

ÍNDICE

<i>Prólogo</i>	11
----------------------	----

I

ELEMENTOS MAYORITARIOS EN LA TIERRA Y SUS RELACIONES CON LA VIDA Y EL ENTORNO

<i>Tema 1. Oxígeno</i>	15
1.1. Introducción	17
1.2. Oxígeno en la atmósfera	20
1.3. Fotosíntesis	24
1.4. Ozono estratosférico. Efecto protector frente a la radiación ultravioleta	26
1.5. Destrucción de la capa de ozono	29
1.6. Óxidos de nitrógeno. Reacciones con radicales libres	31
1.7. Contaminación del aire. Ozono urbano	38
1.8. Bibliografía	40
1.9. Ejercicios	40
<i>Tema 2. Hidrógeno</i>	43
2.1. Introducción	45
2.2. Isótopos del hidrógeno	49
2.3. Introducción a su uso como vector energético. Aplicación en las pilas de combustible	51
2.4. El agua en la naturaleza	54
2.5. Usos del agua. Lluvia ácida	58
2.6. Contaminación y tratamientos del agua	61
2.7. Bibliografía	63
2.8. Ejercicios	64
<i>Tema 3. Carbono</i>	67
3.1. Introducción	69

3.2. Ciclo del carbono	71
3.3. Acumulación geoquímica de la energía solar	73
3.4. Óxidos de carbono. Efecto invernadero	75
3.5. Bibliografía	80
3.6. Ejercicios	80
Tema 4. NITRÓGENO, AZUFRE Y FÓSFORO	83
4.1. Ciclos del nitrógeno, del azufre y del fósforo	85
4.1.1. Nitrógeno	85
4.1.2. Azufre	89
4.1.3. Fósforo	93
4.2. Abonos nitrogenados. Contaminación de aguas y eutrofización ..	95
4.3. Contaminación por dióxido de azufre	97
4.4. Bibliografía	100
4.5. Ejercicios	100

II

ELEMENTOS Y COMPUESTOS EN LA CORTEZA TERRESTRE

Tema 5. SILICIO Y SILICATOS	105
5.1. Tipos y estructuras de los silicatos	107
5.2. Transformaciones químicas en los silicatos naturales	114
5.3. Contaminación del suelo	116
5.4. Contaminación por partículas en suspensión	122
5.5. Bibliografía	123
5.6. Ejercicios	123
Tema 6. ELEMENTOS METÁLICOS: HIERRO Y ALUMINIO	127
6.1. Introducción	129
6.2. El hierro y el aluminio en la naturaleza	129
6.3. Industrias del hierro y del aluminio	132
6.4. Corrosión	133
6.5. Bibliografía	134
6.6. Ejercicios	134
Tema 7. ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS: SODIO, POTASIO, MAGNESIO Y CALCIO	137
7.1. Introducción	139

7.2. Formación de rocas calcáreas	140
7.3. Arcillas minerales	141
7.4. Abonos potásicos. El potasio radioactivo	144
7.5. Bibliografía	147
7.6. Ejercicios	147

III

ELEMENTOS Y COMPUESTOS MINORITARIOS. PROBLEMAS AMBIENTALES RELACIONADOS CON ELLOS

<i>Tema 8. PLOMO, MERCURIO, ARSÉNICO, CINCO Y CADMIO</i>	153
8.1. Metales tóxicos. Propiedades generales	155
8.2. Dispersión de oligoelementos por las actividades humanas	157
8.2.1. Plomo	157
8.2.2. Cinc y Cadmio	159
8.2.3. Mercurio	161
8.2.4. Arsénico	164
8.3. Bibliografía	166
8.4. Ejercicios	167
<i>Tema 9. ELEMENTOS RADIOACTIVOS NATURALES Y ARTIFICIALES</i>	169
9.1. Núcleos, isótopos y radioactividad. Secuencia de desintegración ..	170
9.2. Exposición a la radiación	177
9.3. Fisión nuclear como fuente de energía	180
9.4. El radón en los edificios y sus efectos biológicos	182
9.5. Fusión nuclear como fuente de energía del futuro	184
9.6. Bibliografía	186
9.7. Ejercicios	186
<i>Tema 10. COMPUESTOS ORGÁNICOS PELIGROSOS</i>	188
10.1. Introducción	191
10.2. Adsorbentes y catalizadores heterogéneos	195
10.3. Fotocatálisis aplicada a procesos de descontaminación	200
10.4. Bibliografía	201

