 99% del dióxido de azufre que llegan a la atmósfera desde todas las fuentes, proviene de las actividades humanas.

La combustión de carbón y petróleo que contienen azufre, destinada a producir energía eléctrica, representa cerca de dos tercios de la emisión, por humanos, de dióxido de azufre a la atmósfera.

El tercio restante proviene de procesos industriales como la refinación del petróleo y la conversión (por fundición) de compuestos azufrados de minerales metálicos en metales libres como el cobre, plomo y zinc. (Ver IMAGEN 1).

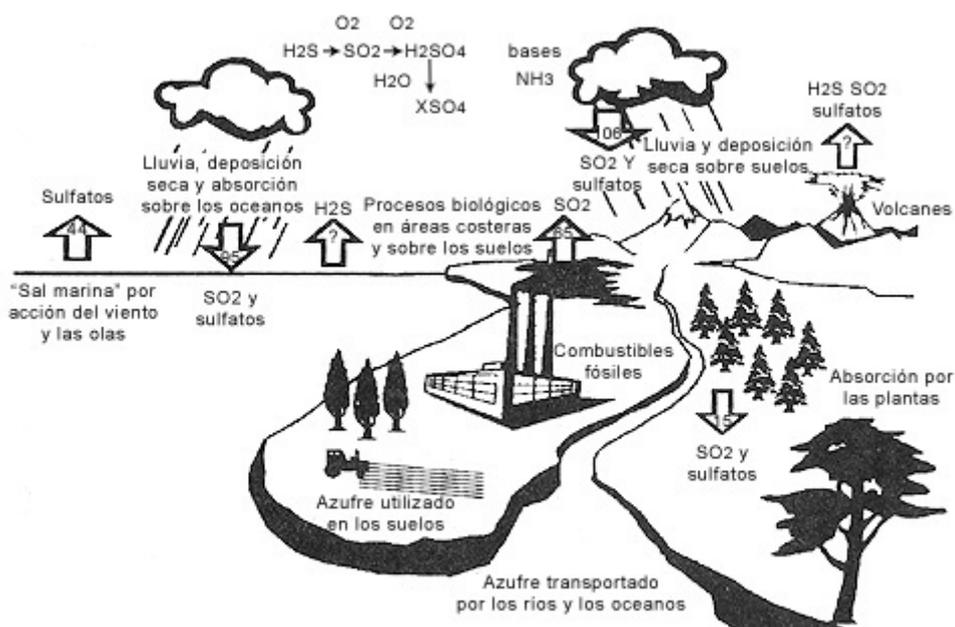


IMAGEN 1. Ciclo del Azufre.

## 4.2. Ciclo del nitrógeno.

El ciclo del nitrógeno es un proceso cíclico natural en el curso del cual el nitrógeno se incorpora al suelo y pasa a formar parte de los organismos vivos antes de regresar a la atmósfera.

El nitrógeno, una parte esencial de los aminoácidos, es un elemento básico de la vida. Se encuentra en una proporción del 79% en la atmósfera, pero el nitrógeno gaseoso debe ser transformado en una forma químicamente utilizable antes de poder ser usado por los organismos vivos. Esto se logra a través del ciclo del nitrógeno, en el que el nitrógeno gaseoso debe ser transformado en amoníaco o nitratos.

La energía aportada por los rayos solares y la radiación cósmica sirven para combinar el nitrógeno y el oxígeno gaseosos en nitratos, que son arrastrados a la superficie terrestre por las precipitaciones.

La fijación biológica, responsable de la mayor parte del proceso de conversión del nitrógeno, se produce por acción de bacterias libres fijadoras del nitrógeno, bacterias simbióticas que viven en las raíces de las plantas (sobre todo leguminosas y alisos), algas verdeazuladas, ciertos líquenes y epifitas de los bosques tropicales.

El nitrógeno fijado en forma de amoníaco y nitratos es absorbido directamente por las plantas e incorporado a sus tejidos en forma de proteínas vegetales. Después, el nitrógeno recorre la cadena alimenticia desde las plantas a los herbívoros, y de estos a los carnívoros.

