

# LLUVIA ÁCIDA

Quintar, S.; González, P.; Almeida, C.; Oliva González, S. y Mallea, M.

**Palabras claves:** Lluvia ácida; contaminación ambiental; óxidos de nitrógeno; óxidos de azufre

Área de Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. 5700-San Luis. Argentina.

## Resumen

Este trabajo trata de destacar la importancia de la educación ambiental en la minimización y mitigación de los efectos negativos de la lluvia ácida sobre los ecosistemas. Se describe en forma sintética los distintos equilibrios físico – químicos que originan esta contaminación a partir de las actividades antropogénicas.

## Abstract

This work tries to emphasize the environmental education importance on the minimization and mitigation of the acid rain negative effects on the ecosystems. A synthesis of the different physico – chemical equilibria that originate this contamination starting from the human – related activities, is described.

## Introducción

### ¿Qué es la lluvia ácida?

Como es sabido, el agua pura es neutra, tiene pH 7. El agua de lluvia presenta un pH ligeramente ácido debido al  $\text{CO}_2$  atmosférico que con el agua forma un ácido débil, el  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Por distintas circunstancias la atmósfera recibe concentraciones considerables de  $\text{SO}_2$  y óxidos de nitrógeno que, por reacciones químicas complejas se convierten en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  respectivamente cuando se combinan con la humedad de las nubes. Luego precipitan a la superficie terrestre en forma de lluvia, rocío, niebla o neblina. Esto se conoce como *lluvia ácida*, su pH es menor a 5,6, y su acción se refleja en una serie de daños ambientales (en aguas y suelos), en materiales, en el hombre, animales y vegetales.

## Desarrollo

### ¿Cuáles son los precursores de la lluvia ácida?

Los ácidos responsables de la lluvia ácida son el sulfúrico y el nítrico. Los precursores de estos ácidos son los óxidos de azufre, el  $\text{SO}_2$  y en menor proporción el  $\text{SO}_3$  y los óxidos de nitrógeno, el  $\text{NO}$  y el  $\text{NO}_2$  cuya suma se conoce con la sigla  $\text{NO}_x$ .

Cuando se quiere saber qué tipo de contaminación produce la lluvia ácida, se alude a los contaminantes *primarios* que se vierten o emiten directamente a la atmósfera desde las fuentes y los *secundarios* que se forman en el seno de la atmósfera a través de procesos químicos y/o fotoquímicos que sufren los primarios. Entre estos últimos se encuentran los responsables de la lluvia ácida.

### ¿Cuáles son las fuentes de emisión de los óxidos de azufre y nitrógeno?

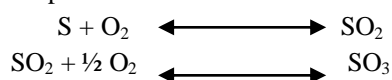
Las fuentes de emisión *natural* de los *óxidos de azufre* incluyen erupciones volcánicas, espumas marinas, manantiales termales y fumarolas; oxidación del H<sub>2</sub>S proveniente de la degradación anaeróbica de la materia orgánica en pantanos y lodazales y formas orgánicas como el bisulfuro y sulfuro de metilo que se oxidan con el O<sub>2</sub> atmosférico dando SO<sub>2</sub>. La mayor fuente de emisiones *antropogénicas* es por combustión de combustibles fósiles como carbón y petróleo que contienen S; la generación de electricidad por vía térmica y en sitios puntuales como los provenientes de la industria metalúrgica, en la fundición de metales no ferrosos como Cu y Ni que en la naturaleza se encuentran como minerales sulfurados.

Las fuentes *naturales* de los NO<sub>x</sub> son descargas eléctricas de los rayos y grandes incendios forestales. Las de origen *antropogénico* son emisiones del transporte (terrestre, marítimo y aéreo) o fuentes móviles y emisiones de centrales eléctricas llamadas fuentes fijas o estacionarias. En síntesis, cualquier proceso donde tengan lugar reacciones de combustión entre el N<sub>2</sub> atmosférico y el O<sub>2</sub> a altas temperaturas. La contaminación por ácido nítrico es más importante por el aumento de vehículos automotores.