Tema 1

Oxígeno

OBJETIVOS DIDÁCTICOS ESPECÍFICOS

- Conceptos básicos sobre el oxígeno en la atmósfera y su papel en la fotosíntesis.
- El ozono estratosférico y su efecto protector frente a la radiación ultravioleta. Aspectos generales sobre la destrucción de la capa de ozono.
- Química de los óxidos de nitrógeno. Reacciones que tienen lugar con radicales libres.
- Conocer los aspectos generales de la contaminación del aire. Formación del ozono urbano.

1.1. INTRODUCCIÓN

Podemos argumentar varios hechos de gran relevancia en cuanto a la existencia del elemento químico oxígeno, y de sus compuestos, en el planeta Tierra. El primero es la presencia de dióxígeno en la atmósfera terrestre, que podemos considerarlo como bastante especial, dado que esto no se da en otros planetas del sistema solar. Además, el oxígeno forma parte de la materia orgánica, de sus nutrientes, y en general, de los ciclos naturales que mantienen la vida. Pero no hay que olvidar su presencia en el agua, dado que fue dentro del agua donde se originó la vida, y desde donde se fue produciendo el oxígeno atmosférico que hoy permite la vida aeróbica. De hecho el oxígeno molecular en la Tierra se originó a partir de la fotosíntesis de las primitivas cianobacterias. También hay que recordar que el oxígeno está presente en la mayoría de los minerales que forman la corteza terrestre, y que en este sentido será contemplado en otros temas de este texto.

Por tanto, en este primer tema vamos a estudiar el oxígeno y sus compuestos principales en la atmósfera (casi siempre en estado gaseoso) desde el punto de vista de sus actividades como contaminantes. Vamos a recordar primeramente una definición muy general de lo que es un *contaminante químico*, en el sentido de que se trata de *sustancias ajenas al medio, que se producen, o simplemente varían en su concentración natural, como consecuencia de las actividades humanas, y que por su naturaleza química ejercen un efecto adverso, directo o indirecto, sobre los seres vivos que viven o dependen de dicho medio*. A nadie se le ocurriría pensar que el oxígeno del aire es un contaminante o es peligroso para los seres vivos, sin embargo, cuando está muy concentrado daña las células vivas, por ejemplo en los aparatos respiratorios.

Antes de comenzar a estudiar las propiedades químicas del oxígeno y de sus compuestos principales en la atmósfera, debemos recordar las abundancias relativas de los elementos mayoritarios en el universo, en la tierra

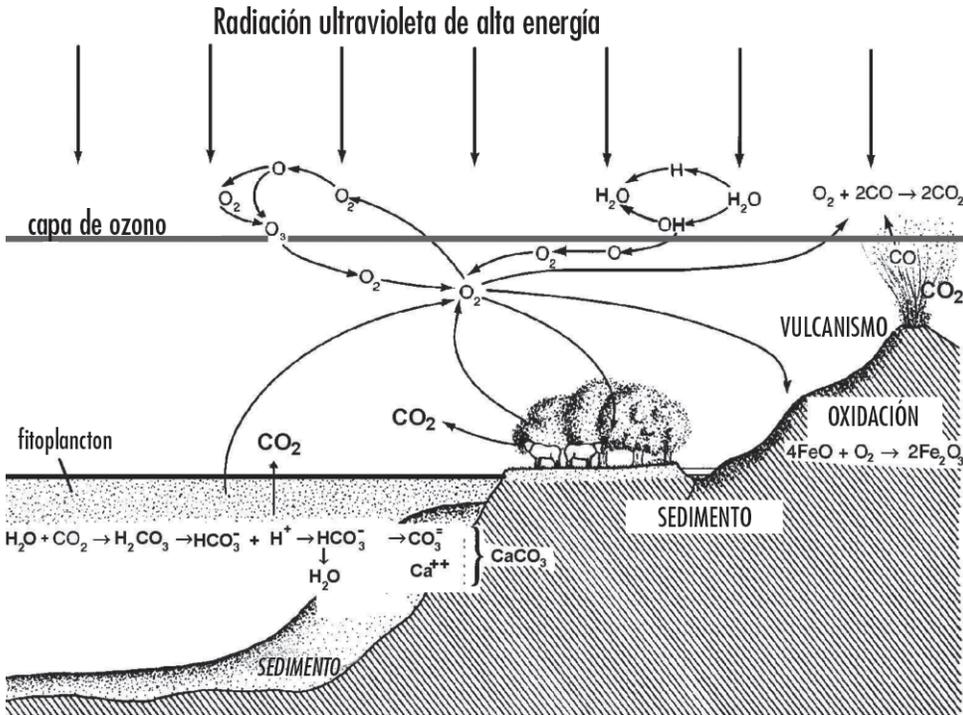
y en los distintos medios naturales (Tabla 1.1). Claramente se puede ver que mientras que el Universo está constituido por elementos ligeros, hidrógeno o helio (que son los que forman las estrellas), en la Tierra el oxígeno es mayoritario en prácticamente todos los medios. En el caso particular de la atmósfera, el nitrógeno, que normalmente se encuentra como gas inerte dinitrógeno, supera al oxígeno, y es por ello por lo que en este tema vamos a tratar también los óxidos de nitrógeno.

