

Lección 2. Destino y transporte de sustancias contaminantes.

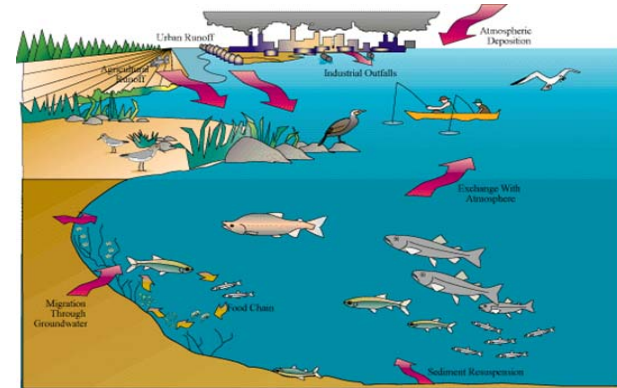
2.1. Emisión de sustancias contaminantes.

2.1.1. Emisiones atmosféricas.

- Principales fuentes y contaminantes atmosféricos.
- Hidrocarburos y oxidantes fotoquímicos.
- Partículas.

2.1.2. Vertidos acuáticos.

- Lixiviados de vertederos.



Vías de entrada de los contaminantes

2.2. Transporte y destino de sustancias contaminantes en agua y suelo.

2.2.1. Procesos físicos que determinan el comportamiento de contaminantes en suelos y aguas superficiales.

- Movimiento de contaminantes en suelos y aguas superficiales.

2.2.2. Procesos químicos que determinan el comportamiento de contaminantes en suelos y aguas superficiales.

- Disolución de contaminantes orgánicos e inorgánicos.
- Evaporación y volatilización de contaminantes orgánicos.
- Sorción o retención de contaminantes.

2.2.3. Transformaciones abióticas.

- Reacciones fotoquímicas, redox, de hidrólisis y otras.

2.2.4. Transformaciones bióticas.

- El proceso global de la biodegradación. Parámetros ambientales que determinan la biodegradación.

2.3. Principales problemas de contaminación atmosférica global.

- Efecto invernadero, lluvia ácida, inversiones térmicas y capa de ozono.

2.1. Emisión de sustancias contaminantes.

- Se emiten en los 3 estados de agregación:
 - líquido: vertidos de combustibles, disolventes, aguas residuales industriales, filtraciones hacia el subsuelo...
 - gaseoso (gases y partículas): emanaciones volátiles desde lagunas, chimeneas...
 - sólido: partículas en aire y aguas ...
- Según el control existen:
 - vertidos controlados (+ ó - legales)," aprovechan el poder depurador de la naturaleza",
 - vertidos no controlados: motivo de graves casos de contaminación.

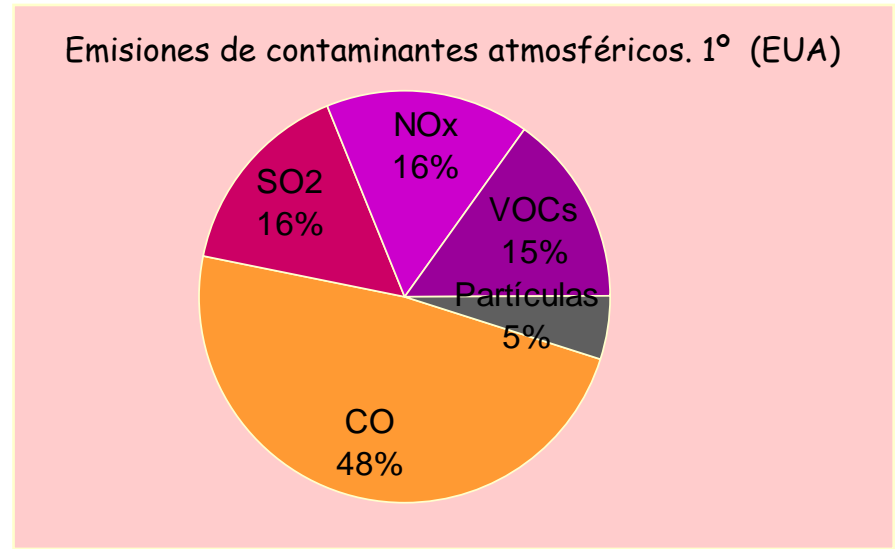
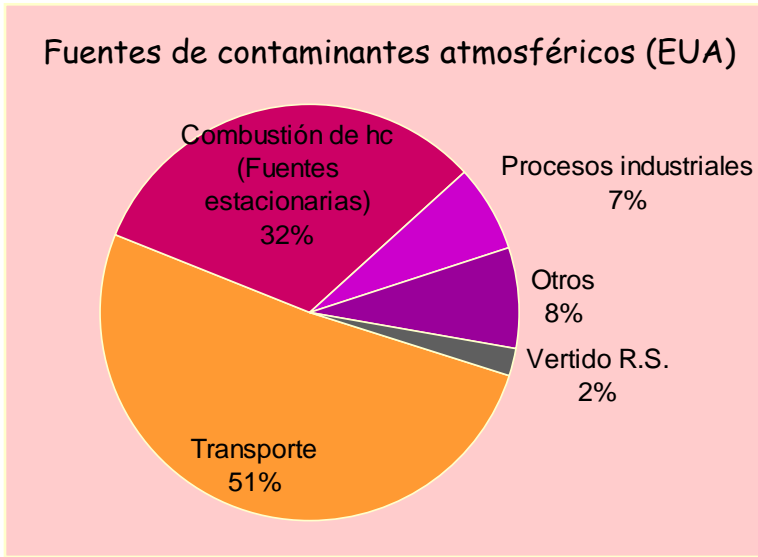
2.1.1. Emisiones atmosféricas.

- Tipos según forma y extensión: puntual, lineal, zonal, volumétrico o expulsión instantánea de gases.
 - Puntual. Origen bien definido. Instalaciones que emiten regularmente. Ej: chimenea de incineradora, ventilador de gases de vertedero.
 - De tipo transitorio (no eliminables x chimeneas, ventiladores, etc.):
 - Lineales. Ej: polvo de pavimento, automóviles en carretera.
 - Zonales. Ej: emisiones volátiles de una charca.
 - Volumétricas. Ej: Emisiones volátiles o particuladas desde un edificio .
 - Instantáneas. Vertidos accidentales.
- Tipos según composición:
 - Emisiones gaseosas. Ppalmente. comp. org. x volatilización. Ej: fabricación, ttmtto. de residuos...
 - Emisiones particuladas. Ppalmente. comp. org., metales ... Ej: combustión, erosión eólica, procesos mecánicos



Smog en Los Angeles, EUA.

Principales fuentes y contaminantes atmosféricos



- Hidrocarburos, hc:

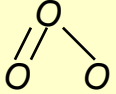
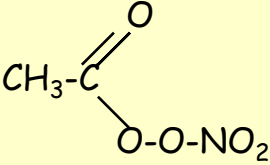
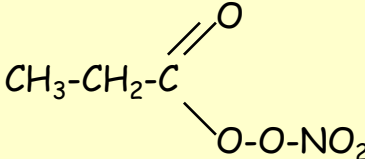
- ligados a los oxidantes fotoquím. x sus reacciones químicas atm.

- nº de hc en aire ↑↑↑: muestras urbanas se identificaron 56 hc dif.

Nombre	Metano	Tolueno	n-Butano	Pentano	Etano	Benceno	n-Pentano	Propano	Etileno
Fórmula	CH ₄	C ₇ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	C ₅ H ₁₂	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄
[], ppm	3.22	0.05	0.06	0.04	0.10	0.03	0.03	0.05	0.06

- **Oxidantes fotoquímicos:** + estudiados y abundantes: O₃ y nitratos de peroxiacilo, R-CO₃NO₂.

Estructura molecular de algunos oxidantes fotoquímicos.

Nombre	Símbolo	Estructura
Ozono	O ₃	
Nitrato de peroxiacetilo	NPA	
Nitrato de peroxipropionilo	NPP	

- Fuentes de hc.

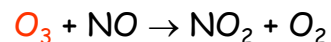
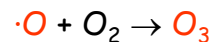
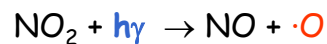
- Ppalmente. naturales (acción bacteriana= 54.6 % del total): descomposición bacteriana, plantas...
- Fuentes **antropogénicas** (15.5 % del total): relacionadas con el **petróleo**:
 - ppal. fuente = **transporte** (56 % de emisión antropogénica),
 - combustión incompleta de combustibles,
 - evaporación de gasolinas, disolventes (barnices, pinturas...)
 - incineraciones agrícolas...

- Formación de oxidantes fotoquímicos.

- Efecto nocivo atribuido a hc \Leftrightarrow debido a oxidantes químicos generados en sus reacc.

- Reacciones no bien conocidas. Aspectos generales:

1º. Los hc alteran el ciclo fotolítico del NO_2 :



2º. Los hc son atacados x O_3 y $\cdot\text{O} \Rightarrow$ radicales $\cdot\text{hc}$ muy reactivos.

3º. Mezcla compleja de: $\cdot\text{hc}$, hc, O_2 , $\cdot\text{O}$, O_3 ... \Rightarrow **smog fotoquímico.**

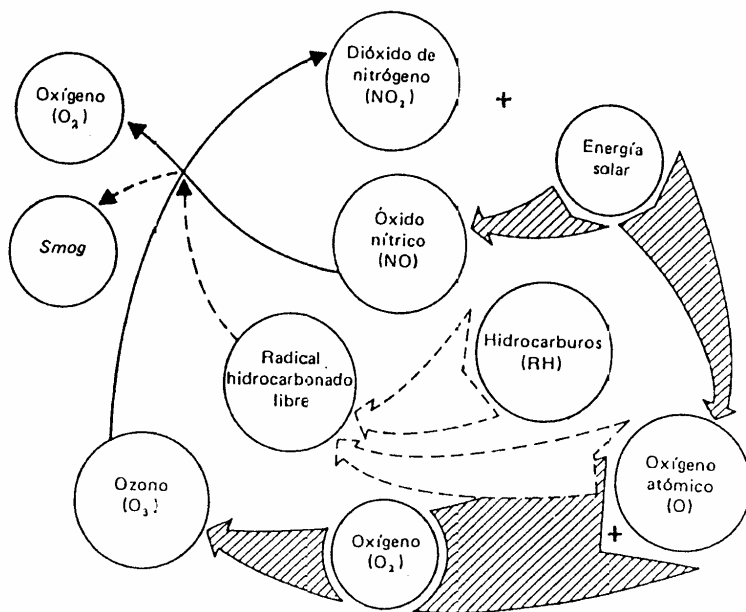


Figura 4-4. Ciclo fotolítico del NO_2 con degradación de los hidrocarburos.



Smog en Londres



Smog en Los Angeles

- Efectos de los hc y oxidantes fotoquímicos.

- Sobre las plantas:

- manchas blancas, claras o punteadas (células muertas), muerte de tejido,
- ↓ crecimiento, desarrollo floral, germinación del polen y crecimiento tubo polínico...
- foto: daño en la hoja de la vid por O_3 (solución: antioxidantes).

- Sobre el hombre:

- hidrocarburos:

- efectos tóxicos sólo a $[hc] \approx 10^2$ ó $10^3 [hc]_{atm}$.
- hc aromáticos + nocivos que alifáticos: irritación de membranas y lesiones permanentes
- NPA: potente irritación de los ojos, sobre todo el nitrato de peroxibenzoilo.
- Ozono: sin efecto hasta 0.2 ppm. A conc. superiores: problemas respiratorios, irritación de membranas, envejecimiento tejido pulmonar en animales.



Tabla. Toxicidad de dos hidrocarburos aromáticos.