**¿Cuál es el mecanismo de reacción por el cual se forman los ácidos responsables de la lluvia ácida?**

Por combustión de cualquier sustancia que posea en su molécula azufre, éste se oxidará a SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, siendo siempre la concentración del primero superior a la del segundo. (Figueruelo y Dávila, 2004)

En forma simplificada se podría escribir la formación de ambos óxidos como:



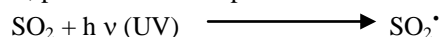
El SO<sub>3</sub> es inestable a altas temperaturas por lo que el equilibrio de la segunda reacción está desplazado hacia la izquierda. El SO<sub>2</sub> emitido es oxidado catalítica o fotoquímicamente a SO<sub>3</sub> dando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por reacción con vapor de agua. Estos procesos de oxidación pueden cursar por dos mecanismos: una oxidación homogénea (en fase gaseosa) o heterogénea (en fase líquida y en fase líquida catalizada por iones metálicos).

a.- Mecanismo de reacción homogénea en fase gaseosa de oxidación del SO<sub>2</sub>:

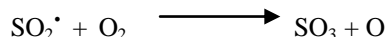
En la atmósfera existe una serie de oxidantes para la conversión del SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una reacción homogénea en fase gaseosa y en etapas sucesivas. Ellos son ozono (O<sub>3</sub>), oxígeno atómico (O) y radicales lábiles como HO<sup>•</sup>; hidroperoxilo (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>); NO<sub>3</sub><sup>•</sup>; peróxido (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) y otros.

La oxidación del SO<sub>2</sub> puede producirse por dos vías:

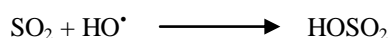
1- Por fotooxidación directa, previa excitación por absorción de radiación UV:



Esta molécula excitada luego se desactiva por transferencia de energía por colisiones con el O<sub>2</sub> atmosférico.



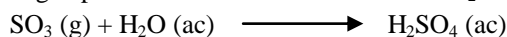
2- Por acción de los oxidantes ya enunciados, siendo el radical HO<sup>•</sup> el preponderante, el que inicia el proceso con una cinética rápida y eficiente. El HO<sup>•</sup> se adiciona a la molécula del óxido sobre el átomo a S para dar un aducto,



Este aducto reacciona con el oxígeno atmosférico para dar SO<sub>3</sub>

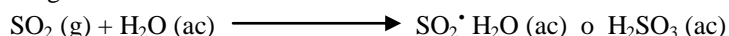


El SO<sub>3</sub> reacciona con vapor de agua para dar una disolución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

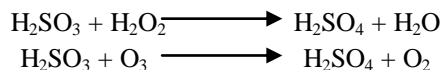


b.- Mecanismo de reacción heterogénea en fase acuosa del SO<sub>2</sub>.

Cuando en la atmósfera existen gotas muy pequeñas de agua en forma de aerosoles, niebla, neblina o nubes, la mayor parte de la oxidación de SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ocurre en fase acuosa. Hay una transferencia de reactivos desde la fase gaseosa a la fase condensada:

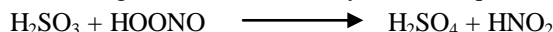


El SO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O como disolución acuosa se comporta como un ácido que luego se va a oxidar a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por medio de oxidantes fuertes como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> por reacciones inducidas entre la radiación solar y el smog fotoquímico:

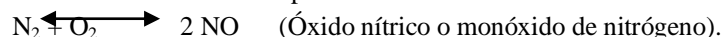


También hay que tener en cuenta la oxidación del SO<sub>2</sub> por el O<sub>2</sub> que ocurre lentamente, pero si en las gotitas de agua se encuentran presentes vestigios de iones metálicos tales como Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, éstos participan como catalizadores en la oxidación del SO<sub>2</sub> acelerando la velocidad de reacción en un mecanismo complicado.

Los radicales libres HO·, HO<sub>2</sub>· y NO<sub>3</sub>·, que se encuentran presentes en fase acuosa, son oxidantes que forman una especie intermedia y luego en una reacción en cadena dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. También hay que tener en cuenta compuestos derivados de nitrógeno como NO, NO<sub>2</sub> y HOONO que oxidan al SO<sub>2</sub> y dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Para el caso del HNO<sub>3</sub>, los procesos de producción y emisión a la atmósfera se deben a la formación de los óxidos de N<sub>2</sub> por la actividad antropogénica, especialmente. El NO, que se emite en cantidades superiores al NO<sub>2</sub>, se produce por oxidación entre el N<sub>2</sub> atmosférico y el O<sub>2</sub>. Es una reacción que tiene lugar a temperaturas elevadas como las de un proceso de combustión de combustibles fósiles.

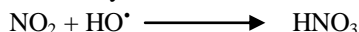


Luego el NO es oxidado, lenta y constantemente, a NO<sub>2</sub> por el oxígeno atmosférico.