Tabla 1.1. Elementos mayoritarios y sus tantos por ciento en peso entre paréntesis

En el Universo	En la Tierra	Corteza Terrestre	Océanos	Atmósfera	Biosfera
H (77)	Fe (35)	O (47)	O (86)	N (76)	O (53)
He (21)	O (29)	Si (29)	H (11)	O (23)	C (39)
O (0,8)	Si (14)	Al (8,2)	Cl (1,9)	Ar (1,3)	H (6,6)
C (0,3)	Mg (14)	Fe (5,0)	Na (1.1)		N (0,5)
	S (2,9)	Ca (3,6)			Ca (0,4)
	Ni (2,4)	Na (2,8)			
	Ca (2,1)	K (2,6)			
	Al (1,8)	Mg (2,1)			

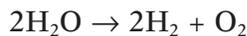
Vemos en la Tabla 1.1 como el oxígeno está presente en altas concentraciones en todos los medios del planeta tierra, y que es importante tanto para los seres vivos (biosfera) como en los materiales inanimados (por ejemplo en los materiales inorgánicos que constituyen la corteza terrestre). En contraste con estos últimos, donde el oxígeno está en forma de aniones (silicatos, carbonatos, óxidos, etc.; tal y como estudiaremos en el Tema 5), en la atmósfera está en forma de moléculas diatómicas (O_2) que se caracterizan por su gran reactividad química. De hecho, el oxígeno en fase gas reacciona con todos los elementos mayoritarios, siendo las moléculas de dinitrógeno (N_2) las únicas que requieren mucho gasto de energía (disociación de un triple enlace) antes de oxidarse. Sin embargo, una vez formados

los óxidos de nitrógeno (N_2O , NO ó NO_2), estos se descomponen lentamente para dar O_2 y N_2 , por lo que permanecen en la atmósfera. En el Esquema 1.1 se presentan algunos aspectos del ciclo del oxígeno.



Esquema 1.1. Algunas especies químicas existentes en el ciclo natural del oxígeno.

La reactividad química del oxígeno es tan alta que participa en los ciclos geoquímicos de muchos elementos, como el carbono, el hidrógeno, el azufre, el hierro, etc. Por otra parte, vemos en el Esquema 1.1 que el dióxígeno se origina mayoritariamente en los procesos de fotosíntesis, aunque también se puede producir por la acción de la radiación ultravioleta sobre moléculas de agua en las capas altas de la atmósfera, lo que llamamos como fotodisociación. En estas reacciones (ecuación 1.1) el hidrógeno que se produce normalmente escapa de la atmósfera al espacio.



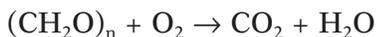
[Ecuación 1.1]

La radiación ultravioleta participa también en la formación de la molécula triatómica del ozono (O_3), que se produce en la estratosfera mediante la reacción descrita en la ecuación 1.2, que se denomina de fotólisis. La importancia de este ozono generado está en que absorbe gran parte de la radiación ultravioleta proveniente del sol, que sería muy perniciososa si llegase a la superficie terrestre.



[Ecuación 1.2]

También vemos en el Esquema 1.1 que el consumo de oxígeno en los procesos de respiración de los seres vivos (que podemos considerar como reacción inversa de la de fotosíntesis, ecuación 1.3) origina emisiones de CO_2 .