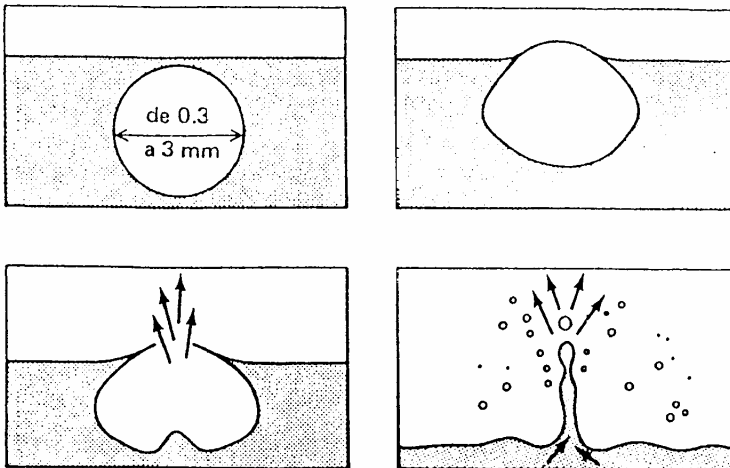
Compuesto	Concentración, ppm	Efecto
Benceno	100	Irritación membrana mucosa.
	3.000	Soportable de 1/2 a 1 h.
	7.500	Peligroso después de 5-10 minutos.
	20.000	Fatal después de 5-10 minutos.
Tolueno	200	Ligera fatiga, debilidad y confusión a $t > 8$ h.
	600	Pérdida coordinación, dilatación pupilas a $t > 8$ h.

- Emisiones de partículas.

- Importancia ambiental de las partículas:

- muchas penetran mejor en el sistema respiratorio que muchos cont. gaseosos,
- algunas actúan sinérgicamente con otros contaminantes,
- aumentan la turbidez atmosférica y reducen la visibilidad,
- se forman a partir de cont. gaseosos.

Fuente	Producción (10^6 Tn/año)	Fuente	Producción (10^6 Tn/año)
ANTROPOGÉNICAS		NATURALES	
Material particulado contaminante	92	Polvo del suelo	200
Partículas formadas de cont. gaseosos		Partículas de emisiones gaseosas naturales	
Sulfato procedente de SO_2	147	Sulfato procedente de SO_2	204
Nitrato procedente de NO_x	30	Nitrato procedente de NO_x	432
Fotoquímica a partir de hc	27	Amoníaco a partir de NH_3	269
		Fotoquímica a partir de terpenos	200
		Volcanes(partículas pequeñas)	4
		Incendios forestales	3
		Sal marina	1000



Etapas de la formación de aerosoles marinos.

- Fuentes de partículas (datos EUA-1970).

- Pérdidas en procesos industriales (trituración piedras y rocas, manejo de granos, hierro y acero...) = 51.0 %.
- Combustión de carburantes en fuentes estacionarias (carbón = 21 %) = 26.1 %.

- Composición química de las partículas.

- Altamente variable = f (origen), ej:

- partículas de polvo y del suelo: comp. de Al, Ca y Si,
- partículas de combustión de carbón, petróleo, madera y basura: comp. orgánicos, insecticidas...

- Presencia de metales pesados en trazas, ej: Hg (0.1-0.3 ppm), Zn (6-20 ppm), Cr (8-30 ppm), Cu (10-20 ppm)...

- Tamaño de las partículas.

- Oscila entre $2 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ (algo mayor que una molécula pequeña) hasta $5 \times 10^3 \mu\text{m}$.

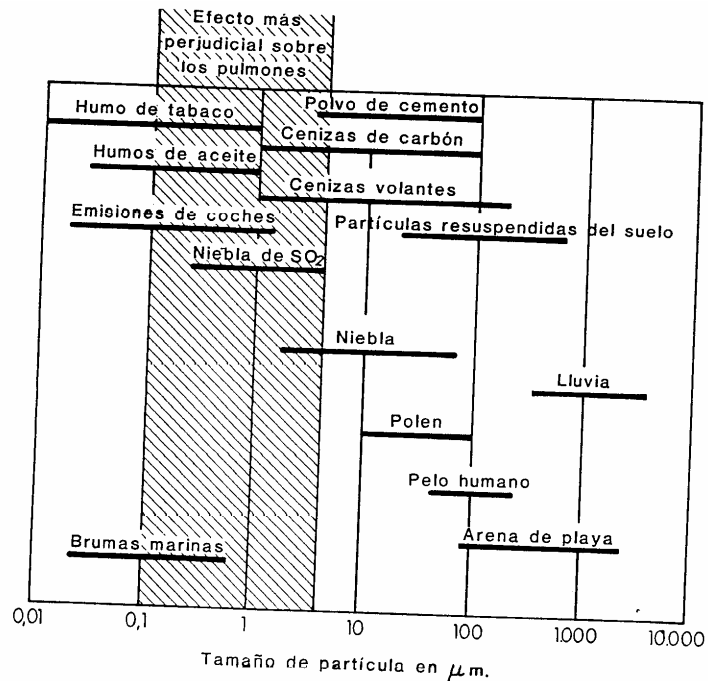
- Importancia del tamaño:

- relación tamaño-origen, ej:

- $\varnothing > 10 \mu\text{m} \Rightarrow$ erosión, pulverización por vehículos...
- $1 < \varnothing < 10 \mu\text{m} \Rightarrow$ sal marina, polvos locales, polvos de fabricación...
- $0.1 < \varnothing < 1 \mu\text{m} \Rightarrow$ prod. Combustión y aerosoles fotoquímicos...
- $\varnothing < 0.1 \mu\text{m} \Rightarrow$ probl. prod. combustión.

- comportamiento en la atm. diferenciado:

- partículas de $\varnothing < 0.1 \mu\text{m} \Rightarrow$ movimiento al azar, coagulan...
- partículas de $\varnothing < 1 \mu\text{m} \Rightarrow$ deposición gravitacional y sedimentación.



- Sumideros de partículas.

- Destino último: deposición en la sup. terrestre. Procesos:

- Deposición seca (sólo 20% de la deposición): las partículas sedimentan por impacto con algún obstáculo o sup.
- Deposición húmeda, + imp., causada por:
 - nubes: las partículas actúan como núcleos de condensación,
 - lluvia o nieve: lavado atmosférico.

- Efectos de las partículas.

- Sobre las plantas: reducción de fotosíntesis, intercambio de gases y crecimiento.
- Sobre el hombre.

- Toxicidad = f (penetración en el sist. respiratorio) = f (tamaño de la partícula), ej: partículas de $\varnothing < 0.5 \mu\text{m}$ pueden llegar a los alvéolos pulmonares y su eliminación es lenta.

- Toxicidad de las partículas en los pulmones:

- **Partículas inertes:** interfieren en los mecanismos de limpieza del tracto respiratorio.
- **Partículas con moléculas de gas irritante** que pasa al tejido pulmonar.
- **Partículas tóxicas**, en bajas concentraciones: ej. con **metales pesados**, sobre todo pequeñas partículas + difícilmente filtrables.

Tabla . Metales traza tóxicos que pueden presentar problemas de contaminación atmosférica.

Elemento	Fuentes	Efectos sobre la salud
Antimonio	Industria	Reducción del tiempo de vida en ratas
Berilio	Carbón, industria	Prob. el + tóxico: se acumula en los pulmones produciendo beriliosis, enfermedad grave; carcinógeno al ser inhalado
Bismuto	Carbón	Baja toxicidad, daña riñones e hígado en grandes dosis
Cadmio	Carbón, minería del Zn conducciones y tuberías de agua, humo del tabaco	Sospecha de enfermedades cardiovasculares e hipertensión, en el hombre interfiere el metabolismo del Zn y el Cu
Plomo	Escape de coches, pinturas (según fecha de prohibición)	Daños cerebrales, convulsiones, desórdenes en comportamiento, muerte
Mercurio	Carbón, aparatos eléctricos, fungicidas industriales	Daños en nervios y muerte
Níquel	Carburante motor diesel, humo de tabaco, prod. químicos y catalizadores, acero y aleaciones no férreas	Prop. carcinógenas en animales, y en hombre al inhalarse como carbonilo Ni(CO) ₄
Estaño	Producción de hierro y acero, carbón, estaño	Baja toxicidad, disminución de la duración de la vida en ratas y ratones, lesiones hepáticas en ratas

2.1.2. Vertidos acuáticos.

- Aguas (ríos, lagos, océano...) = medio receptor de muchos tipos de vertidos.
- Vertidos de R.P. no comunes.

Origen	Volumen de vertido	[Contaminantes]	Factores diversos que influyen en los vertidos
Transporte - Vertidos	Contenido parcial o total del volumen trasladado	Alta (si es sustancia es estado puro)	Accidentes de tráfico o durante descargas
Almacenamiento - Vertidos	Contenido parcial o total del volumen almacenado	Alta (si es sustancia es estado puro)	Percances estructurales en los depósitos; accidentes durante la manipulación
- Escapes	Cantidad mínima, que podría permanecer de modo indefinido especialmente en el subsuelo	Alta (si es sustancia es estado puro)	Frecuencia de las revisiones y del mantenimiento; edad de la instalación de almacenamiento
Tratamiento - Salida	Variado, alto con frecuencia	Baja (especificada por los permisos reguladores)	Entrada; diseño y funcionamiento de la instalación
Vertederos - Escorrentía	Probablemente alto según la pluviosidad	Baja; sedimentos habitualmente contaminados; nula en caso de que el vertedero esté cubierto	Resistencia de la cobertura; pendiente; capacidad de retención del agua de lluvia
- Infiltraciones superficiales	Cantidad mínima, que podría permanecer de modo indefinido	Media o alta	Características de la cobertura (pdte. y permeabilidad); vertido de líquidos; retirada de lixiviados
- Lixiviados a través de la base	Cantidad mínima o baja en instalaciones canalizadas; moderada o alta en instalaciones no canalizadas podría permanecer de modo indefinido	Media o alta	Los mismos factores anteriores + permeabilidad de la base
Lagunas - Derrames, fugas.	Contenido igual o parcial del volumen contenido	Alta (R.T. almacenados)	Errores estructurales, inundaciones
- Escapes	Cantidad mínima o baja en instalaciones canalizadas; moderada o alta en no canalizadas; podría permanecer de modo indefinido	Alta (R.T. almacenados)	Permeabilidad de la base; profundidad del líquido

- Lixiviados de vertederos de R.P.

- Ppales. productores de lixiviados:

- Precipitación.
- Cauces superficiales que desembocan en el vertedero.
- Penetración de aguas subterráneas hacia las capas inferiores del vertedero.

- Ppales. contaminantes:

- Inorgánicos: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, CN⁻ ...
- Orgánicos: (ver Tabla).



Leachate runs out from the base of the landfill as the spring melt occurs. Despite being diluted by the snow, it smells very strongly of "chemical soup."

www.safewatergroup.org/.../nvironmental_concerns_index.htm

Sustancia	[], µg/L	nº vertederos estudiados
Acetona	0.1-62000	3
Aldrín	<2-<10	2
Benceno	<1.1-7370	5
Clorobenceno	4.6-4620	5
Cloroformo	0.02-4550	4
Cloruro de vinilo	140-32500	1
Diclorobenceno	<10-517	2
1,1 dicloroetano	5-14280	2
1,2-dicloroetano	2.1-4500	5
Diclorometano	3.1-6570	4
etil-benceno	3-10115	4
Fenol	<3-17000	4
Hexaclorobutadieno	20-109	2
Metileno clorado	0.3 mg/L-184 mg/L	3
Metil isobutil cetona	2-10 mg/L	2
Percloroetileno	ND-8200	5
Tetracloroetano	1-89155	3
COT	10.9-8700 mg/L	8
Tolueno	<5-100000	7
1,1,1-tricloroetano	1.6 µg/L-590 mg/L	5
Tricloroetano	3-84000	4
Tricloroetileno	3-260000	4



One of the reasons for the versatility of **Dolocrete™** is its micro-encapsulation effect. Single particles such as heavy metal ions and other wastes are individually trapped in a matrix while organic components of the waste are strongly bound to the active magnesium. This significantly reduces leaching into the environment with a minimum double layer physical and chemical barrier, which also repels moisture.

