

Química Inorgánica ambiental

TEMA 1. Química inorgánica y medio ambiente

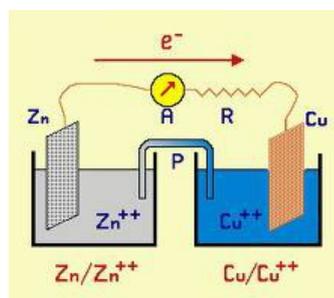
1. Introducción

Prácticamente toda la química que tiene lugar en nuestro entorno, ya sea tierra, mar o aire, transcurre a través de procesos en los que están mayoritariamente implicados compuestos inorgánicos. La mayor parte de la química atmosférica, la formación de ozono, el smog fotoquímico, la lluvia ácida, los aerosoles de sulfato, la mayoría de los gases invernadero, la eutrofización, los fertilizantes, lixiviado de rocas, aguas de mina, disolución de roca caliza, absorción de CO_2 en agua, precipitación de carbonatos, fertilización por hierro o por CO_2 , presencia de compuestos de azufre y nitrogenados en aguas, tratamiento de aguas naturales para su consumo, de aguas residuales Apenas es posible mencionar algún proceso natural donde no estén implicadas especies inorgánicas, así que parece obvio que la química en nuestro planeta es prácticamente química inorgánica. Esto, lejos de ser casual, no es más que una consecuencia de la interrelación entre los medios terrestre, acuoso y aéreo, que solo puede llevarse a cabo a través de especies químicas compatibles con cada uno de los medios. Así, en el aire solo pueden viajar moléculas pequeñas que sean gaseosas a temperatura ambiente, por lo que muchas moléculas orgánicas (de aparición muy posterior a escala geológica) tienen vetado este medio. Lo mismo sucede en el agua, ya que este es un medio perfecto para el movimiento de sales, especies cargadas que pueden alojarse perfectamente en el seno de un medio altamente polar como el agua. Por lo tanto, este medio tampoco es el ideal para llevar a cabo reacciones de carácter orgánico. La parte terrestre, por otro lado, compuesta principalmente por tierra y rocas permite que sean sus elementos formadores (iones inorgánicos) los que se muevan en grandes concentraciones hacia el subsuelo o hacia otros lugares, como el mar, arrastrados por las precipitaciones o por el viento.

Los procesos químicos más importantes que tienen lugar entre los compuestos inorgánicos son: **reacciones ácido-base** (o de neutralización), **reacciones de oxidación-reducción** (redox) y **reacciones de precipitación**. Cualquiera de estos tipos de reacciones puede darse en cualquiera de los medios, pero son más importantes y mucho más rápidas cuando tienen lugar en el agua. Así pues, dominar estos tres tipos de reacciones debería de ser un de los principales objetivos de cualquier naturalista y, por supuesto, de cualquier ambientólogo@.



Ácido-base

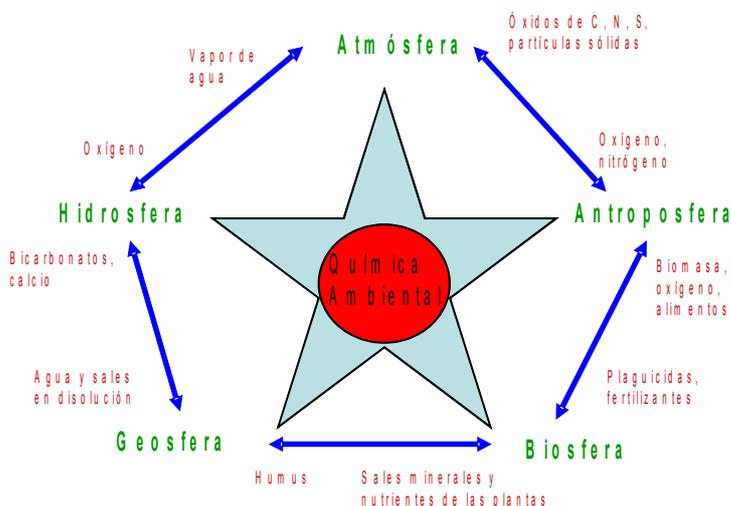


Redox



Precipitación

La gran complejidad de la química ambiental se debe al hecho de que estos tres medios interactúan entre sí intercambiando continuamente materia y energía, por lo que cada uno de ellos afecta fuertemente a los demás. Estas interacciones están significativamente influenciadas por los seres vivos y, especialmente, por el hombre, que modifica su entorno sin ningún tipo de control ni previsión futura.