[Ecuación 1.3]

En un ciclo más completo del oxígeno en la atmósfera deberemos tener en cuenta, además del CO_2 , el dióxido de azufre (SO_2) y los antes citados óxidos de nitrógeno. Estos son gases en las condiciones ambientales de temperatura y presión. En particular el SO_2 , que se puede producir tanto por oxidación del sulfuro de hidrógeno (H_2S) emitido en los volcanes, como directamente al realizar la combustión de compuestos fósiles (petróleo, carbón mineral) para producir energía, es el responsable en parte de los fenómenos llamados de lluvia ácida.

1.2. OXÍGENO EN LA ATMÓSFERA

La existencia de una gran cantidad de oxígeno en la atmósfera significa que la mayor parte de las reacciones que tienen lugar en la superficie del planeta ocurren en condiciones oxidantes. De hecho en las definiciones iniciales de oxidación se contemplaba que una sustancia (reductor) era oxidada cuando aumentaba su contenido en oxígeno. En el concepto más actual la oxidación-reducción se considera una reacción de transferencia de electrones, que en el caso del dióxígeno supone pasar a estar como aniones O^{2-} .

Por tanto, los átomos de oxígeno que han ganado los electrones son reducidos, mientras que los átomos que han cedido sus electrones son oxidados.

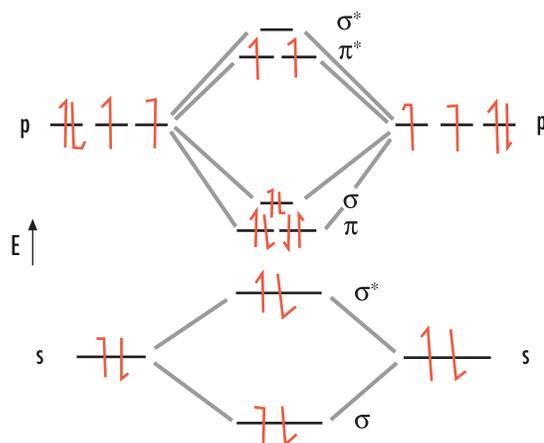
El oxígeno atómico está en realidad constituido por tres isótopos de distinta masa molecular, que son ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O , con abundancias relativas del 99,76, 0,04 y 0,20 respectivamente. La configuración electrónica del átomo de oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$. Para conseguir obtener átomos de oxígeno a partir de las moléculas se requiere disociarlas, lo que supone suministrar una energía de 496 kJ/mol (ecuación 1.4), que corresponde con la energía de enlace. Por ejemplo, para conseguir la disociación térmica del 50% de las moléculas, en un volumen dado, se requieren temperaturas del orden de los 4.000 K.



[Ecuación 1.4]

Las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de oxígeno son débiles, lo que se manifiesta por puntos de fusión y ebullición bajos; concretamente estos son 55 K y 90 K, respectivamente. El oxígeno es un gas en condiciones normales de presión y temperatura, es incoloro, inodoro e insípido. En estado líquido es de color azul con una densidad ligeramente superior a la del agua. Su solubilidad en agua es baja, por ejemplo a 298 K es de 0,004 g de O_2 por cada 100 g de agua.

El dióxígeno es paramagnético. El momento magnético es el correspondiente a dos electrones desapareados, lo que se ajusta con su diagrama de orbitales moleculares (Esquema 1.2). En el estado fundamental los dos electrones en los orbitales Π^* (antienlazantes) tienen espines paralelos. Teniendo en cuenta la existencia de tres orbitales llenos enlazantes (uno σ y dos Π) y solo dos electrones antienlazantes, el resultado neto es un doble enlace entre los dos átomos de oxígeno ($\text{O}=\text{O}$). La presencia de electrones desapareados en los orbitales Π^* puede dar lugar a la interacción entre moléculas, que es más fuerte y orientada que la típica de fuerzas de van der Waals. Así se explica la existencia del dímero O_4 (oxozono). Sin embargo, esta molécula descubierta por medidas espectroscópicas y de susceptibilidad magnética en oxígeno líquido tiene un enlace mucho más débil que los correspondientes enlaces covalentes y una entalpía de formación muy baja. En definitiva no tiene presencia significativa en los mecanismos de las reacciones que ocurren en la atmósfera.