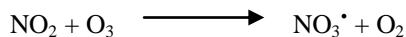


A partir de este punto vamos a dividir la formación de HNO<sub>3</sub> en dos mecanismos: una química diurna y una química nocturna.

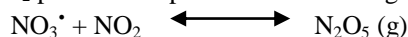
Durante del *día*, a través de los radicales HO· y radiación solar, el NO<sub>2</sub> se oxida a HNO<sub>3</sub>



Durante la *noche*, la oxidación del NO<sub>2</sub> es a través del O<sub>3</sub> con formación de una serie de óxidos de N<sub>2</sub>, comenzando por el NO<sub>3</sub>·, que por ser inestable y descomponerse por reacciones fotolíticas, su presencia sólo es posible en ausencia de radiación solar.



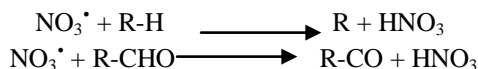
Luego el radical NO<sub>3</sub>· se une al NO<sub>2</sub> para formar pentóxido de dinitrógeno, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



que reacciona con agua para dar ácido nítrico



Otra vía de formación de HNO<sub>3</sub> es cuando el radical NO<sub>3</sub>· reacciona con alcanos o aldehídos por abstracción de H<sup>+</sup>



### ¿Por qué es importante el estudio de la lluvia ácida?

Al final, podemos decir que la lluvia ácida es un indicador de la calidad del aire, ya que por medio de su estudio podemos saber cuán contaminada se encuentra la atmósfera y, cuáles serían las posibles medidas para poder disminuir la emisión de los contaminantes precursores de la lluvia ácida (SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>).

Un estudio realizado a conciencia puede darnos información respecto de la lluvia ácida y las regiones que presentan daños medioambientales, en agua, suelo, flora, fauna, salud humana y materiales para la *prevención, control* y más importante aún, para la *educación* tanto de la población como de sus gobernantes.

### ¿Qué papel cumple la meteorología?

Los contaminantes primarios, su emisión y todos los procesos químicos que se llevan a cabo hasta llegar a producir un impacto sobre los receptores están dados también por la *meteorología*. Por razones climáticas, meteorológicas y geográficas los precursores de los ácidos responsables de la lluvia ácida “viajan” con el viento cientos de kilómetros antes de que caigan sobre la tierra como lluvia, es decir, son arrastrados a grandes distancias de su lugar de origen antes de que precipiten y se observe su impacto en el medioambiente; la temperatura, la intensidad de la radiación solar, el agua en forma de nubes, niebla, etc., también influyen. La lluvia ácida es una consecuencia de los procesos de autolimpieza de la atmósfera, cuyo resultado sería la percepción de que luego de llover, el aire se siente más limpio.

Como las emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> y los vientos no saben de fronteras, a menudo pasan los límites de una nación, se dice que la lluvia ácida es un problema global que no reconoce fronteras.

### ¿Cuáles son los efectos de la lluvia ácida?

La lluvia ácida tiene efectos negativos sobre la calidad del agua, los suelos, los ecosistemas y las urbanizaciones. (Orozco Berrenetxea y otros, 2004)

La acidez se determina por la concentración de protones que está en relación a la función pH. De acuerdo a la ecuación que vincula ambos términos, por cada descenso en una unidad de pH hay un aumento de diez veces en la concentración de protones por lo que en los ecosistemas, la mayor acidez de la lluvia tiene efectos diferentes:

a.- *Disminuye el pH del agua de ríos y lagos*: al comienzo y según el tipo de suelos en que está asentado el cuerpo de agua, esta clase de lluvia puede ser neutralizada por los CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y otros compuestos básicos que se encuentran disueltos pero, cuando se sobrepasa esa capacidad de neutralización, se produce la acidificación de las aguas. Esto hace vulnerable a distintas especies de peces que no tienen capacidad de tolerar la acidez, con descenso de su población por disminución de la reproducción; gran mortandad; disminución de la diversidad de especies; disolución del caparazón de moluscos; disminución del zooplancton; disminución del fitoplancton, lo que con el tiempo existe la posibilidad de que no sobrevivan otras especies por falta de alimento, dañando así la cadena alimentaria acuática.

b.- *Disminuye el pH del suelo*: el más afectado es el suelo que tiene un lecho rocoso con granito o cuarzo porque presenta poca capacidad de neutralización del ácido. En cambio si el lecho rocoso es caliza, el ácido puede neutralizarse.

