

6.- COMPUESTOS DE CARBONO

Los compuestos inorgánicos más importantes del carbono son los óxidos: el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂)

6.1.- Monóxido de carbono

Propiedades

El CO es el contaminante del aire más abundante y ampliamente distribuido, de los que se encuentran en la capa inferior de la atmósfera.

Gas a todas las temperaturas superiores a su punto de ebullición de $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$, es incoloro, inodoro e insípido. Presenta una densidad del 96,5% de la del aire y no es apreciablemente soluble en agua.

Fuentes de emisión

Naturales:

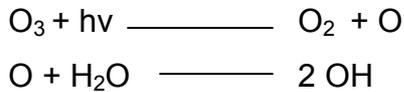
El origen principal del CO atmosférico es la oxidación del CH₄ y, puesto que todo el metano de la atmósfera se produce por descomposición anaerobia de la materia orgánica, cabe afirmar que estos procesos constituyen una fuente natural de CO.

La formación de gas transcurre prácticamente en dos etapas:

- Oxidación de CH₄ a formaldehído por radicales hidróxilos, (OH) , vía metilo (CH₃) metoperóxido (CH₃O₂) y metoxilo (CH₃O)
- Fotólisis del formaldehído.

Puesto que la oxidación del metano se inicia por radicales hidróxilo, para que se produzca la reacción se necesita una fuente de OH, especie que se forma en la

descomposición fotoquímica del ozono y posterior reacción del oxígeno atómico con el vapor de agua.



La importancia de la reacción inicial en la oxidación del CH_4 explica el que esta fuente se considere a menudo como de naturaleza fotoquímica.

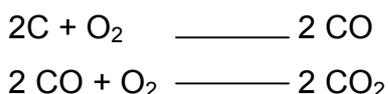
Los océanos constituyen la segunda gran fuente de CO atmosférico. Ya que las aguas superficiales están en contacto con la atmósfera, debería esperarse que contuviera en disolución CO absorbido por ella. Sin embargo, la cantidad de CO realmente disuelto que se halla en los océanos es de 10 a 40 veces superior a la esperada en base a esta absorción. Se cree que las algas y otras fuentes biológicas aportan cantidades sustanciales de CO a las aguas superficiales. Este CO se libera luego a la atmósfera.

Artificiales:

La formación de CO antropogénico es generalmente el resultado de algunos de los siguientes procesos:

- Combustión incompleta del carbono, de compuestos que los contengan. Este proceso tiene lugar cuando el oxígeno disponible es inferior a la cantidad necesaria para una combustión completa, de la que se desprende CO_2

De forma simplificada, la combustión del carbono en los carburantes sigue los siguientes pasos:



La primera reacción es diez veces más rápida que la segunda, de manera que el CO es un producto intermedio en la reacción total de combustión. Pero es un

producto final si hay déficit de oxígeno e incluso con suficiente oxígeno si el carburante y el aire están poco mezclados.

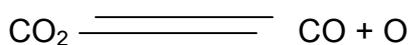
- Reacción a elevada temperatura entre el CO₂ y materiales que contienen carbono. La reacción implicada en este proceso es:



Esta reacción tiene lugar con rapidez a las elevadas temperaturas comunes en muchos mecanismos industriales, como los altos hornos. El CO desprendido de esta forma es beneficioso y necesario en ciertas aplicaciones, como en los altos hornos, donde actúa como agente reductor en la producción de hierro a partir de minerales de óxido de hierro. No obstante, puede escapar cierta cantidad de CO a la atmósfera y actuar como contaminante.

- Disociación del CO₂ a temperaturas altas. En condiciones apropiadas, una reacción en que se disponga del suficiente oxígeno como para completar la combustión, aun puede comportarse como fuente de CO. Ello se debe a la elevada temperatura de disociación del CO₂ en CO y O.

El CO₂ y el CO se encuentran en equilibrio a elevadas temperaturas, según la ecuación:



Temperaturas superiores favorecen la producción de CO y O. Por ejemplo, el 1% de disociación del CO₂ en CO y O se da a 1745 °C y el 5% a 1940 °C.