2.2. Transporte y destino de sustancias contaminantes en el medio natural.

- Posible cont. del agua subterránea= f (prop. físico-químicas, forma de uso, cond. locales).

- Prop. imp.:

- persistencia en el suelo = f (degradabilidad físico-quím. y/o biológica)

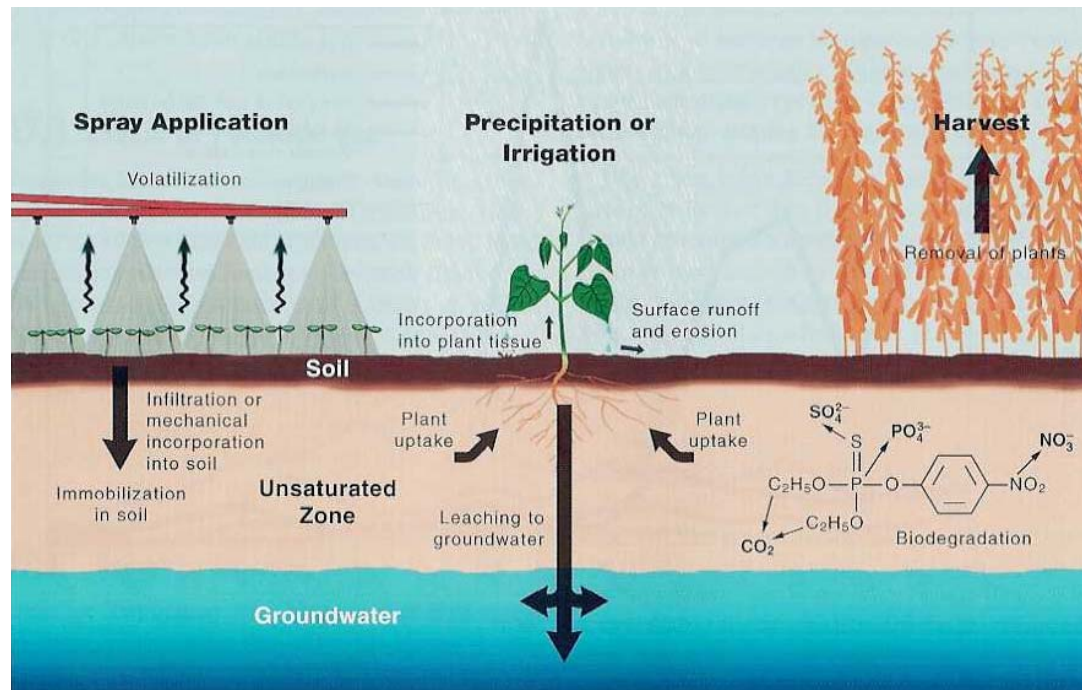
- movilidad, f():

- del suelo: densidad, humedad, contenido en C. org.,

- del clima y laboreo: irrigación y pluviosidad,

- de la afinidad del pesticida x mat. org. o sup. minerales del suelo.

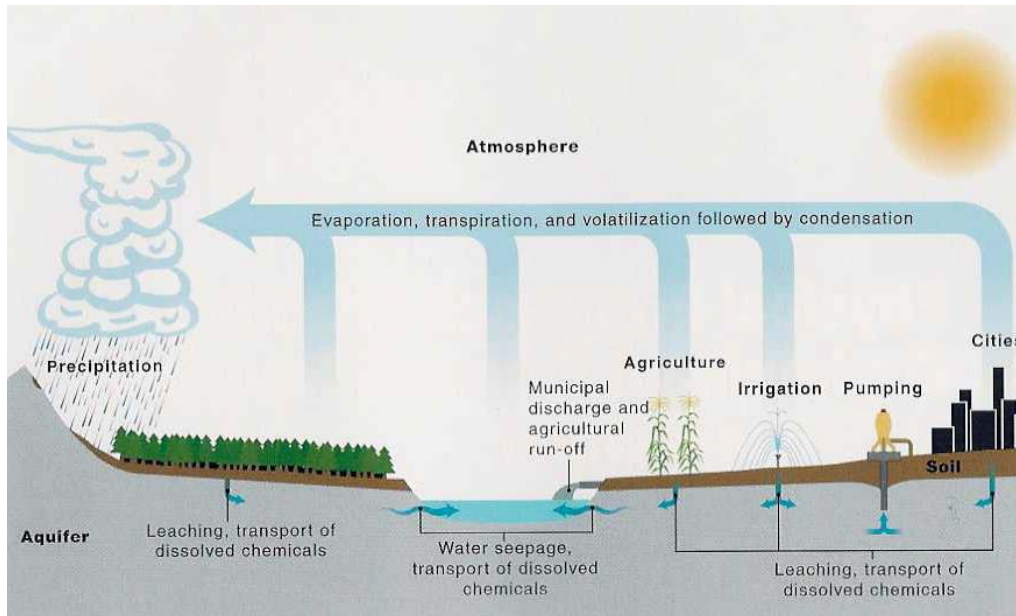
- **Procesos después de la emisión:** volatilización, tpte. x aguas sup. o erosión, fotodegradación, lixiviación, biodegradación, incorporación a plantas...



2.2.1. Procesos físicos que determinan el comportamiento de contaminantes en el suelo.

- Conceptos básicos:

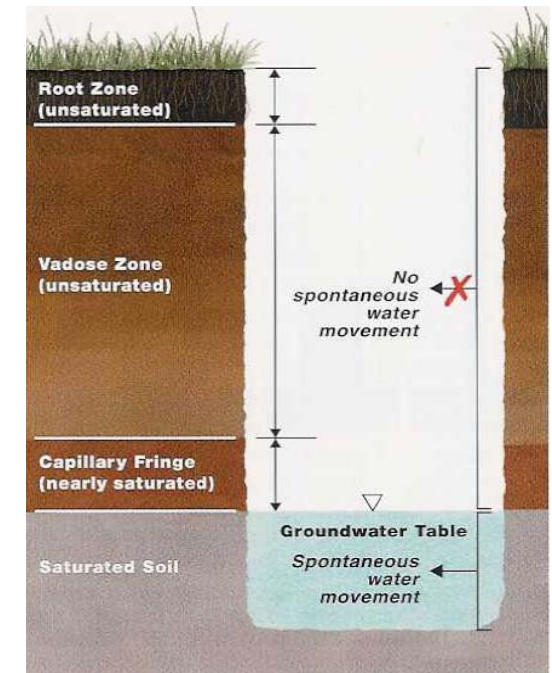
- Ciclo hidrológico = movimiento del agua entre los dist. compartimentos naturales.



- Agua del suelo.

- Prof. agua subterránea = f (precipitación/evaporación): menor en zonas lluviosas.

Imp. prof. agua subterránea: a mayor prof. menor prob. de contaminarse.



- Movimiento de contaminantes en el suelo y agua subsuperficial.

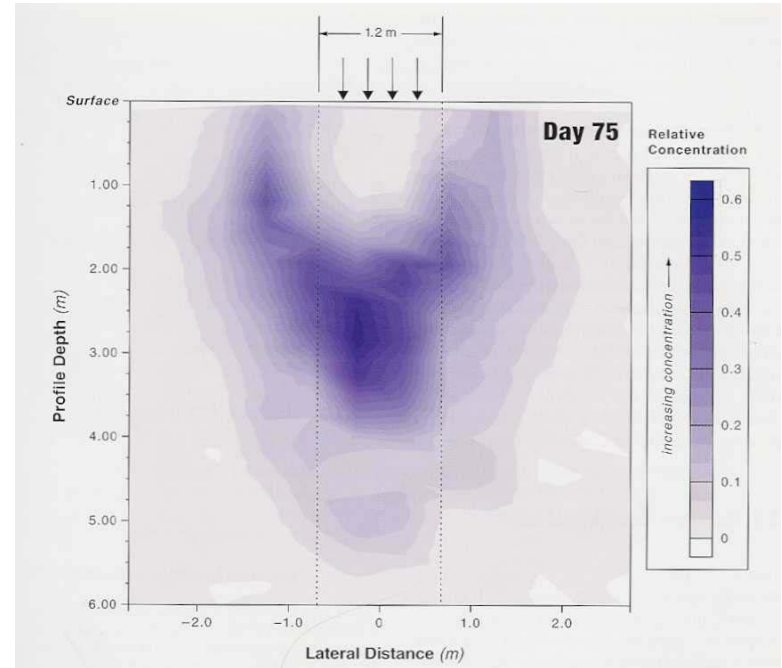
- Movimiento vertical hacia abajo:

- rápido para sust. solubles,
- lento para sust. no solubles.

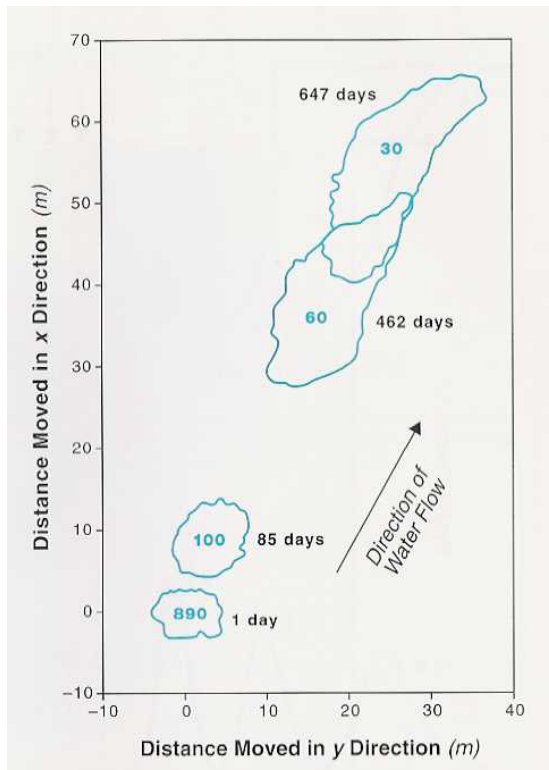
Otros factores: lluvia, tipo de suelo, clima, vegetación...

Tipos de movimientos:

- Tpte. de masa o convectivo: mov. pasivo de los cont. disueltos en el agua.
- Tpte. difusivo: mov. lento entre el agua de los poros del suelo (poco imp. en geral.).

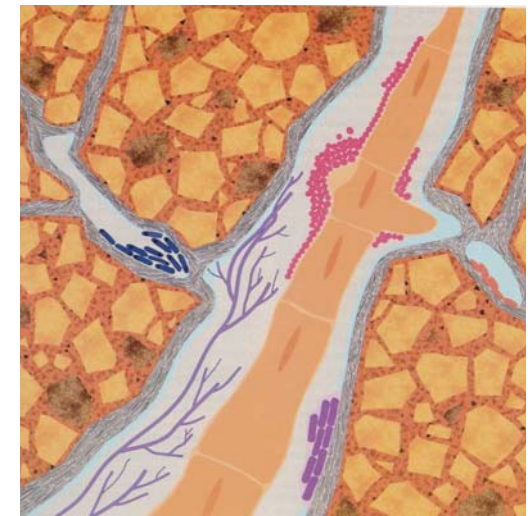


Experimento de difusión de tritio (^3H):



(\Leftarrow) Experimento de advección en agua subterránea

PERO en suelos estructurados existen *flujos preferenciales* del agua (raíces, poros, huecos, agujeros...): mayor velocidad y prof. del agua y sus posibles contaminantes. (\Rightarrow)



2.2.2. Procesos químicos que determinan el comportamiento de contaminantes en suelos y aguas.

- Fases del suelo: sólido (partículas), líquido (agua) y gas (atm. del suelo).
- Procesos de distrib. de un cont. entre fases:
 - evaporación,
 - disolución en agua,
 - volatilización, o transferencia agua-gas,
 - sorción o transferencia agua-partículas.