Cuando las plantas y los animales mueren, los compuestos nitrogenados se descomponen produciendo amoníaco, un proceso llamado amonificación. Parte de este amoníaco es recuperado por las plantas; el resto se disuelve en agua o permanece en el suelo, donde los microorganismos lo convierten en nitratos o nitritos en un proceso llamado nitrificación.

Los nitratos pueden almacenarse en el humus en descomposición o desaparecer del suelo por lixiviación, siendo arrastrado a los arroyos y los lagos. Otra posibilidad es convertirse en nitrógeno mediante la desnitrificación y volver a la atmósfera. (**Ver IMAGEN 2**).

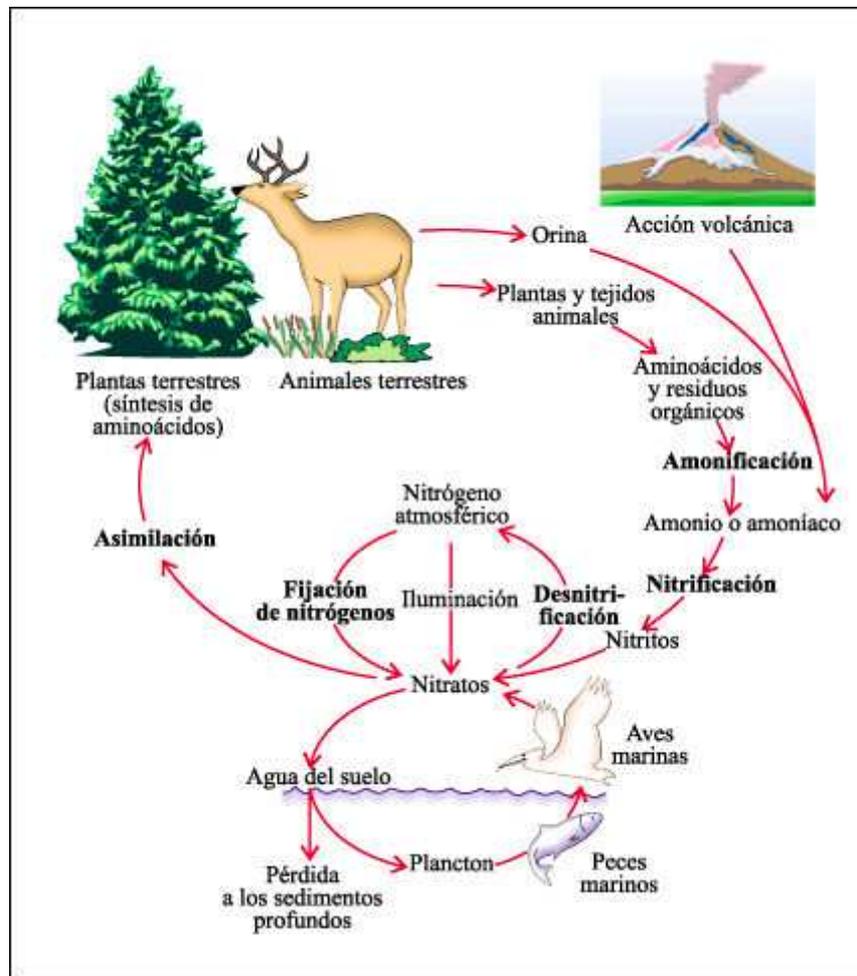


IMAGEN 2. Ciclo del Nitrógeno.

## **5. DEPOSITACIONES DE LA LLUVIA ÁCIDA.**

El material contaminante que desciende con la lluvia se conoce como sedimentación húmeda, e incluye partículas y gases barridos del aire por las gotas de lluvia.

El material que llega al suelo por gravedad durante los intervalos secos se llama sedimentación seca, e incluye partículas, gases y aerosoles.

