

9. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA AMBIENTAL

1. L'OZÓ

L'ozó, O₃, va ser descobert en 1839 per Christian F. Schöbein estudiant les descàrregues elèctriques sobre l'oxigen. Es tracta d'una forma al·lotròpica de l'oxigen, les molècules del qual estan formades per tres àtoms d'aquest element. És un gas oxidant i poc abundant a la natura.

1.1 L'OZÓ EN L'ATMOSFERA. EFECTE SOBRE ELS ÉSSERS HUMANS, VEGETACIÓ I MATERIALS.

L'ozó en l'atmosfera és un contaminant que afecta greument a la salut de les persones, als vegetals y alguns materials com el cautxú i els plàstics.

A concentracions superiors a 0'3 ppm, que és una situació freqüent en ciutats molt contaminades, produeix, d'entrada, una sequedat en la gola molt característica, seguida de freqüents mals de cap. A concentracions superiors a 1 ppm, es produeix un estretament dels bronquis, la qual cosa es tradueix en un augment de la resistència al pas de l'aire per les vies respiratòries.

Els efectes més importants en la vegetació són la reducció del rendiment el les collites, la disminució de la seua qualitat i l'aparició de clorosi en les plantes. Si els nivells d'ozó són elevats també apareixen lesions necròtiques en la superior de les fulles. Altres símptomes són el bronzejat i la necrosi intravenal en les monocotiledònies, i la aparició d'una certa pigmentació roja en les coníferes. L'ozó penetra a través dels estomes, provocant immediatament el seu tancament, amb el qual la fotosíntesi es veu reduïda. L'ozó pot arribar als compartiments interns de les cèl·lules de la planta, reaccionant amb els àcids grassos insaturats. A més, reacciona amb les proteïnes en les membranes cel·lulars, donant lloc a l'oxidació de la metionina i la cisteïna, que són aminoàcids importants en el cicle vital de les plantes.

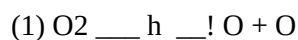
L'ozó, a concentracions compreses entre 0'01 i 0'02 ppm deteriora a polímers orgànics, i especialment al cautxú, trencant les llargues cadenes del polímer, de forma que es torna més fluid i perd resistència a la tensió. Per altra banda afavoreix la formació d'enllaços entre diferents cadenes, que és el que fa que el polímer es torne elàstic i trencadís. L'efecte més visible és la corrosió metàl·lica. La corrosió és un procés espontani consistent en la oxidació del metall, transformant-se aquest en el corresponent òxid. Aquest últim efecte produeix en tot el món pèrdues incalculables.

1.2 L'OZÓ EN L'ESTRATOSFERA. FORMACIÓ. DESCOMPOSICIÓ. CFCs.

L'ozó, des de que es va formar a partir d'oxigen, experimenta un procés continu de formació i destrucció, de forma que cada dia es formen i es destrueixen unes 300.000 tones d'ozó, la quantitat total d'ozó permaneix pràcticament constant.

El procés de formació d'ozó transcorreix així:

l'oxigen molecular es dissocia, per damunt de 80 km d'altitud per acció de radiació ultraviolada C en oxigen atòmic segons la reacció:



L'oxigen atòmic format, a altituds inferiors a 50 km en l'estratosfera, troba oxigen molecular amb el qual reacciona per a formar ozó:

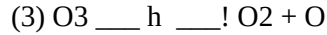


La reacció (2) transcorreix en l'estratosfera, on ja n'hi ha un poc d'oxigen molecular, principalment entre 15 i 30 km d'altitud, és exotèrmica, M és una molècula, per exemple N_2 , que absorbissin l'energia que es desprén en la reacció.

Al voltant dels 22 km d'alçada és on major concentració d'ozó hi ha.

En l'equador terrestre, degut a la major radiació solar, es genera més ozó i aquest va desplaçant-se cap als pols a través de l'estratosfera.

L'ozó es destrueix en l'estratosfera per la radiació ultraviolada B segons la reacció:



Entre les reaccions (1), (2) i (3) s'estableix un equilibri, de forma que la quantitat d'ozó que es destrueix és igual a la que es forma. Entre totes aquestes reaccions s'absorbeix la radiació ultraviolada de longitud d'ona inferior a 310 nm (ultraviolada C i B).

En l'estratosfera tenen lloc les reaccions fotoquímiques de formació i destrucció de l'ozó, en les quals fa un paper determinant l'absorció de radiació ultraviolada.