2.2.2.1. Disolución de contaminantes.

- Disolución de contaminantes inorgánicos.

- Solubilidad = concentración máx. de una sust. a una T det.
- Reglas generales. aprox.:
 - alta solubilidad de sales de alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+) y alcalinotérreos (Mg^{2+} , Ca^{2+}).
 - baja solubilidad de comp. sin carga, ej: hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 ...).
- La solubilidad viene det. por el K_{ps} (en agua y comp. puros). En suelos la solubilidad suele ser menor que la K_{ps} .

- Disolución de contaminantes orgánicos.

- Reglas:
 - "Semejante disuelve a semejante": comp. + polares = + solubles.
 - Los comp. org. sólidos son menos solubles que los líquidos.
 - La solubilidad aumenta con la T.

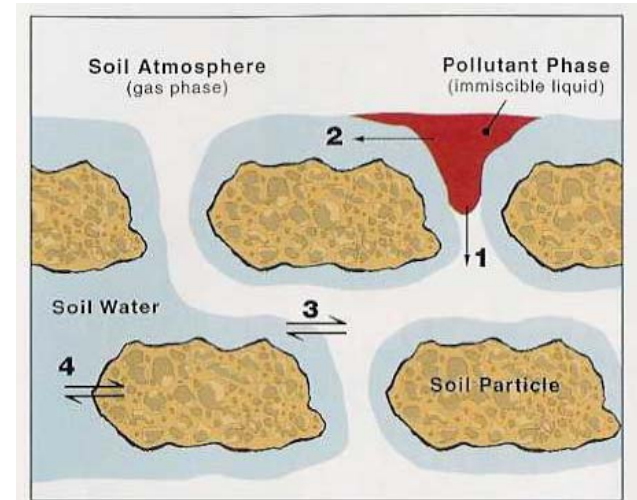


Figure 6-1 Phase transfer of pure pollutant with water and air phases: (1) evaporation, (2) solubilization, (3) volatilization, (4) sorption.

Evaporación y volatilización de contaminantes orgánicos.

- Evaporación: paso de líquido a gas. Medida: Pv. $P_v = f(T)$.
- Volatilización: transferencia entre fases agua-gas. Depende de la Pv pero tb. de la solubilidad en agua.
- Ley de Henry: $C_g = H C_w$. El valor de H para un cont. det. qué fase "prefiere" el contaminante.

Sorción o retención de contaminantes.

- Proceso muy imp.
- Implica asociación moléculas contaminante-partícula sólida del suelo.

Mecanismos de sorción de contaminantes inorgánicos.

- Ej. imp. de sorción: intercambio catiónico con arcillas.
 - dist. cationes presentan dist. afinidad sortiva
$$Al^{3+} > Ca^{2+} = Mg^{2+} > K^+ = NH_4^+ > Na^+.$$
- Equilibrios entre las dist. fases en las que intervienen los cationes.



Mecanismos de sorción de contaminantes orgánicos.

- Ppal. sorbente de cont. org. = mat. org.
- Proceso hidrofóbico: mayor afinidad x mat. org. que x agua.
- Mecanismo de comp. org. polares = mecanismos cont. inorgánicos (intercambio iónico).
- Regla gral.:
 - retención de cont. org. apolares = $f(\text{mat. org.})$,
 - retención de cont. iónicos = $f(\text{arcillas, óxidos metálicos})$.

Transporte de contaminantes sorbidos.

- Efecto de la sorción: retardar el mov. de cont. respecto al agua.
- Factor de retardo, R:
 - $R = 1 \Rightarrow$ cont. no se adsorbe, el cont. fluye a la misma velocidad del agua,
 - $R < 10 \Rightarrow$ cont. relat. móviles \Rightarrow contaminan un gran área desde el pto. de vertido,
 - $R > 1000 \Rightarrow$ mov. lento \Rightarrow área contaminada pequeña.
 - Casos especial: $R < 1 \Rightarrow$ mov. + rápido que el agua, ej: Cl^- y Br^- (exclusión aniónica y exclusión por tamaño).


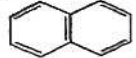
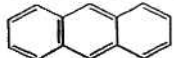
2.2.3. Transformaciones abióticas de los contaminantes en el medio natural.

- Tipos ppales. de reacciones: bióticas, fotoquímicas, de hidrólisis y redox.
- Cada reacc. prevalece según el lugar:
 - fotoquímicas en la atm.,
 - hidrólisis en la hidrosfera,
 - redox en atm e hidrosfera,
 - bióticas en el suelo.

Reacciones fotoquímicas.

- Absorción de radiación con E sufic. puede romper enlaces de forma:
 - directa: absorción x cromóforos.
 - indirecta: x formación de radicales, ej: $\cdot\text{OH}$.
- Cromóforos:
 - suelen presentar dobles enlaces, ej: anillos aromáticos, grupos carbonilo, nitro, azo ...
 - cromóforo imp.: grupo quinona ($\text{O}=\text{fenil}=\text{O}$) del mat. húmico, responsable color amarillo de aguas naturales.

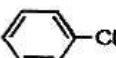
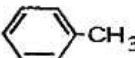
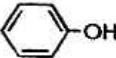
Tabla 3.2 Algunos cromóforos, que absorben luz de longitudes de onda superior a 290 nm.

Cromóforo	λ/nm	$\epsilon/\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
C=S	460	<10
C=O	295	10
-N=N-	347	15
C=C-C=O	330	20
	440	20
	311	250
	360	6000

Reacciones redox.

- Procesos + abundantes en el medio nat.
- Molécula + imp.: O_2 .
- Agentes redox:
 - Oxidantes: O_2 y radicales como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, NO_3 ...

Tabla 3.7 Valores de la constante de oxidación ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) de algunos compuestos orgánicos.

compuesto	$k(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
CH_2Cl_2	$5,8 \times 10^7$
CHCl_3	$1,1 \times 10^7$
CCl_4	$0,2 \times 10^6$
	5×10^8
	$3,0 \times 10^9$
	$6,6 \times 10^9$

Fuente: W. Haag, C.C. David, Environ. Sci. Technol., 26, 1005(1992).
R. Watts, "Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors", John Wiley & Sons, Nueva York. 1997.

Reacciones de hidrólisis.

- Interviene 1 molécula de agua que se rompe: $\text{R-X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-OH} + \text{X}^- + \text{H}^+$
- Muchas veces catalizada x ácidos o bases.
- Ej. de hidrólisis en el medio natural: Tabla →

Esteres



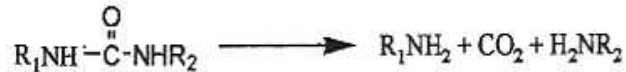
Amidas



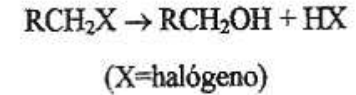
Carbamatos



Ureas



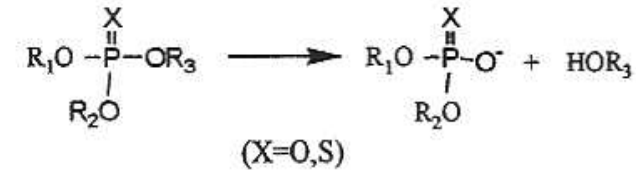
Compuestos alifáticos halogenados



Epóxidos



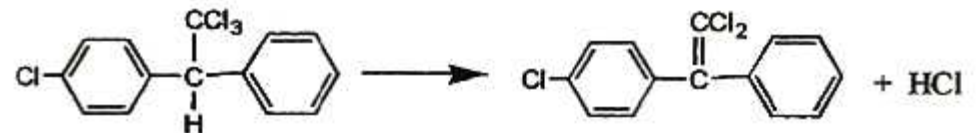
Esteres organofosforados



OTRAS REACCIONES.

DESHIDROHALOGENACIÓN de org. polihalogenados.

Ej: degradación de DDT a DDE.



2.2.4. Transformaciones bióticas de los contaminantes en el medio natural.

- Muchos contaminantes = alimento y/o E para μ org.

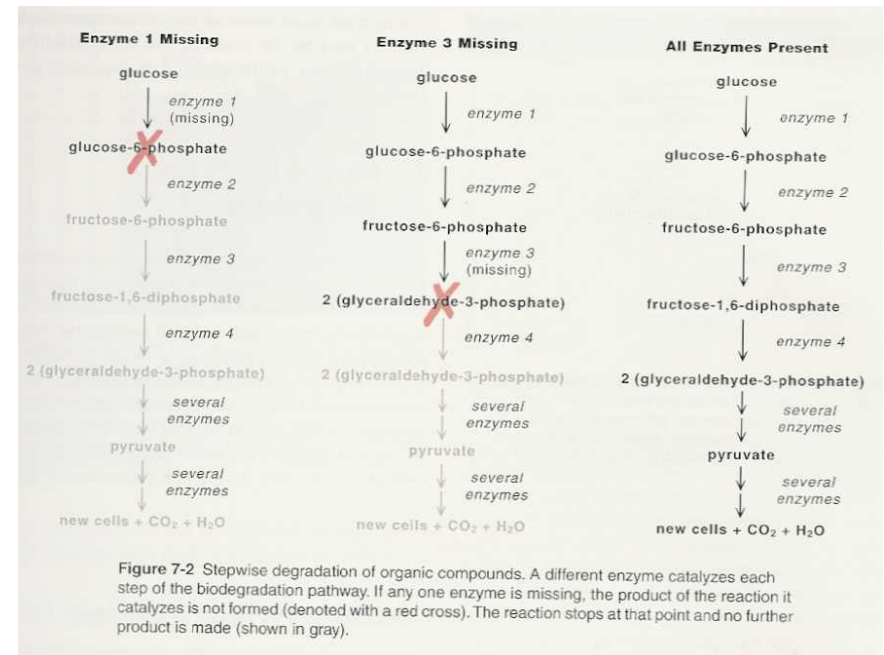
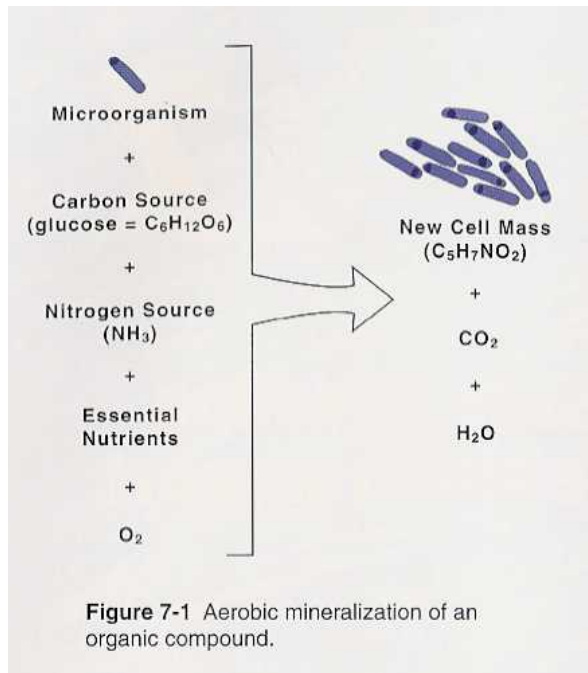
2.2.4.1. El proceso global de biodegradación.

- Biodegradación =

- rotura de comp. org. x actividad microbiana.
- conjunto de reacciones q dan lugar a la degradación completa del cont.