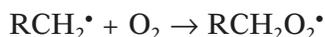


Esquema 1.2. Diagrama de orbitales moleculares del O_2 mostrando la disposición de los electrones en los orbitales más externos.

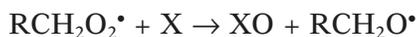
Aunque el oxígeno es muy reactivo, reacciona lentamente a temperatura ambiente. Una explicación a este hecho es que, como vemos en el Esquema 1.2, los dos electrones en orbitales antienlazantes están desapareados y en orbitales distintos. Estos orbitales son, además, los que reciben los electrones de otros átomos o moléculas. A modo de interpretación, para que ocurra la reacción deben aparearse los electrones del O_2 , dejando un orbital vacante, previamente a la entrada de los dos electrones desde la especie donadora (o reductor). El coste energético de aparear los electrones en un solo orbital es de unos 98 kJ/mol. Entonces, el oxígeno puede reaccionar con otras moléculas, por ejemplo con compuestos orgánicos que tengan un doble enlace, pero debido a esta energía las reacciones son lentas (tienen alta energía de activación); y así se explica que moléculas ricas en electrones sean estables en el aire.

Por otra parte, si los electrones de la molécula donadora están desapareados, por ejemplo el caso de los radicales libres y de los metales de transición con orbitales parcialmente ocupados, las reacciones se dan rápidamente; ya que dichos electrones desapareados podrían entrar en cada uno de los orbitales Π^* independientemente, sin requerir un orbital completo para albergarlos. Es por esto que, en general, podemos decir que las reacciones con radicales libres controlan la reactividad del oxígeno en fase gaseosa, mientras que los iones de los metales de transición la controlan en las disoluciones acuosas, entre otras en los tejidos biológicos.

Un ejemplo importante son las reacciones del O_2 con radicales alquilo (ecuación 1.5), donde R es el grupo alquilo del radical orgánico. La molécula formada, denominada radical alquilperóxido, posee un enlace C-O, y el enlace O-O está debilitado, ya que el electrón que ha entrado se ha dispuesto en un orbital antienlazante (Π^*). Así los radicales alquilperóxido son donantes de átomos de oxígeno a otras moléculas con las que reaccionan (ecuación 1.6). En esta reacción el símbolo X puede ser un gran número de moléculas distintas, como NO, SO_2 , $RHC=CHR$, etc, y como se ha indicado antes esta reacción constituye un mecanismo básico de oxidación en la atmósfera.

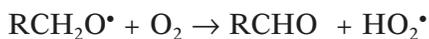


[Ecuación 1.5]



[Ecuación 1.6]

Además la especie formada en la reacción representada en la ecuación 1.6 ($RCH_2O\cdot$), denominada radical alcóxido, puede reaccionar a su vez con nuevas moléculas de oxígeno transfiriéndoles un átomo de hidrógeno (ecuación 1.7). La transferencia de este átomo convierte el radical alcóxido en una especie estable, un aldehído, y se genera un radical hidropéroxido. Como ocurre con los radicales alquilperóxido, los radicales hidropéroxido pueden transferir un átomo de oxígeno a un aceptor dando lugar al radical hidroxilo ($HO\cdot$).



[Ecuación 1.7]

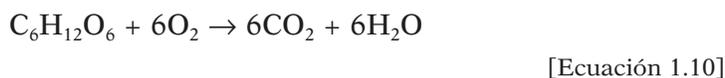
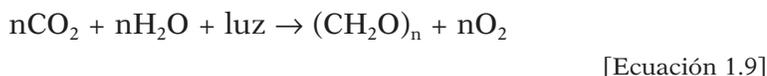
Los radicales hidroxilo juegan un papel muy importante en las reacciones químicas en la atmósfera, ya que extraen átomos de hidrógeno de las moléculas orgánicas «estables» formando agua y el radical orgánico $RCH_2\cdot$. Esta reacción se recoge en la ecuación 1.8, debiéndose notar que de esta forma se reinicia una secuencia de reacciones entre radicales (ecuaciones 1.5 a 1.7) que dominan la reactividad del oxígeno en la atmósfera.