Els clorofluorcarbons (CFCs) van ser sintetitzats per primera vegada en 1928. Els CFCs són compostos orgànics formats per substitució de tots els àtoms d'hidrogen d'un hidrocarbur per àtoms de fluor o clor. Com a exemple estan els més emprats:

CCl_3F Triclorofluormetà (CFC-11)

CF_2Cl_2 Diclorodifluormetà (CFC-12)

El tetraclorur de carboni, metil cloroform i bromur de metil tenen sobre l'ozó efectes pareguts als dels CFCs.

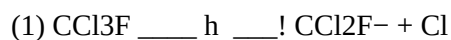
Entre les propietats més importants dels CFCs estan:

- Són compostos molt estables, inerts i la seua vida a la atmosfera varia de 50 a milers d'anys.
- Són insolubles en aigua.
- No són inflamables ni explosius.
- La seua toxicitat és molt baixa.
- Són poc conductors de l'electricitat.
- El cost de producció és reduït.

Tenen moltes aplicacions industrials, la qual cosa els fa tenir una rendibilitat elevada. A més van substituir al SO_2 i al NH_3 , que s'utilitzaven com a refrigerants.

Els CFCs poden trencar l'equilibri que hi ha entre les reaccions de síntesi i destrucció naturals produïdes en l'estratosfera, ja que, degut a la seua gran estabilitat, poden permanèixer molt de temps a l'atmosfera i les corrents d'aire poden fer-los arribar fins l'estratosfera al llarg d'uns anys. Una vegada a l'estratosfera, les

molècules de CFC poden experimentar fotòlisi per acció de la radiació ultraviolada B, segons la reacció:



El clor atòmic format reacciona amb l'ozó destruint-lo segons les següents reaccions:



Del balanç de les tres reaccions anteriors es dedueix que l'àtom de clor és qui destrueix a l'ozó, reacció (2) i després la reacció, aquest clor atòmic queda lliure de nou, reacció (3), i continuarà destruint altres molècules d'ozó. A més, un àtom de clor alliberat en la fotòlisi d'una sola molècula de CFC pot arribar a destruir desenes de milers de molècules d'ozó.

1.3 EFECTES DE LA REDUCCIÓ DE LA CAPA D'OZÓ.

El 90% de l'ozó es troba en l'estratosfera, quasi tot entre els 15 i 35 km. Aquest ozó estratosfèric constitueix el que s'anomena capa d'ozó. Aquesta capa d'ozó té dos funcions fonamentals: és responsable de l'estructura tèrmica de l'atmosfera i impedeix que la radiació ultraviolada B arribi a la superfície terrestre.

Si observem la temperatura de la atmosfera, crida la atenció el brusc descens d'aquesta que té lloc en la troposfera, en canvi, en l'estratosfera la temperatura augmenta i és més elevada a la de la zona superior de la troposfera. Així, a uns 10 km d'altura, la temperatura és d'uns -50°C mentre que a 30 km, és d'uns -20°C . La causa d'aquest augment de temperatura són les reaccions fotolítiques en les quals l'ozó absorbeix radiació ultraviolada i per tant provoca un calfament de l'atmosfera. N'hi ha un fenomen d'inversió tèrmica.

Degut a la inversió tèrmica troposfèrica els gasos contaminants triguen anys en arribar a l'estratosfera, ja que, la temperatura més elevada de la capa d'ozó respecte a capes inferiors, se ho impedeix. Este procés protegeix a la capa d'ozó de possibles efectes dels gasos contaminants, els quals, llevat que siguin molt estables, no arribaran a l'estratosfera a mesclar-se amb l'ozó.

La radiació ultraviolada C, la de més energia, és retinuda a més altura de la capa d'ozó, quan té lloc la fotòlisi de l'oxigen molecular. En l'estratosfera és retinuda la radiació ultraviolada B en el procés de destrucció fotolítica de l'ozó. La radiació ultraviolada A és la que arriba a la superfície terrestre, encara que ho fa parcialment retinuda pels núvols, CO_2 i altres gasos i partícules, no és perjudicial per a la salut ni per als ecosistemes.

En latituds on major és la insolació és on més ozó es genera (equador terrestre) i al contrari ocorre on menor és la insolació (pols terrestres) i per tant on tendeixen a formar-se els anomenats forats d'ozó, a través dels quals passa la radiació ultraviolada B, nociva ja que pot produir malalties com ara càncer de pell, lesions oculars, efectes mutàgens..., així com calfament de la superfície terrestre fent el gel dels pols, fent que augmenti el nivell de la mar.