La lluvia ácida, el rótulo con el que se describe normalmente la sedimentación ácida tanto húmeda como seca, es una adición bastante reciente a nuestro idioma. Aunque el término fue acuñado hace 120 años por químico británico Augus Smith con base en sus estudios sobre el aire de Manchester, Inglaterra, no fue sino hasta que se creó una red de vigilancia de la calidad de la lluvia en el norte de Europa, en la década de 1950, cuando se reconoció la incidencia generalizada de la lluvia ácida. Durante la última década, la lluvia ácida ha sido un importante motivo de preocupación porque continúa contaminando grandes áreas de nuestro planeta.

La precipitación pluvial transparente normal es ligeramente ácida, con un pH aproximado de 5.6. Esto se debe al equilibrio entre el agua de lluvia y el CO<sub>2</sub> del aire (explicado anteriormente), el cual se disuelve en cantidad suficiente en las gotas para dar una solución diluida de ácido carbónico. En la actualidad, sobre amplias áreas del este de Norteamérica y del norte de Europa, donde predominan las fuertes precipitaciones pluviales, la lluvia cae con un pH cercano a 4.0 y, en raras ocasiones, de 3.0.

### **5.1. Depositación seca.**

Ocurre normalmente a pocos kilómetros del focoemisor. Consiste en el retorno al medio de gases como los óxidos de azufre y de nitrógeno en forma de partículas o de aerosoles, siendo depositados en forma seca. La depositación seca está además constituida por partículas de polvo, llamadas partículas suspendidas, que se conocen generalmente como polvo atmosférico, las cuales, pueden ser también de carácter básico.

### **5.2. Depositación húmeda.**

La precipitación húmeda es la que ha representado una mayor importancia y por lo tanto, una mayor cantidad de estudios sobre su comportamiento. Generalmente, la precipitación húmeda es más conocida por ser la causante de la acidificación en el medio, dejando muchas veces a un lado las precipitaciones secas. Este tipo de depositación es formada cuando los compuestos gaseosos precursores de la lluvia ácida entran en contacto con el vapor de agua, la luz y el oxígeno de la atmósfera y se crea una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Después de estos procesos y de estas reacciones catalíticas iniciadas en forma fotoquímica en la atmósfera, esta mezcla viaja muchos kilómetros, precipitándose y cayendo al medio en forma de depositación húmeda. El ácido producto de este proceso, se deposita en solución en el terreno y los vegetales durante las precipitaciones atmosféricas. El proceso de generación de las precipitaciones ácidas húmedas, sigue entonces, dos etapas: la oxidación catalítica y la oxidación fotoquímica.

#### *5.2.1. Transporte de largo alcance de contaminantes aéreos (TLACA).*

Los contaminantes pueden ser arrastrados por los vientos predominantes a lo largo de cientos, incluso miles de kilómetros. Este fenómeno se conoce como el transporte de largo alcance de contaminantes aéreos (TLACA).

En 1968, Svante Oden, de Suecia, demostró que la precipitación sobre los países escandinavos se estaba haciendo cada vez más ácida, que los compuestos de azufre de

las masas de aire contaminado eran la causa primordial, y que grandes cantidades de las sustancias acidificantes provenían de emisiones de las áreas industriales de Europa central y Gran Bretaña.

Poco tiempo después, se obtuvieron datos acerca del cambio en la acidez de los lagos.

## **6. ACIDIFICACIÓN DEL MEDIO: PROCESOS EN LA ATMÓSFERA, SUELO Y AGUA.**

### **6.1. Oxidación fotoquímica y catalítica.**

Cierta cantidad de los óxidos de azufre y nitrógeno llega al suelo en forma de depósitos secos, el resto pasa a la atmósfera y se oxida formando el ácido sulfúrico y el ácido nítrico. Ésta oxidación se realiza a gran velocidad en la atmósfera debido a dos procesos: a la denominada oxidación catalítica y a la oxidación fotoquímica.

Buena parte de la oxidación catalítica del anhídrido sulfuroso se cree que tiene lugar dentro de las gotas de agua. En esta oxidación intervienen el oxígeno (como agente oxidante) y sales de hierro y manganeso (como catalizadores). El anhídrido sulfúrico formado como consecuencia de esta oxidación, tiene gran afinidad por el agua, disolviéndose en ella con gran rapidez y da como resultado una niebla de gotas de ácido sulfúrico que aumentan de tamaño a medida que chocan con las moléculas de agua.