[Ecuación 1.8]

1.3. FOTOSÍNTESIS

Del total de la energía que llega desde el sol hasta la tierra, más de 55×10^{20} kJ/año, solamente un 0.0015% es utilizada en la absorción de luz por las plantas verdes y algas. Esto es, unos 8.3×10^{16} kJ/año. Esta cantidad es suficiente para regenerar los compuestos orgánicos que forman la materia viva y también para producir el oxígeno. Sin duda, la fotosíntesis es la etapa clave en el ciclo del oxígeno. La ecuación 1.9 resume la reacción en la que dos moléculas inorgánicas sencillas, CO_2 y H_2O , son capaces de generar moléculas orgánicas y dióxígeno. Esta reacción, que solo ocurre en presencia de luz, actúa como verdadero almacén de energía; ya que se forman moléculas ricas en energía que pueden liberarla siguiendo algunas reacciones de oxidación, como la mostrada a título de ejemplo en la ecuación 1.10 para la glucosa:



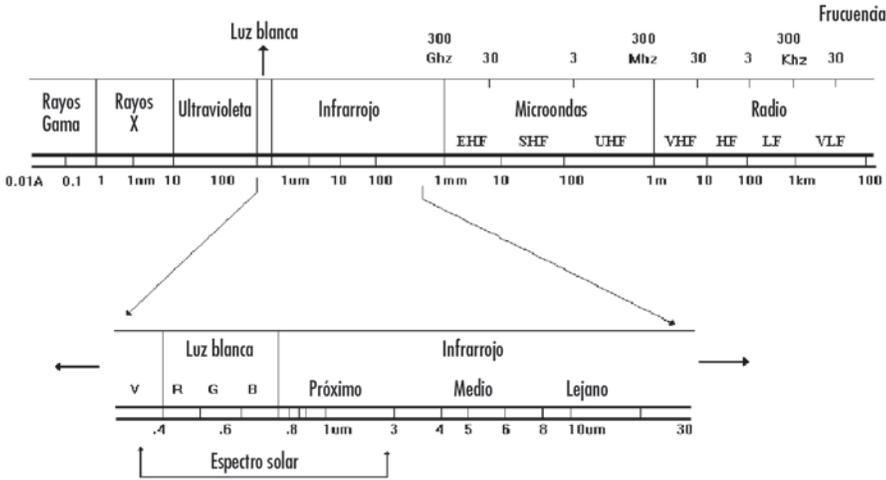
Como ejemplo numérico la combustión de 1 mol de glucosa (180 g) genera 2880 kJ de energía, a temperatura y presión ambiental.

De la radiación emitida por el sol las moléculas de clorofila, que se encuentran en las partes verdes de las plantas, utilizan solo la luz visible para realizar la fotosíntesis. Dentro del espectro electromagnético general (Esquema 1.3) la región visible corresponde a valores de energía medios. Estos valores de energía se relacionan con la frecuencia y con la longitud de onda según la ecuación:

$$E = Nhc/\lambda \text{ (J/mol)}$$

[Ecuación 1.11]

Donde: N es el número de Avogadro, $N = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 h es la constante de Plack, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
 v es la frecuencia en ciclos por segundo, es decir s^{-1} o Hz
 c es la velocidad de la luz en el vacío, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$
 λ es la longitud de onda, que se da en metros (m)



Esquema 1.3. Espectro Electromagnético.

La luz visible tiene una longitud de onda entre los 400 nm (1 nm = 10⁻⁹ m) de la luz violeta y los 750 nm de la luz roja. Esto da energías, según la expresión anterior, entre 320 kJ/mol y 160 kJ/mol.

La energía de la radiación adsorbida es superior a la energía de excitación de algunos de los electrones de la molécula de clorofila. Estos electrones excitados son a su vez capaces de iniciar una serie de reacciones de transferencia de electrones, que como producto final da lugar a la formación de carbohidratos. La energía lumínica es absorbida en dos estados en la fotosíntesis; y dado que los electrones no pueden ser retirados de las moléculas de clorofila de manera continua se ha de incorporar al ciclo otra molécula, en este caso el agua, que aporta dichos electrones. Además el agua da los protones para la síntesis de los carbohidratos. Para esta síntesis se requiere además de las moléculas que aporten el carbono, en este caso estas proceden del dióxido de carbono (CO₂). Las reacciones del agua se describen en la ecuación 1.12, mientras que en la reacción descrita en la ecuación 1.13 se muestra el balance de átomos usados en la formación de glucosa.



[Ecuación 1.12]



[Ecuación 1.13]