2. ÒXIDS DE NITROGEN

2.1 ÒXIDS DE NITROGEN A L'ATMOSFERA (N_2O , NO , NO_2).

El nitrogen pot formar un gran nombre d'òxids. Encara que poden haver en l'atmosfera altres òxids de nitrogen, es consideren contaminants atmosfèrics el monòxid i el diòxid de nitrogen. Tenen un paper important com intermedis en diferents processos químics en la troposfera.

2.2 ORIGEN I FORMACIÓ DELS ÒXIDS DE NITROGEN

El 66% dels òxids de nitrogen presents a l'atmosfera són d'origen antropogènic, principalment combustió de carburants fòssils i crema de biomassa.

Per altra banda, un 16% dels òxids és emés també des de la superfície terrestre a través de l'activitat microbiana en el sòl a on, a més de l'òxid nitrós (N_2O), s'emet òxid nítric (NO).

El 18% restant, es genera directament en l'atmosfera, ja siga en descàrregues elèctriques o per introducció en la troposfera d'òxids de nitrogen provinents de l'estratosfera.

2.3 CICLE FOTOLÍTIC DEL NO_2 .

Un dels processos que transcorreix en la troposfera és la fotodescomposició o fotòlisi del NO_2 , el qual absorbeix radiació ultraviolada. A partir d'aquest procés, s'obté oxigen atòmic i NO , segons:



En realitat, l'oxigen atòmic és una font de producció d'ozó en la troposfera ja que aquest s'obté per combinació de l'oxigen atòmic generat i l'oxigen molecular.

Per altra banda, el NO fa d'intermedi en diferents processos químics, com per exemple, en la formació de radicals OH a partir de les espècies HO_2 o també en l'oxidació del CH_4 a formaldehid (HCHO).

2.4 CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA DEGUDA ALS ÒXIDS DE NITROGEN.

Els òxids de nitrogen poden donar lloc a la formació de contaminants secundaris més perillosos que ells mateixos, es tracta del smog fotoquímic. També contribueixen a la formació de pluja àcida.

El diòxid de nitrogen és un gas asfixiant, és molt més tòxic que el monòxid de nitrogen. A més, provoca un augment de les malalties respiratòries i absorbeix la llum visible, el que fa reduir la visibilitat.

Els òxids de nitrogen retarden el creixement de les plantes. No tenen efecte directe sobre els materials encara que, tant la pluja àcida com el *smog* fotoquímic que produeixen, sí que el tenen.

2.5 CONTROL DE LA CONTAMINACIÓ PER ÒXIDS DE NITROGEN.

ha diferents mètodes per eliminar els òxids de nitrogen. Un d'ells podria ser el canvi de combustibles per altres que tinguin una temperatura de combustió baixa per a que la formació d'òxids de nitrogen siga menor.

També es podria anomenar als catalitzadors, els quals, instal·lats en els tubs d'escapament dels vehicles redueixen els òxids de nitrogen a nitrogen (a banda d'altres funcions).

3. ÒXIDS DE SOFRE

3.1 FONTS D'ÒXIDS DE SOFRE A L'ATMOSFERA.

Els combustibles fòssils emmagatzemen una proporció considerable de sofre. Així el fuel-oil emprat en les centrals termoelectriques, conté entre un 1 i un 3% de sofre, el qual, durant la seua combustió, es transformarà en òxids de sofre, en els gas-oils utilitzats en automoció la llei mana que tinguin un menor contingut de sofre. Degut a l'ús generalitzat d'aquests combustibles s'aboquen grans quantitats de contaminants a l'atmosfera.

3.2 REACCIONS QUÍMIQUES DEL SO₂ A L'ATMOSFERA.

N'hi ha diferents reaccions del SO₂ amb altres molècules de l'atmosfera, com per exemple: oxidant-se en estat gasós al reaccionar amb els radicals OH, encara que també existeixen compostos oxidants, com radicals HO₂ o CH₃O₂, els quals poden transformar el SO₂ a H₂SO₄; altre mecanisme d'oxidació del SO₂ en estat gasós és la seua reacció amb l'ozó troposfèric. Aquest mecanisme té dues parts, sent la primera la transformació de SO₂ a SO₃, el qual es combina amb vapor d'aigua per a donar l'àcid:



També pot oxidar-se en estat aquós amb H₂O₂, la qual oxida l'àcid sulfurós, que és l'espècie que es forma al dissoldre's el SO₂ en aigua, per a donar l'àcid sulfúric:



Altra possible forma d'oxidació en estat aquós és mitjançant l'acció de determinats ions metàl·lics de transició, com ara el ferro o el manganès. També cal anomenar altre mecanisme de transformació del SO₂ a àcid: en el que intervenen partícules sòlides de determinats òxids metàl·lics, els quals permaneixen en l'atmosfera en suspensió.