- Enzimas:

- catalizan cada paso del mecanismo, si falta alguna se para el proceso,
- enzimas externas: para atacar macromoléculas,
- especificidad enzimática: si no reconocen el sustrato no pueden actuar.



Excepción especificidad enzimática: cometabolismo, e.j. del TCE

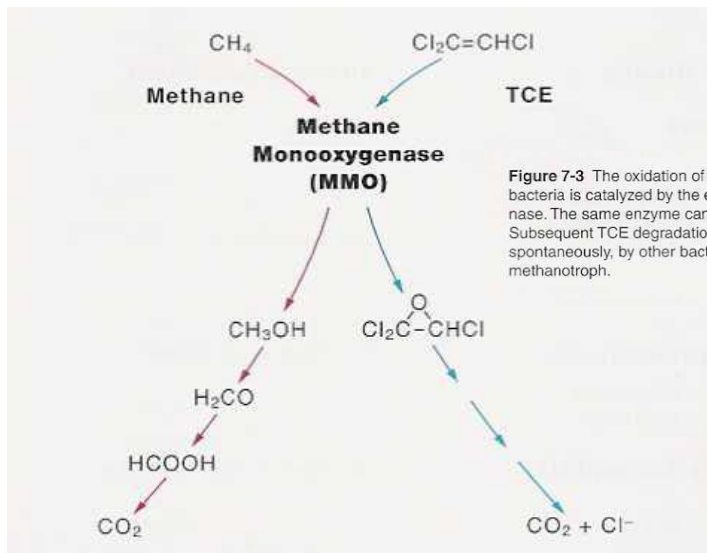


Figure 7-3 The oxidation of methane by methanotrophic bacteria is catalyzed by the enzyme methane monooxygenase. The same enzyme can act nonspecifically on TCE. Subsequent TCE degradation steps may be catalyzed spontaneously, by other bacteria, or in some cases by the methanotroph.

Reacc. de polimerización: reducen la biodegradabilidad.

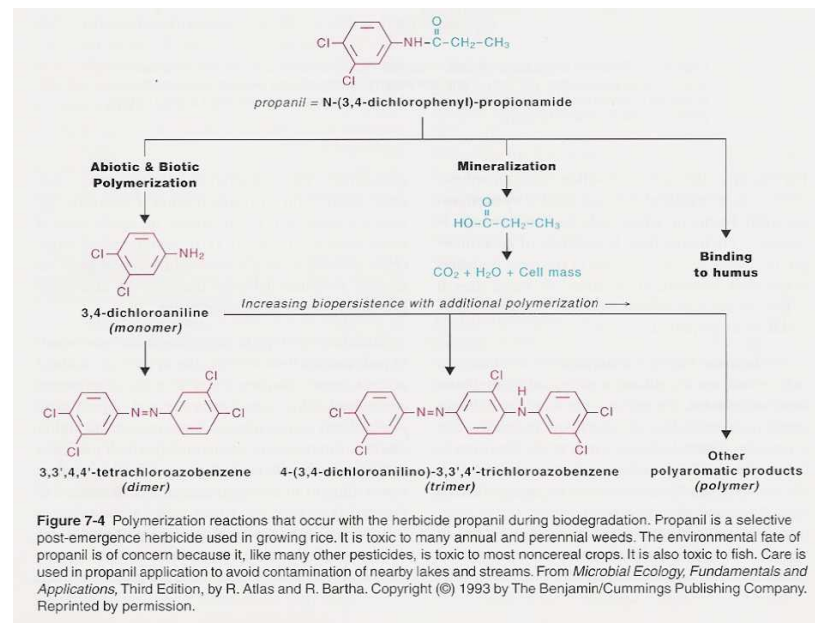


Figure 7-4 Polymerization reactions that occur with the herbicide propanil during biodegradation. Propanil is a selective post-emergence herbicide used in growing rice. It is toxic to many annual and perennial weeds. The environmental fate of propanil is of concern because it, like many other pesticides, is toxic to most noncereal crops. It is also toxic to fish. Care is used in propanil application to avoid contamination of nearby lakes and streams. From *Microbial Ecology, Fundamentals and Applications*, Third Edition, by R. Atlas and R. Bartha. Copyright (©) 1993 by The Benjamin/Cummings Publishing Company. Reprinted by permission.

2.2.4.2. Parámetros ambientales que determinan la biodegradación.

- Factores físicos, químicos y biológicos: nutrientes, pH, T, pot. redox, humedad, presencia de predadores...
- Biodegradabilidad *versus* profundidad = f ($[\text{O}_2, \text{mat. org.}]$).

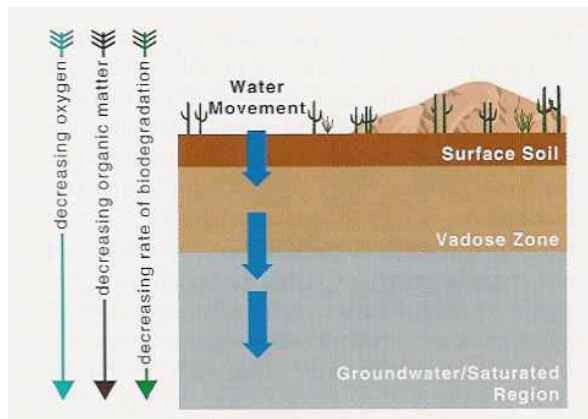


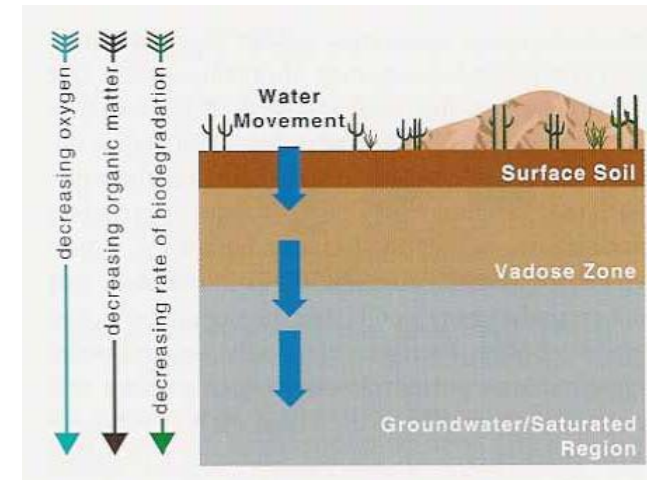
Figure 7-5 There are three major locations where contamination can occur in terrestrial ecosystems: surface soils, the vadose zone, and the saturated zone. The availability of both oxygen and organic matter varies considerably in these zones. As indicated, oxygen and organic matter both decrease with depth, resulting in a decrease in biodegradation activity with depth.

Contenido en oxígeno.

- Determina la velocidad y extensión de la biodeg.
- La biodeg. aeróbica es + rápida.
- Muchos comp. no se degradan anaeróbicamente, ej: comp. del petróleo.
- Otros comp. se degradan más rápido anaeróbicamente, ej: comp. altamente clorados x deshalogenación anaeróbica.

Poblaciones microbianas y contenido en materia orgánica.

- [μ org.] en suelos:
 - bacterias: 10^6 - 10^9 /g
 - hongos: 10^4 - 10^6 /gdisminuyen en prof. con la [mat. org.].
- Generalizaciones biodeg.-prof.:
 - Suelos superficiales: aeróbica y rápida.
 - Zona vadosa: aeróbica, intermedia posible necesidad de t de aclimatación.
 - Agua subterránea: lenta, pocos μ org., posible anaerobiosis.



Contenido en N.

- El. limitante x ser macronutriente.
- Muchos xenobióticos son ricos en C y pobres en N: añadir N al medio aumenta la biodeg. Ej: manchas de petróleo: adición de fertilizantes de N.
- Relación C:N en org.: 5:1 - 10:1 \Rightarrow la relación en el residuo a biodeg: 20:1 ó menos, pq \sim 50 % del C se pierde como CO_2 pero todo el N es incorporado.

Estructura del contaminante.

- Similitud estructural con comp.naturales
(especificidad enzimática).

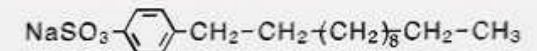
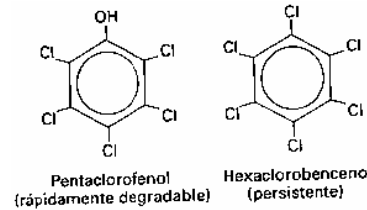
- Biodeg. para com. alifáticos:

- ↓ si ↑ la long. de la cadena,
- ↓ si ↑ la ramificaciones (conf. estéricas poco accesibles)

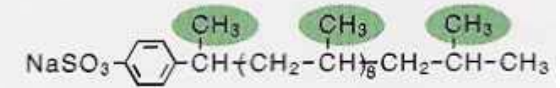
- Biodeg. de: alquenos > alcanos > aromáticos.

- PERO ↓↓ dif. estructurales ⇒ ↑↑ dif. en biodegradabilidad:

- Biodisponibilidad = f (hidrosolubilidad, sorción a partículas del suelo).



a) Linear Alkylbenzylsulfonate



b) Branched Alkylbenzylsulfonate

Figure 7-8 Linear and branched alkylbenzylsulfonates (ABS) are commonly used surfactants. As the linear variant (a) is readily biodegradable while the branched form (b) is not, and both work equally well as detergents, the linear ABS has entirely supplanted the branched ABS in environmentally conscious markets. From *Microbial Ecology, Fundamentals and Applications*, Third Edition, by R. Atlas and R. Bartha. Copyright (©) 1993 by The Benjamin/Cummings Publishing Company. Reprinted by permission.

Esquema de los procesos naturales que influyen en el destino de las sustancias tóxicas en el medio.

Proceso	Tipo de sustancia	Consecuencia
Sorción	Orgánica	Frenado
Precipitación	Inorgánica	Frenado
Intercambio iónico	Inorgánica	Frenado
Filtración	Orgánica/Inorgánica	Frenado
Oxidación-Reducción química	Orgánica/Inorgánica	Transformación-Frenado
Absorción biológica	Orgánica/Inorgánica	Frenado
Biodegradación	Orgánica	Transformación
Hidrólisis	Orgánica	Transformación
Volatilización	Orgánica	Eliminación de traspaso intermedio
Disolución	Orgánica/Inorgánica	Activación de la movilidad
Cosolvación	Orgánica	Activación de la movilidad
Ionización	Orgánica	Activación de la movilidad
Complejación	Inorgánica	Activación de la movilidad
Fase inmiscible	Orgánica	Varias divisiones