Las sales de hierro y manganeso que sirven como catalizadores se encuentran comúnmente en las cenizas de carbón quemado transportadas por el viento, por tanto, la combustión del carbón proporciona tanto el anhídrido sulfuroso como los catalizadores necesarios para la formación del ácido sulfúrico.

Sin embargo, quizá el proceso más rápido de oxidación del anhídrido sulfuroso sea su interacción con oxidantes fotoquímicos que se encuentran presentes en las "nieblas" de las ciudades con contaminación atmosférica.

Con respecto a la oxidación de los óxidos de nitrógeno para formación de ácido nítrico se ha propuesto una reacción entre óxido nitroso ( $\text{NO}_2$ ) y el ozono atmosférico generándose un compuesto intermedio de naturaleza compleja, el cual se disuelve luego en agua para dar ácido nítrico.

Gran parte de estos ácidos se disuelven en el seno de las gotas de agua y alcanzan la superficie del terreno merced a la precipitación. Cuando los iones sulfato

( $\text{SO}_4^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e hidrógeno caen con el agua de lluvia, hablemos de "deposición húmeda".

- Etapa fotoquímica: que ocurre en la fase gaseosa. El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y el óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ), se oxidan a trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) respectivamente, gracias a la energía proporcionada por la radiación ultravioleta del sol y por los demás agentes oxidantes de la atmósfera.
- Etapa catalítica: Tiene lugar en fase líquida y consiste en la transformación del  $\text{SO}_2$  original en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por disolución acuosa, siendo catalizada principalmente, por la reacción con sales de hierro (Fe) y de manganeso (Mn) presentes en las gotas de agua. Parte de este ácido es neutralizado en la atmósfera por el amoníaco, originándose iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), el resto aparece disuelto en las gotas de lluvia, acidificándola, en forma de iones sulfato  $\text{SO}_4^{-2}$  y iones de hidrógeno  $\text{H}^+$ .

## 6.2. Acidificación de los suelos.

Como se ha explicado anteriormente, las deposiciones ácidas están constituidas por compuestos de N y S que en una fase posterior pueden formar ácido nítrico o sulfúrico. Aunque en la propia atmósfera se puede producir una parcial neutralización por  $\text{NH}_3$ , lo normal es que éstos compuestos se transmitan a los suelos, de tal forma que provocan un aumento de acidez de los mismos.

La acidez no neutralizada por las copas de los árboles, entra en el suelo vía infiltración y escorrentía.

La acidificación de los suelos tiene los siguientes efectos:

- Reduce los nutrientes al variar su ciclo.
- Provoca la movilización de elementos tóxicos como el aluminio (soluble a  $\text{pH} < 4.2$ )
- Incrementa la movilidad de metales pesados.
- Provoca variaciones en la composición y estructura de la microflora y microfauna.

### 6.2.1. Concepto de carga crítica de acidez (CCA).

Se define carga crítica de acidez de un ecosistema como “nivel máximo de compuestos acidificantes aportados, que no causan cambios químicos que perjudiquen a largo plazo la estructura y funcionamiento del mismo”.

Representa un nuevo “concepto” inventado para calcular cuanta acidificación puede recibir un ecosistema sin que se produzcan daños ecológicos.

La determinación de las cargas críticas de modo cartográfico permite delimitar las zonas con exceso de contaminación, evaluar su origen y tomar decisiones que corrijan los daños.

Además de los factores de tipo atmosférico, de localización y tecnológicos que influyen en la distribución de la cantidad de lluvia ácida recibida, los suelos presentan importantes diferencias de sensibilidad a este tipo de impactos según los mecanismos de amortiguación que presenten.