3.3 CICLE ATMOSFÈRIC DEL SOFRE. EFECTES CONTAMINANTS.

Els compostos de sofre en forma reduïda, una vegada emesos, s'oxiden mitjançant un mecanisme consistent en diferents etapes amb intervenció de diverses espècies oxidants existents a la troposfera, com per exemple, l'oxigen, l'ozó, el NO₂ i principalment, radicals OH. L'últim producte de l'oxidació de tots aquests compostos sulfurosos és el SO₂, el qual, junt amb el que prové de la combustió dels carburants fòssils, completa el balanç d'aquest gas en la troposfera.

Finalment, el SO₂ es transforma a àcid sulfúric a través de diferents mecanismes paral·lels, sent l'oxidació pels radicals OH la via principal d'oxidació. L'àcid sulfúric, de forma pareguda al que ocorre amb l'àcid nítric, i gràcies a la seua elevada solubilitat en l'aigua, retorna a la superfície terrestre afegit a l'aigua de pluja, contribuint a la seua acidificació.

Tant el diòxid com el triòxid de sofre són compostos tòxics. El diòxid de sofre té una olor irritant. Els òxids de sofre tenen un efecte negatiu sobre les vies respiratòries de les persones i dels animals produint broncoconstricció, tos, irritació, etc., afectant més als infants, persones d'edat avançada i persones amb malalties respiratòries. Els efectes dels òxids de sofre dependran de diferents factors:

–De la seua concentració.

–De la proporció en que es trobe el triòxid de sofre respecte al total d'òxids de sofre, ja que, el triòxid de sofre reacciona amb l'aigua produint àcid sulfúric, sent aquest últim compost molt més tòxic que els òxids de sofre. Els efectes dels òxids de sofre sobre la salut i sobre els ecosistemes no poden considerar-se de forma aïllada perquè sempre estan associats a la humitat relativa i a la presència de partícules a la atmosfera.

Els òxids de sofre provoquen grans pèrdues en els metalls degut a que provoquen la seua corrosió.

Sobre els vegetals, els sòls i els ecosistemes en general, tenen també un efecte negatiu, sobretot quan el sofre

forma part de l'àcid sulfúric i cau a terra arrossegat per la pluja, que és la pluja àcida.

3.4 CONTROL DE LA CONTAMINACIÓ PER SO₂. APLICACIÓ EN LES CENTRALS TÈRMiques.

El mètode més simple per eliminar òxids de sofre consisteix en fer passar els gasos a través de carbonat de calci i calcària en suspensió en aigua, d'aquesta forma s'aconsegueixen rendiments elevats, eliminant-se més del 90% d'òxids de sofre. El triòxid i el diòxid de sofre s'eliminen segons un procés de neutralització d'aquests òxids amb una base, carbonat de calci, obtenint algeps (sulfat de calci).

Els òxids de sofre també es podrien controlar amb la substitució de combustibles fòssils que contenen un percentatge elevat de sofre per altres més ecològics.

Una central termoelectrica pot consumir unes 1'6·10⁶ tones per any de fuel-oil. Abans de la dècada dels 90 s'utilitzava un combustible que contenia un 3% de sofre. A partir de la dècada dels 90 va començar a estar disponible combustible amb un màxim de l'1% de contingut de sofre. Encara així continuen emetent-se quantitats considerables d'òxids de sofre i nitrogen. Per això, la substitució de carbó o gas-oil per gas natural té un efecte molt positiu en quant a l'emissió de contaminants. En la combustió del fuel-oil, combustible amb un elevat contingut en carboni, es forma una gran quantitat de CO₂, el gas que més està contribuint al calfament del planeta. El gas natural no conté sofre, per tant no hi hauria emissió dels seus òxids i, a més, hauria una gran disminució de la pluja àcida. El gas natural té una temperatura de combustió inferior a la del fuel i per tant la formació d'òxids de nitrogen disminueix. El gas natural està format quasi exclusivament per metà, en la seua combustió es formarà un major percentatge d'aigua i menor de diòxid de carboni que en qualsevol altre combustible i amb la seua combustió no es formaran partícules.