2.3. Principales problemas de contaminación atmosférica global.

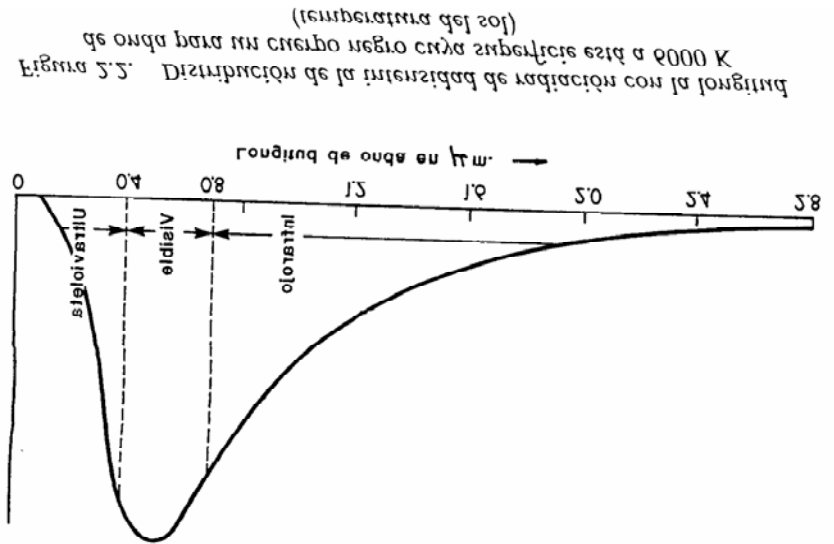
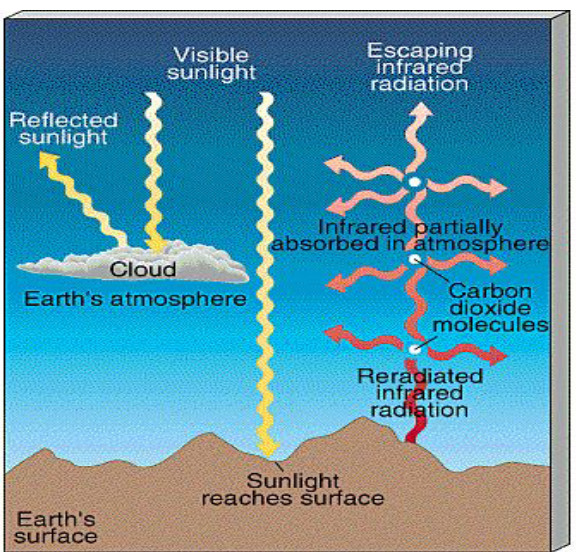
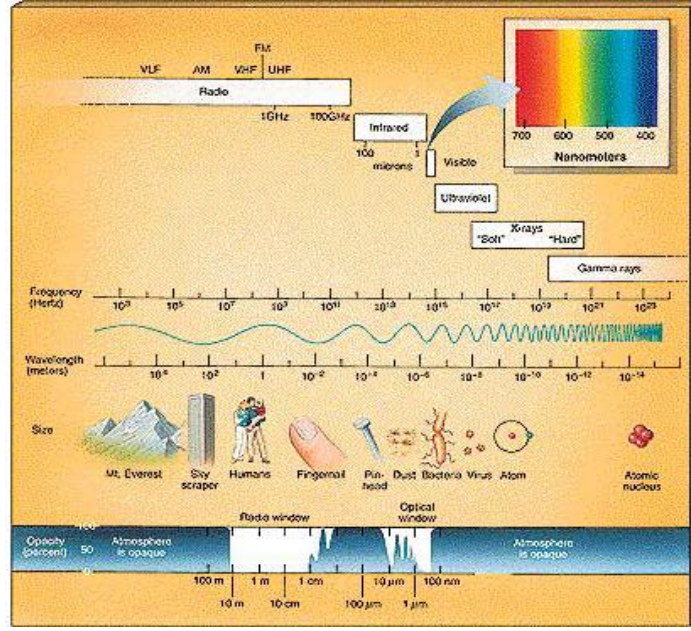
Efecto invernadero.

- Balance térmico terrestre.

- Sol = inmenso reactor nuclear, emite radiación similar a un cuerpo negro a 6000 K.
- E emitida por el sol:
 - IR ($\lambda > 700 \text{ nm}$): 48 %
 - Vis ($400 < \lambda < 700 \text{ nm}$): 43 %
 - UV y rayos X ($\lambda < 400 \text{ nm}$): 9 %.

- E solar que llega a la Tierra:

- 50 % reflejado directamente o absorbida y emitida después,
- 50 % llega directa o indirectamente a la sup. :
 - parte es reflejada (albedo)
 - parte absorbida para: mover masas de aire, ciclo hidrológico y dar E a los procesos vitales del Planeta.



- **Ley de Stefan:** $E = \sigma T^4$,

donde $\sigma = \text{cte.}$ y $T = \text{temp. sup. emisora} \Rightarrow$ **la Tierra absorbe máx. de E del sola 500 nm (visible) pero emite a 1000 nm (IR).**

Ciertos **gases** (ej: CO_2 y H_2O) son transparentes a la radiación visible pero **absorben** mucho en el **IR** \Rightarrow EFECTO INVERNADERO: balance E de la Tierra ideal para la vida (T de la Tierra = -40°C si no existiera)

- **PROBLEMA:** \uparrow excesivo de [gases invernadero]

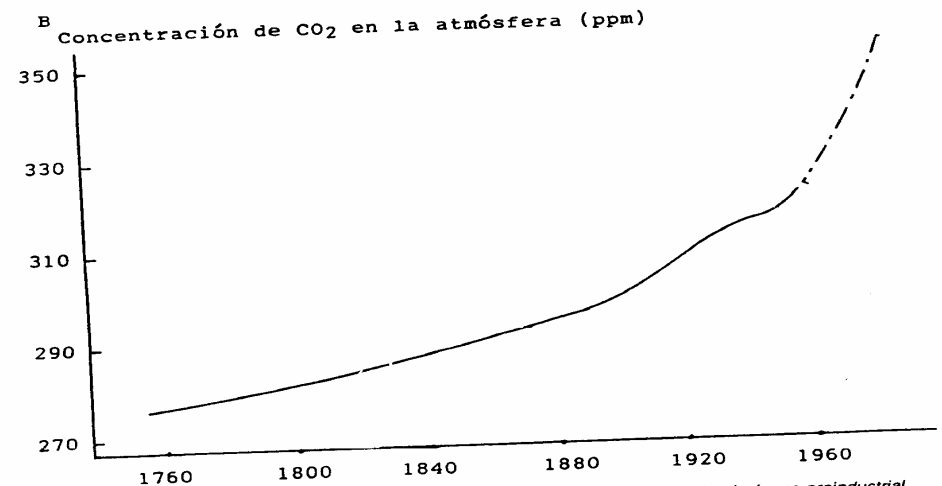
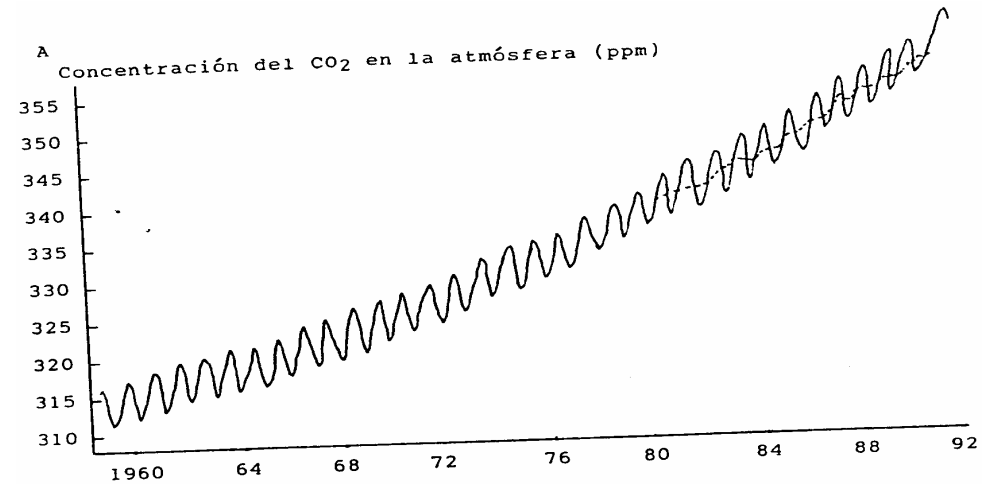
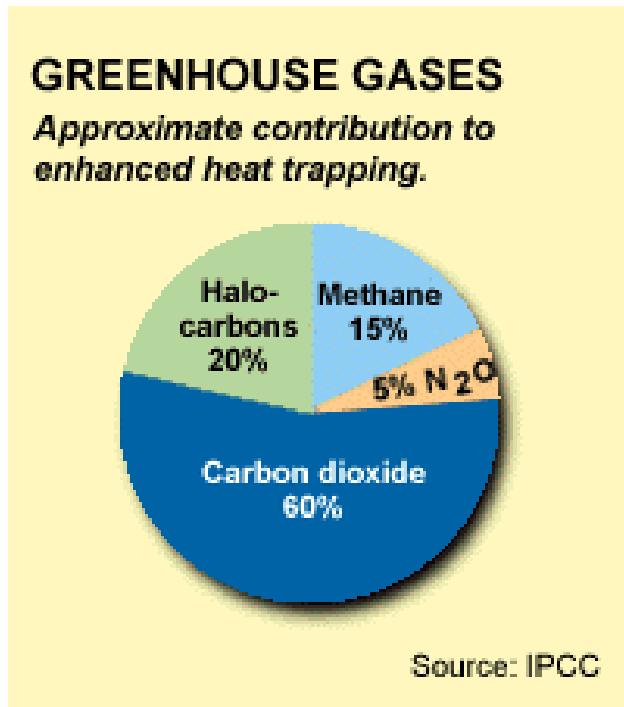


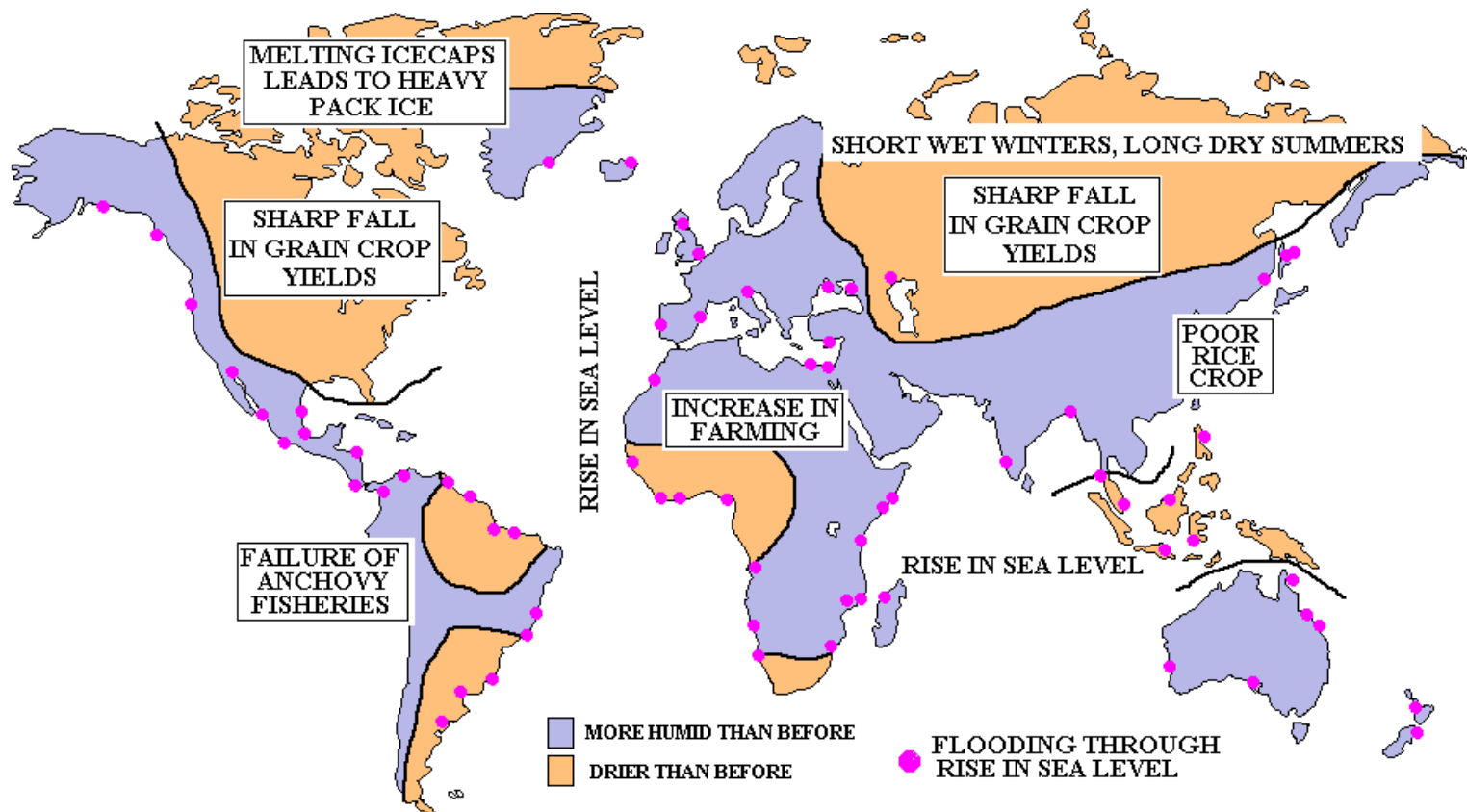
Figura 7. a) Curva de Keeling, b) Reconstrucción de la curva de Keeling desde época preindustrial

- Posibles EFECTOS:

- Cambio climático:

- Aumento de la T sup. media del Planeta.
- Reducción de los casquetes polares.
- Elevación del nivel del mar: desplazamiento de la población, pérdida de suelos...
- Radicalización del clima: lluvias torrenciales, sequías... (erosión).
- Aumento de enfermedades tropicales.
- Reducción de la biodiversidad...