### 6.2.1. Agotamiento de los suelos.

La sensibilidad a la acidificación es mayor en aquellas tierras donde la degradación de los minerales se produce lentamente. Cuando el suelo se acidifica, es esencial que sus nutrientes se lixivien, lo cual reduce la fertilidad de la tierra. Además, el proceso de acidificación también libera metales que pueden dañar a los microorganismos del suelo responsables de la descomposición, así como a los pájaros y mamíferos superiores de la cadena alimentaria, e incluso al hombre.

### 6.3. Acidificación del agua.

Sin contaminación ni lluvia ácida, la mayoría de los lagos y arroyos tendrían un nivel de pH de alrededor de 6.5 (**Ver FOTO 9**). Sin embargo, la lluvia ácida ha hecho que muchos lagos y arroyos tengan niveles de pH mucho más bajos.

Efectos en el medio ambiente	Valores del PH	Ejemplos
<p>Ácido</p> <p>Mueren todos los peces (4.2)</p> <p>Mueren los huevos de rana, renacuajos, cangrejos de río y efímeras (5.5)</p>	pH = 0	Ácido de baterías
	pH = 1	Ácido sulfúrico
	pH = 2	Jugo de limón, vinagre
	pH = 3	Jugo de naranja, bebida gaseosa
	pH = 4	Lluvia ácida (4.2-4.4) Lago ácido (4.5)
<p>Neutro</p> <p>Comienzan a morir las truchas arco iris</p>	pH = 5	Bananas (5.0-5.3) Lluvia limpia (5.6)
	pH = 6	Lago saludable (6.5) Leche (6.5-6.8)
<p>Básico</p>	pH = 7	Agua pura
	pH = 8	Agua de mar, huevos
	pH = 9	Bicarbonato de soda
	pH = 10	Leche de magnesio
	pH = 11	Amoniaco
	pH = 12	Agua jabonosa
	pH = 13	Blanqueador
	pH = 14	Limpiador líquido para desagües

FOTO 9. Tabla acidez.

La acidez de la lluvia ácida se caracteriza por su pH. Las sustancias con un pH menor que 7 son ácidas, por el contrario, las sustancias con un pH mayor a 7 son consideradas básicas o alcalinas. El agua pura, H<sub>2</sub>O, se encuentra parcialmente disociada: H<sub>2</sub>O → OH<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>. El hidrógeno positivo, H<sup>+</sup>, es a quien se debe la acidez. Los químicos, para medir la acidez, inventaron el pH. Este puede variar entre 1 y 14. El agua pura, se dice que es neutra y su pH = 7.

Normalmente el agua de lluvia es ácida, debido al dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que al disolverse en agua aumenta la cantidad de H<sup>+</sup> (aumenta la acidez) haciendo el pH = 5,5.



Sin embargo, la presencia de otras sustancias puede aumentar aún más la acidez, es decir, disminuye el pH por debajo de 7. Si esto ocurre, esta lluvia ácida daña la vegetación. Si la lluvia ácida es persistente puede llevar a la muerte de la flora.

La lluvia es considerada “contaminada”, o lluvia ácida, cuando los óxidos de azufre (SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) y nitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) intervienen en la química de la atmósfera y en su equilibrio, causando que el pH de la lluvia, disminuya a menos de 5.6 en escala de pH.

Como ejemplo se tiene, que la lluvia con un pH de 4, es 40 veces más ácida que la lluvia en su estado natural; esto es debido a la escala logarítmica del pH.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

La lluvia ácida y en general su proceso de precipitación en el medio es denominado también depositación ácida.

Con la acidez se aumenta el contenido de aluminio y demás metales pesados.

La acidificación de aguas continentales consiste en la disminución de su capacidad de neutralizar ácidos (ANC). Las aguas húmicas, en las que la acidez viene regulada por ácidos orgánicos, no se incluyen.

La pérdida de ANC se ha asociado a un cambio de hasta 1,5 unidades de pH y, en casos extremos, variaciones de 2-3 unidades de pH.

Tanto los lagos como las corrientes de agua están menos protegidos contra la acidificación que el suelo y aguas subterráneas, habiendo sido precisamente en los lagos donde primero se notaron los efectos del aumento de ácidos.