4. LA PLUJA ÀCIDA

4.1 ORIGEN DE LA PLUJA ÀCIDA (A PARTIR DE SO₂ I NO₂).

Els combustibles fòssils contenen un percentatge important de sofre. Al mateix temps, degut a les elevades temperatures de combustió, es formen també òxids de nitrogen. Tant els òxids de nitrogen com els de sofre poden arribar a terra sense haver experimentat transformacions, és el que s'anomena *deposició seca*, però en la seua majoria reaccionen amb l'aigua, tant si aquesta es troba en estat de vapor com si està en estat líquid als núvols o al sòl, formant *àcids nítric i sulfúric*, segons les reaccions:



o també:



$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (entre altres reaccions amb diferents compostos com ara HO₂ o CH₃O₂, esmentades en l'apartat 3.2)

i:



Les reaccions de formació de pluja àcida es veuen afavorides per la radiació solar, les partícules i la presència d'ozó, per la qual cosa es produeixen més durant l'estiu.

Els òxids de sofre i nitrogen contribueixen, respectivament, en aproximadament el 60 i el 40% a la pluja àcida.

La pluja no contaminada és molt lleugerament àcida, té un pH de 5'65, un poc inferior a 7, degut a la presència de diòxid de carboni que forma àcid carbònic. Però la pluja àcida arriba en alguns llocs a valors mitjans anuals de pH de 4 a 4'5, i valors puntuals inferiors, el qual ocasiona seriosos problemes.

4.2 ACCIONS PER A EVITAR LA PLUJA ÀCIDA.

Els principals mètodes per a evitar la pluja àcida són els esmentats anteriorment, tal com neutralitzar els òxids de sofre amb carbonat de calci, canviar els combustibles fòssils per altres sense sofre i amb temperatura de combustió més baixa per a reduir la formació de NO₂ o l'ús de catalitzadors en automoció. Tot açò per a reduir el SO₂ i el NO₂ que, després de determinades reaccions a l'atmosfera, es transformen en àcids sulfúric i nítric.

5. CONTAMINACIÓ PER HIDROCARBURS.

5.1 COMBUSTIÓ D'HIDROCARBURS I CO₂. CONTRIBUTIÓ A LA PLUJA ÀCIDA.

Els processos de combustió industrials amb baix aport d'oxigen, així com els vehicles de gasolina produeixen gran quantitat de monòxid de carboni, que en passar a l'atmosfera s'oxida donant CO₂.

Encara que el CO és un gas molt tòxic per a les persones, el CO₂ atmosfèric fa una contribució a l'acidesa de l'aigua de pluja ja que, en dissoldre's en l'aigua hi ha una reacció àcida que genera ió bicarbonat (HCO₃⁻):



És per açò que l'aigua de pluja tinga un pH de 5'6 aproximadament sense comptar els àcids nítric i sulfúric provinents del NO₂ i el SO₂, respectivament.

5.2 EL TETRAETILPLOM I LA GASOLINA SENSE PLOM.

Els metalls pesats són molt tòxics i, més encara si s'ingereixen per via respiratòria.

El plom s'utilitza per augmentar el poder antidetonant de les gasolines, després la combustió d'aquestes, el plom és abocat a l'atmosfera en forma de compostos organometàlics de plom. Aquests compostos organometàlics de plom, com el tetraetilplom o el metil plom són molt més tòxics que el plom inorgànic. S'estima que entre 30 i el 40% del plom inhalat s'introdueix en el flux sanguini, és incorporat en aquest, es reparteix per tot l'organisme, acumulant-se preferentment en els ossos on pot permanèixer uns quants anys. Un excés de plom en la sang produeix anèmia, ja que aquest metall interfereix en la síntesi del grup hemo, que és el component principal de la hemoglobina, a més de que afecta al teixit nerviós i hematopoyètic.

La gasolina sense plom està substituïnt a la que té plom ja que contamina molt menys, i per això es busquen nous sistemes mecànics per suplir la disminució del poder antidetonant.

BIBLIOGRAFÍA

_Métodos de la industria química en diagramas coloreados. Parte I, Inorgánica.

Dipl. Ing. Fritz Degede. Doctor Ludwig Mayer. Versión española por el profesor doctor Rafael Usón. Ed. Reverté, 1967–1975

_La atmósfera: Contaminación atmosférica.

Autor y director Enrique Palmero da Cruz.. Ciencias de la tierra y medioambientales.

_Química atmosférica. Origen y efectos de la contaminación.

Xavier Doménech. Ediciones Miraguano, Madrid 1991

_Química COU.

J. Morcillo Rubio y otros. Ed. Anaya, Barcelona 1995.