WHAT MIGHT HAPPEN IF THE EARTH'S SURFACE TEMPERATURE INCREASED, ON AVERAGE BY 1°C



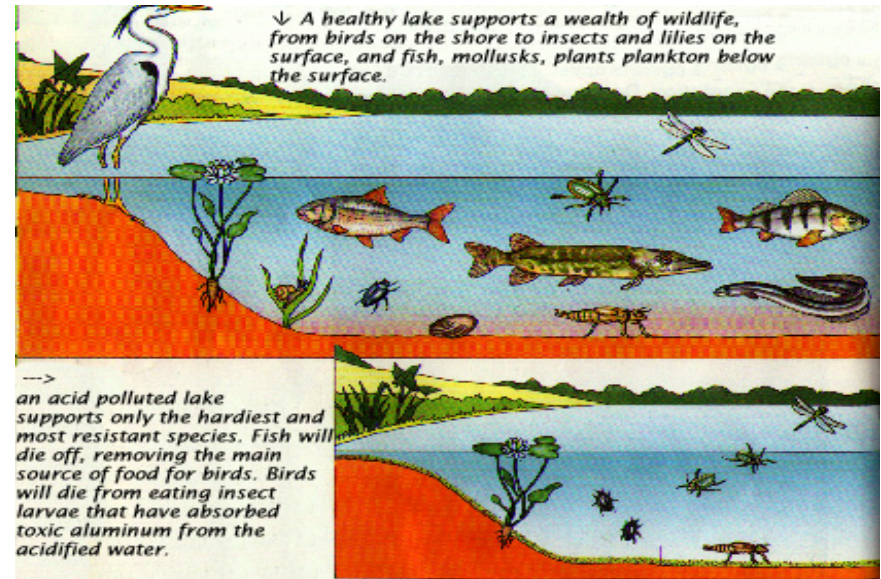
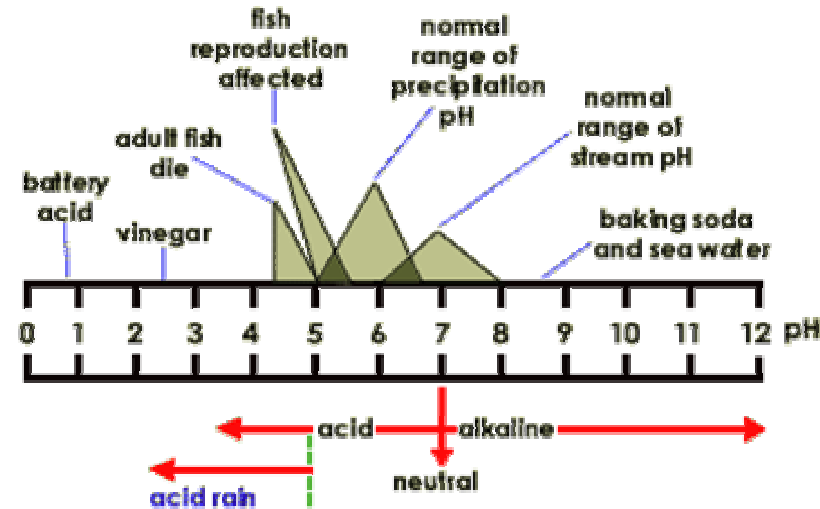
Lluvia ácida.

- Origen: cuando SO_2 y NO_x liberados a la atm. x la combustión de hc fósiles reaccionan con agua, O_2 y oxidantes para formar ác. como H_2SO_4 y HNO_3 . La luz solar: ↑ velocidad de las reacciones.

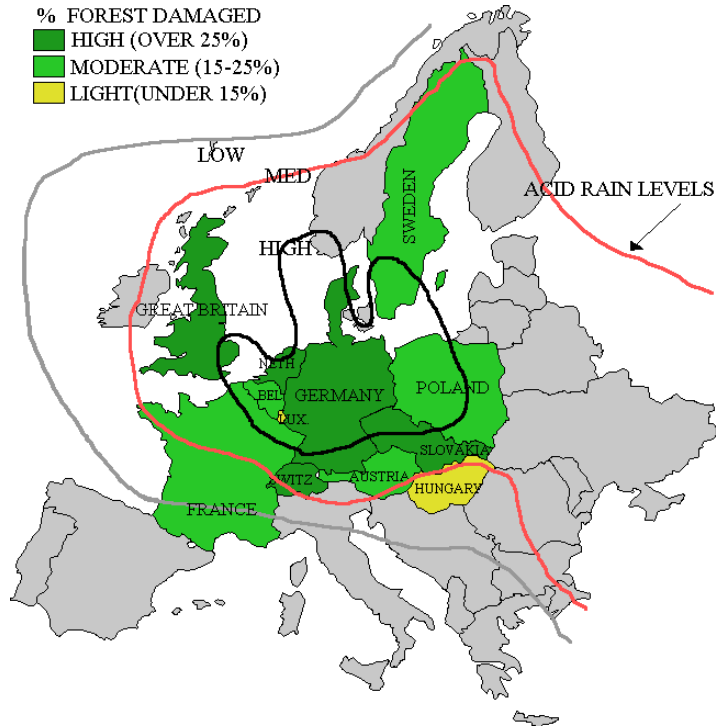
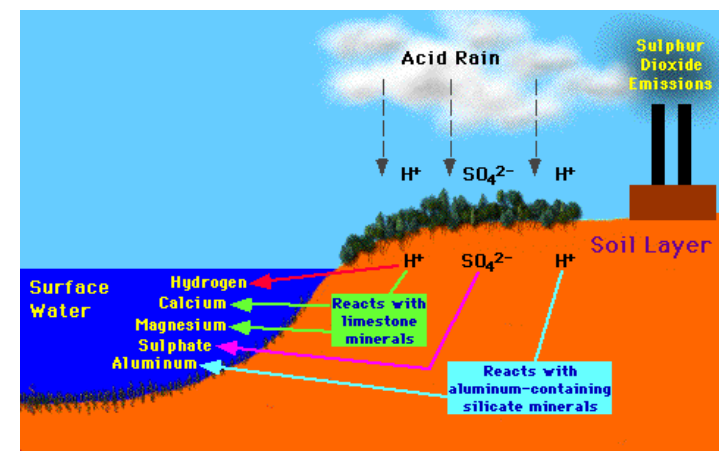
- Deposición: húmeda (lluvia. Nieve, niebla...) ó seca (partículas y gases, ~ 1/2 deposición ácida total). Tpte. a grandes distancias de los ácidos: problema transnacional.

- Efectos de la lluvia ácida.

- Acidificación de aguas de ríos, lagos (baja capacidad tamponante): ↓ nº especies, biomasa y biodiversidad.



- Posible eutrofización de aguas por NO_3^- (del HNO_3)
- Alteración de los ciclos de los metales, ej: redisolución y lixiviación de Al.
- Disolución de rocas calcáreas.
- Destrucción de bosques, incluso a grandes distancias de las fuentes de cont.
- Alteración de las prop. del suelo.



- Daños en materiales: corrosión metálica, disolución de materiales de construcción con carbonatos...
- Daños sanitarios: asma, bronquitis, problemas pulmonares, etc.

Inversiones de temperatura.

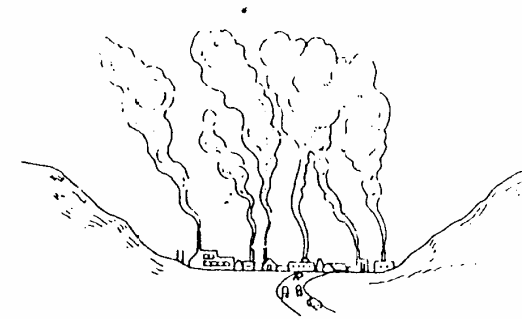
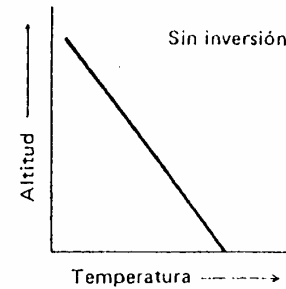
- Producen graves problemas de contaminación al impedir la dispersión de contaminantes.

- Baja movilidad del aire por:

- barreras horizontales: montañas, edificios...

- barreras verticales: condiciones meteorológicas \Rightarrow aire + caliente sobre aire + frío \Rightarrow no mezcla vertical.

- Ad. \uparrow actividad fotoquímica: la capa superior es cálida, seca y sin nubes \Rightarrow máx. radiación solar \Rightarrow gran prod. de smog.



Episodios agudos de contaminación atmosférica.

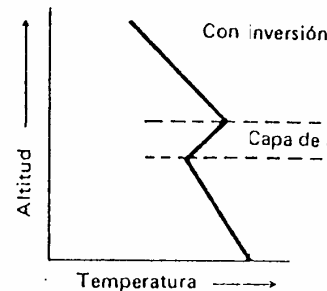
- Valle del Mosa, Bélgica, 1930.

- Valle con mucha industria (fábricas, fundiciones, hornos).

- Niebla + inversión térmica. Tres días después: molestias respiratorias y 60 muertos (10 veces la cantidad habitual en esa época del año).

- Muertos: ancianos, enfermos del corazón o pulmones.

- Autopsias: sust. o mezcla irritante en epitelio pulmonar (podrían ser SO_2 , aerosoles de SO_3 ...)



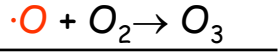
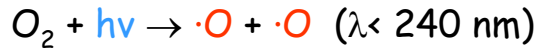
- Donora, Pensilvania, 1948: calma atm. con inversión de T + valle cerrado = 7.000 afectados, 20 muertes (10 veces lo habitual). Causa: SO_2 entre otros.

- Londres, 1952: 5-9 Dic. : niebla densa + inversión de T: molestias respiratorias, exceso de 3500-4000 muertes. Causa: partículas, SO_2 ...

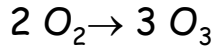
- El ozono estratosférico.