Concentraciones medias.-

Debido a que el automóvil es la fuente aislada más importante de CO contaminante (65,6%), las zonas urbanas muy pobladas muestran las mayores concentraciones ambientales de dicho gas. En tales zonas, la concentración de CO sigue un modelo diario regular, claramente relacionado con las actividades

humanas. Estas concentraciones diarias de CO se correlacionan bien con el volumen del tráfico: las correlaciones más altas y los mayores niveles de CO se encuentran en zonas de gran tráfico de vehículos. Los modelos de concentración diarios exhiben poca variación con el día de la semana, excepto los fines de semana. Las concentraciones en días laborables son mayores que las registradas en sábados, que a su vez son más elevadas que las de los domingos.

La concentración de CO del aire ambiente en cualquier lugar determinado depende de la tasa de emisión a la atmósfera y de las tasas de dispersión y eliminación. En las zonas urbanas, esta última es muy baja, adquiriendo mayor importancia los otros dos factores.

La tasa de dispersión depende directamente de factores meteorológicos: velocidad y dirección del viento, turbulencia del aire y estabilidad atmosférica. En las grandes ciudades, aunque se creen turbulencias por el movimiento de coches y corrientes de aire por encima y alrededor de los edificios, se dan prolongados periodos de estancamiento aéreo que conducen a una inadecuada dispersión y al consiguiente incremento de la concentración de CO en el aire ambiental.

Destino del CO atmosférico.-

Los cálculos indican que anualmente se descarga suficiente CO en la atmósfera como para duplicar el nivel de CO en el ambiente dentro de los cuatro o cinco próximos años. El hecho de que los niveles ambientales de CO hayan cambiado muy poco sugiere la existencia de procesos naturales que eliminan el mismo de la atmósfera.

Los posibles mecanismos de eliminación de CO son los siguientes:

a) Reacción de CO con los radicales hidróxilo (OH) en la troposfera:



Esta reacción se da fácilmente en regiones de intensa actividad fotoquímica.

- b) Migración a la estratosfera y reacción con OH.- La eficacia de la estratosfera como sumidero químico de CO depende del ritmo al cual el CO puede ser transportado hasta la estratosfera. El intercambio de aire entre la troposfera y la estratosfera está limitado por una capa llamada la tropopausa.

Medidas del perfil vertical de concentración de CO indican que ésta permanece aproximadamente constante a través de la troposfera, con una disminución brusca en la estratosfera por encima de la tropopausa para permanecer constante, pero con una concentración inferior, en el resto de la estratosfera. En consecuencia en la estratosfera inferior se desarrolla una descomposición muy activa del CO.

Es probable que la constancia de la concentración de CO en la estratosfera superior se deba a que en esta región la velocidad de producción coincide con la de oxidación del metano difundido desde la troposfera.

- c) Eliminación del CO por el suelo.

El CO puede ser descompuesto en la superficie de la Tierra por mecanismos biológicos, habiéndose identificado catorce especies de hongos como agentes activos. Experimentos con CO marcado radiactivamente indican que el proceso de eliminación implica la oxidación del CO a CO₂

Los suelos cultivados son menos efectivos en la eliminación de CO que los cubiertos por vegetación natural. La diferencia se atribuye a la carencia de materia orgánica de los primeros. Los suelos tropicales son los más activos, mientras que los desérticos los menos, en cuanto a eliminación de CO.

Las plantas superiores poseen asimismo capacidad de absorción de CO.

Por tanto, la captación biológica del CO es un factor muy importante para la reducción de las concentraciones de CO troposférico en las proximidades de la superficie terrestre.

6.2.- Dióxido de carbono

Propiedades

Es un gas incoloro, inodoro, casi vez y media más denso que el aire. No es considerado por muchos autores como contaminante, por encontrarse en las atmósferas puras de un modo natural. Sin embargo, las actividades del hombre lo producen en cantidades elevadas, de forma que el incremento de su concentración si puede ser considerado como contaminación.

➤ Fuentes de emisión

- Natural, principalmente por la respiración de los seres vivos.
- Artificial, debido a ser el producto final de toda combustión completa de materias carbonosas. Se origina en los procesos de producción de energía, la calefacción y en el transporte.