Una disminución del pH del suelo produce la lixiviación de iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup> esenciales para el crecimiento de las plantas; de iones de metales pesados, tóxicos y biológicamente activos como Pb, Hg, Zn, Mn, Cd, etc., que son transportados por las aguas de los ríos y lagos incorporándose a las aguas subterráneas o acumulándose en los vegetales; aumenta la concentración de aluminio lixiviado de las rocas.

c.- *Acción sobre la flora*: produce pérdida del color de las hojas, defoliación gradual, deterioro de la corteza, retardo del crecimiento por disminución de los nutrientes favoreciendo el ataque de plagas y enfermedades que pueden llevar a la muerte del árbol con un efecto adverso sobre los ecosistemas terrestres donde el bosque se utiliza para recreación y turismo. Sobre los cultivos, el comportamiento es diferente según las especies: en algunos puede haber pérdida de follaje y en otros puede tener efectos benéficos debido al aporte de nitrógeno como fertilizante.

d.- *Acción sobre la salud humana*: no se ha demostrado que la lluvia ácida *per sé*, tenga efectos nocivos sobre los seres humanos. En forma indirecta, se producen riesgos cuando el hombre se encuentra expuesto

a los precursores de la lluvia ácida (léase  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ) ya que pueden producir o agravar enfermedades cardiovasculares y respiratorias.

e.- *Acción sobre materiales y construcciones*: afecta o destruye la herencia cultural de los pueblos al producir un deterioro en edificios y construcciones de hormigón, monumentos históricos, arqueológicos, estatuas, etc., ya que la acidez de la lluvia ataca los materiales de origen calcáreo (piedra caliza, mármol y areniscas) fácilmente degradables, con un costo para la sociedad al tener que reparar lo dañado. También hay un aumento de la velocidad de corrosión de materiales metálicos.

### **¿Se podría pensar en una remediación o alguna medida para reducir las emisiones de los precursores de la lluvia ácida?**

Para subsanar el problema de las centrales eléctricas, y no contaminar el aire con  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , en algunas regiones del globo se suelen utilizar chimeneas muy altas (300 a 400 m) (Baird, 2001). Esto resuelve el problema en el lugar pero lo lleva a zonas más alejadas que se encuentran en la dirección del viento.

Cuando la lluvia ácida precipita, drena hacia los ríos y lagos acidificando sus aguas. Una remediación sería el agregado de calcita o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para neutralizar la acidez, proceso que habría que repetirse para mantener un pH adecuado del agua.

Otra sería hacer una desulfuración del combustible antes de su combustión para eliminar gran parte del azufre contenido en el carbón.

Otra medida importante, pero a largo plazo, sería la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes alternativas de energía renovable, como la eólica (para electricidad, producción de calor y otros); se han propuesto proyectos para obtención de  $\text{H}_2$  a partir de energía solar, en zonas donde se tiene muchas horas de sol, o utilización de convertidores catalíticos en automotores para reducir la concentración de  $\text{NO}_x$  antes de ser liberados a la atmósfera.

### **Conclusiones**

El ser humano tiene que tomar conciencia que al ser consumidor y, por lo tanto, el productor de las emisiones causantes de la lluvia ácida, *debe* tomar medidas tendientes a prevenirla o disminuirla utilizando tecnología limpia, aunque ésta tenga un costo elevado o, al menos, reducir el consumo de energías no renovables. Para disminuir las emisiones sin afectar el nivel de vida, será necesaria la utilización de combustibles alternativos, tecnología mejorada y nuevas fuentes de energía. Sería un trabajo conjunto de gobierno e industria para cooperar con la investigación y desarrollo de las nuevas tecnologías y la conservación de la energía.

Y por último, la población en general y los gobernantes, en particular, deben saber que la *educación ambiental* puede ayudar a tener un buen comportamiento frente al medio, su preservación y cuidado para nuestra supervivencia y la de nuestra descendencia.

### **Bibliografía**

“Contaminación ambiental. Una visión desde la química”. Orozco Berrenetxea, C.; Pérez Serrano, A.; González Delgado, Ma.; Rodríguez Vidal, F y Alfayate Blanco, J. Ed. Thomson, Paraninfo, S.A., 2004, 349

“Química ambiental”. Baird, C. Ed. Reverté, S.A. 2001, 100

“Química – física del ambiente y de los procesos medioambientales”. Figueruelo, J. y Dávila, M. Editorial Reverté, S.A., 2004, 304