- O₃ troposférico= componente natural:

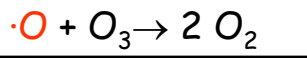
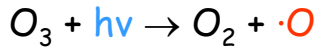
- Formación:



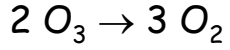
Proceso global:



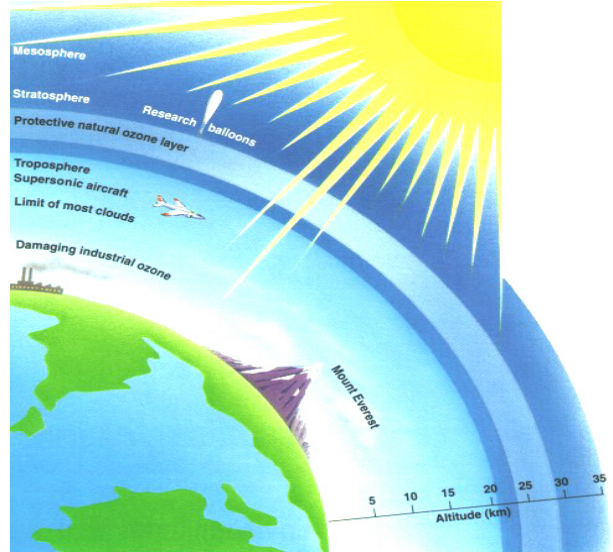
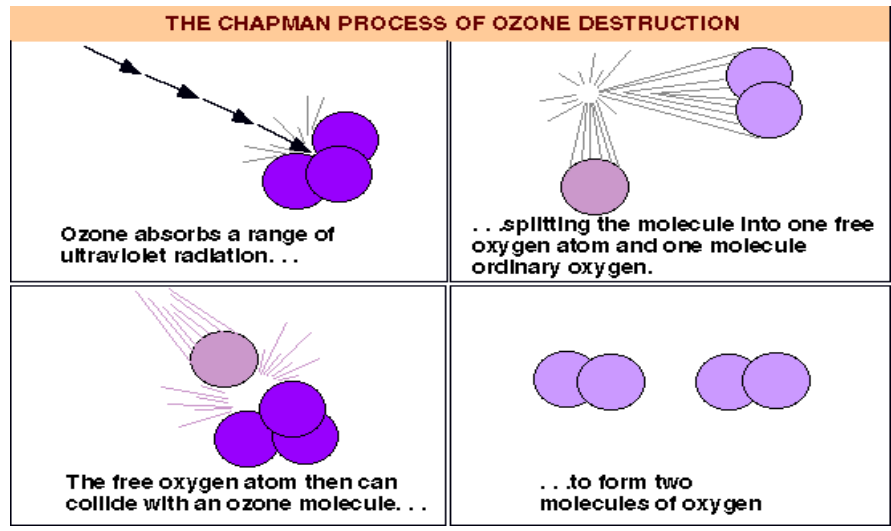
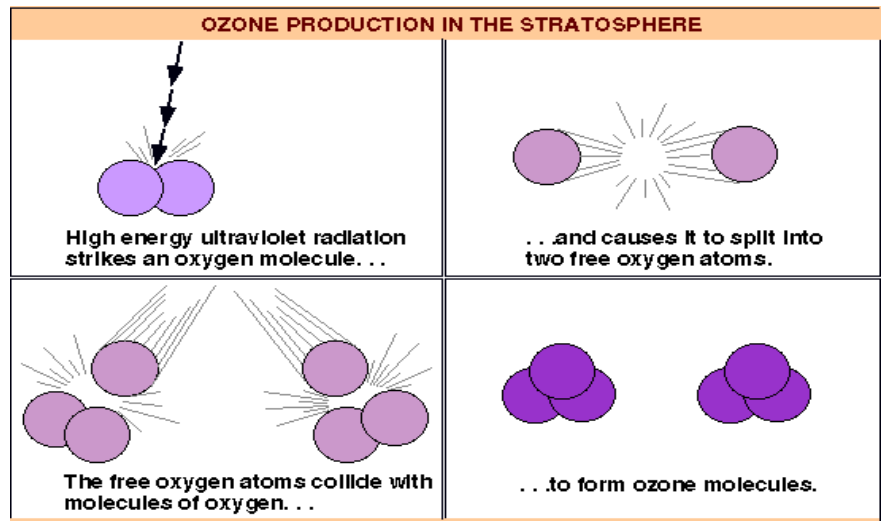
- Destrucción:



Proceso global:



(Reacciones de Chapman)



- Condiciones naturales: $V_{\text{formación}} = V_{\text{destrucción}} \Rightarrow$ EQUILIBRIO con variaciones temporales verano-invierno y cada 11 años (manchas solares).

Importancia del O₃ estratosférico: filtra (90 %) radiación UV (↑ E): rompe enlace C-H..⇒ fatal para la vida.

- Destrucción del ozono estratosférico.

- Años 70: alarma social x la destrucción de la capa de O_3 .

- Causa: comp. antropogénicos organohalogenados:

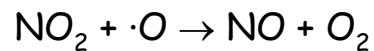
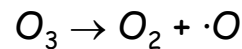
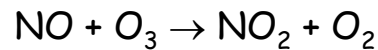
- CFCs: usados como aerosoles, sist. refrigeración aire, disolventes, empaquetado...

- Br-metilo: agricultura,

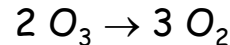
- NOx: combustiones...

- Destrucción del O_3 . Reacciones (catalíticas):

- Con NO:



Proceso global:



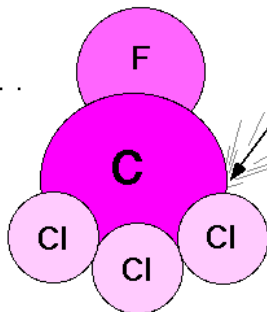
- Posibles **fuentes** de NO estratosférico:

- motores de aviones supersónicos (efecto discutido)

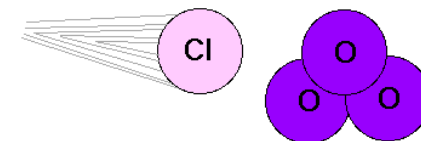
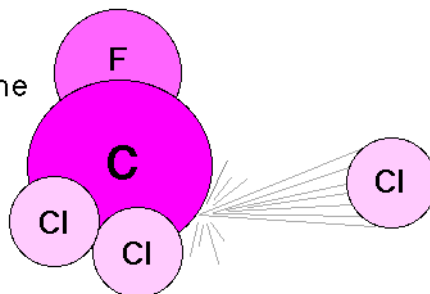
- explosiones termonucleares: $a T \uparrow \uparrow \uparrow N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$

- Con halocarbonos:

Ultraviolet radiation strikes a CFC molecule. . .

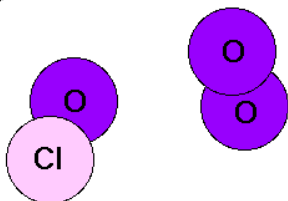


. . . and causes a chlorine atom to break away

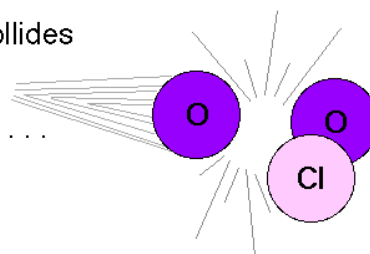


The chlorine atom collides with an ozone molecule. . .

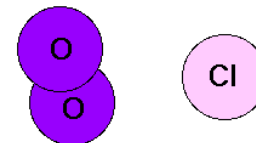
. . . and steals an oxygen atom to form chlorine monoxide and leave a molecule of ordinary oxygen.



When a free atom of oxygen collides with the chlorine monoxide . . .

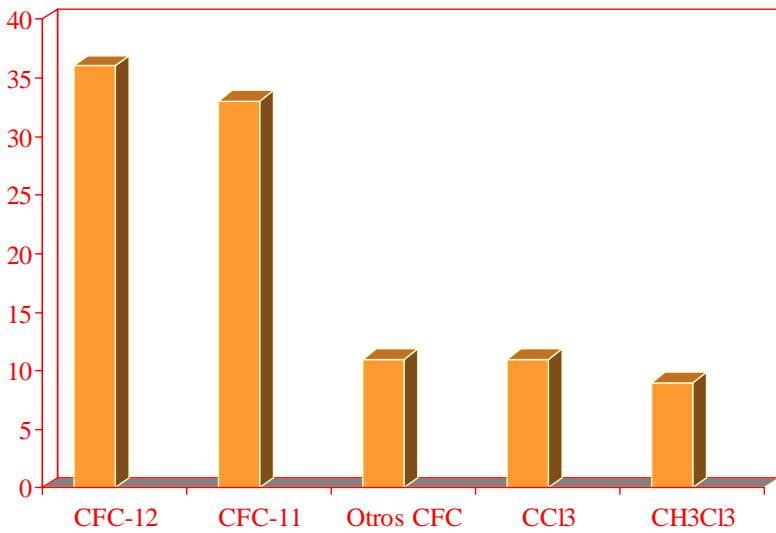


. . . the two oxygen atoms form a molecule of oxygen. The chlorine atom is thus released and free to destroy more ozone

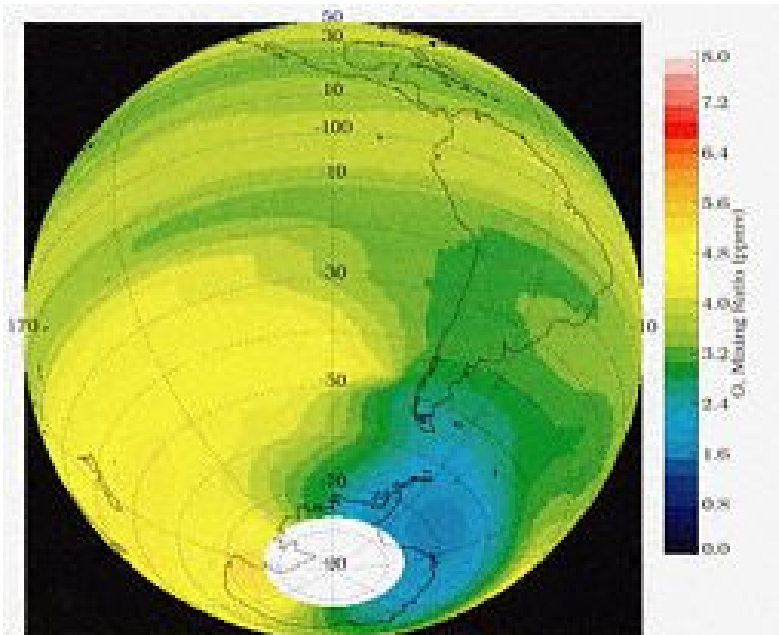


- Ppales. halometanos: $CFCl_3$ (propelente) y CF_2Cl_2 (refrigerante).

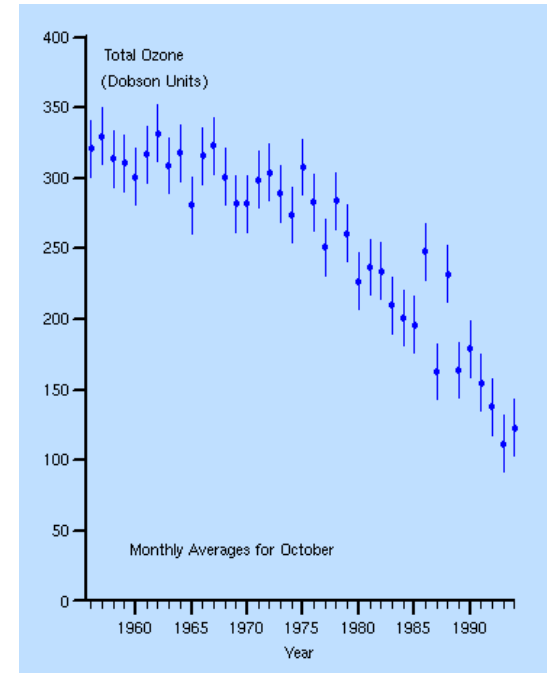
- Problema: NO y $\cdot Cl$ no se consumen en la reacción. \Rightarrow efectos a largo plazo de los CFCs.



Destrucción del ozono x organoclorados (%)



Agujero de ozono en la Antártida



Evolución anual del O₃ estratosférico