➤ Concentraciones medias

Datos obtenidos en un muestreo en puntos alejados de centros de gran población revelan un constante aumento de la concentración del CO₂ atmosférico, de casi 1,0 mg/kg⁻¹ año. Dada la gran reserva oceánica y la solubilidad del CO₂ en el agua, era de esperar que el gas fuera retirado más rápidamente de la atmósfera, lo que no ocurre así, entre otras razones, por su velocidad de cambio relativamente lenta con la gran reserva del océano. Por otro lado, no hay que olvidar el hecho de que el mar, es prácticamente, un sistema tampón carbonato/bicarbonato, por lo que un gran aumento de la presión parcial de CO₂ en la atmósfera se refleja en un incremento relativamente pequeño de la del CO₂ oceánico; por ejemplo, un aumento de un 10% de la presión parcial del CO₂ atmosférico conduce a un incremento de sólo un 0,6% de la concentración de CO₂ en el mar.

El aumento de concentración del CO₂ atmosférico afecta al clima mundial por el conocido efecto invernadero, posible causante del deshielo de los casquetes polares y alteraciones en la producción agrícola.

6.3.- Compuestos Orgánicos Volátiles

a) Propiedades

Se conocen decenas de millones de hidrocarburos. Se encuentran en los tres estados físicos (gas, líquido y sólido) a temperatura ambiental. El estado físico característico de cada uno está relacionado con la estructura molecular, y en particular, con el número de átomos de carbono que forman la molécula. Los que contienen de uno a cuatro átomos de C son gases a la temperatura ordinaria, mientras que aquellos con cinco o más son líquidos o sólidos. En general, la tendencia al estado sólido aumenta con el número de átomos de carbono.

En este apartado, sólo trataremos de aquellos hidrocarburos que existen en la atmósfera en fase gaseosa en general, aquellos que contienen un número de átomos de carbono igual o inferior a cinco. En el apartado siguiente, consideramos las partículas en suspensión en el aire, muchas de las cuales están formadas por HC no volátiles.

b) Fuentes de emisión

➤ Naturales

La mayor parte de los HC entran en la atmósfera procedentes de fuentes naturales, como en el caso del CO y de los NO_x. Casi todas estas fuentes implican procesos biológicos, a pesar de que unas pocas incluyen actividad geotérmica y procesos que tienen lugar en yacimiento de hulla, gas natural y petróleo.

El metano (CH₄), el hidrocarburo más simple, se libera en la atmósfera en cantidades mayores que cualquier otro. Las reacciones de descomposición bacteriana representan la fuente primaria, y, como es de esperar, las

cantidades más copiosas se generan en pantanos, marismas y otras masas de agua.

Las plantas, en particular los árboles, también son fuentes naturales de hidrocarburos en la atmósfera. La mayor parte de los HC emitidos presentan pesos moleculares superiores y se clasifican como terpenos o hemiterpenos.

➤ Artificiales

Como procesos de combustión, refinado y transporte del petróleo. Así se origina el metano, etano y propano, principalmente, emitidos en los escapes de los vehículos de motor.

El tolueno y el m-xileno tienen este origen, así como el industrial en razón de su importancia como disolvente. La evaporación de disolventes orgánicos, que en su mayoría contienen HC contribuye en casi un 10% de las emisiones antropogénicas.

Estos disolventes forman parte importante de pinturas, barnices, lacas, revestimientos y otros productos similares. Estos productos están formados por proporciones de disolventes comprendidas entre el 40% y el 80%, que usualmente se evaporan durante o después de la aplicación. Los procesos implicados en la fabricación de estos productos constituyen también fuentes potenciales de HC.

Los hidrocarburos de la gasolina se pierden en forma de vapor durante el llenado de camiones cisterna, el de los tanques de las gasolineras y el de los depósitos de carburante de los automóviles.

Concentraciones medias

La importancia de los HC gaseosos está en desencadenar las reacciones del smog fotoquímico.

Los niveles ambientales de HC así como los de NO aumentan por la mañana, a medida que se incremento el tráfico. Durante las horas de la tarde, la atmósfera cargada de oxidantes convierte a los HC en otros tipos de moléculas orgánicas, y el nivel atmosférico disminuye.

El metano, el HC más común, tiene un nivel de fondo de 1,5 ppm. Dado que la principal fuente de metano es natural y que para todos los efectos es químicamente inerte, no suele incluirse el metano entre los hidrocarburos contaminantes del aire.

A excepción del metano, la concentración media de HC en el aire urbano está entre 0,03 ppm y 0,10 ppm.

Destino-de los HC atmosféricos.-

El mecanismo específico que rige la eliminación de los HC de la atmósfera depende de la especie individual que se considere. En zonas urbanas, la transformación de los HC en otros compuestos orgánicos se produce rápidamente en presencia de óxidos de nitrógeno.