Precisamente, con el objetivo de paliar algo de los efectos que, sobre el resto de dominios, tiene el hombre, surge la llamada **química verde**, basada en el desarrollo de métodos de síntesis respetuosos con el medio ambiente. La preparación de productos químicos a través de procesos de la química verde se basa en una serie de principios:

- La prevención en la generación de residuos es mejor que la estabilización de éstos.
- Todos los materiales involucrados en la síntesis de un producto son pues incorporados al producto,
- Debe de evitarse (minimizarse) el uso de sustancias auxiliares (disolventes)
- Debe evitarse la generación y uso de sustancias que pongan en peligro a los seres humanos y al medio ambiente.
- Los productos químicos deben ser tan eficaces como sea posible para el fin para el que fueron fabricados, pero con la mínima toxicidad
- Debe minimizarse el consumo de energía.
- Deben usarse materias primas renovables
- Los reactivos deben ser tan selectivos como sea posible, evitando la formación de subproductos.

2. Ciclos de los elementos

Gran parte de la investigación ecológica apunta ahora al logro de un mejor entendimiento de los ciclos biogeoquímicos. La vida no puede existir sin energía solar, sin agua, y tampoco podría hacerlo sin el reciclaje de elementos provenientes de la tierra, el agua y el aire.

Los elementos más importantes en el medio natural son: el carbono, el oxígeno, el nitrógeno, el azufre y el fósforo. Para todos ellos se puede seguir un ciclo (denominados **ciclos biogeoquímicos** debido a que tienen lugar transferencias entre la atmósfera, la hidrosfera, la biosfera y la litosfera) en el que se detallan los aportes y pérdidas que, de carácter cíclico o acumulativo, tienen lugar para cada uno de ellos.

El carbono

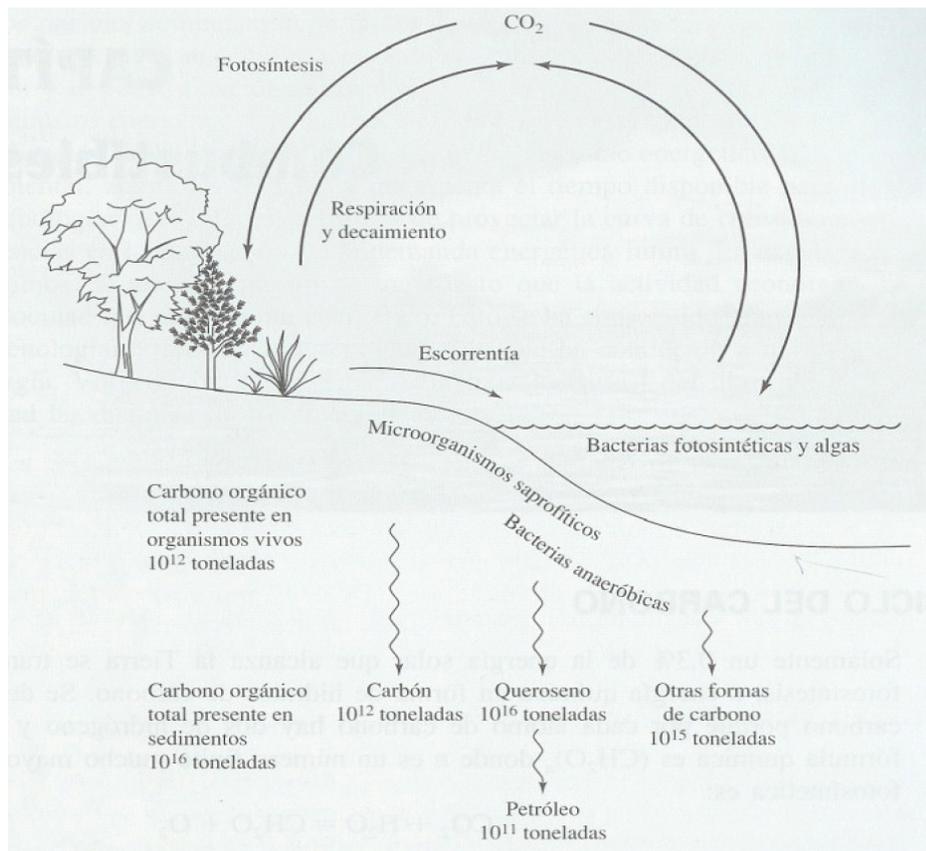
El ciclo del carbono es un ciclo biogeoquímico por el cual el carbono se intercambia entre la biosfera, la litosfera, la hidrosfera y la atmósfera de la Tierra. Los conocimientos sobre esta circulación de carbono posibilitan apreciar la intervención humana en el clima y sus efectos sobre el cambio climático.

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el Universo, después del hidrógeno, el helio y el oxígeno. Es el pilar de la vida que conocemos. Existen básicamente dos formas de carbono: orgánica (presente en los organismos vivos y en descomposición) y otra inorgánica, presente en las rocas.

En el planeta Tierra, el carbono circula a través de los océanos, de la atmósfera y de la superficie y el interior terrestre, en un gran ciclo biogeoquímico. Este ciclo puede ser dividido en dos: un ciclo lento o geológico, caracterizado por transferencias de masa lentas debido al aporte y disolución de rocas, y un ciclo rápido o biológico, caracterizado por efectuar rápidos trasvases de materia debido a la rápida regeneración de la materia orgánica llevada a cabo por el proceso vital de los seres vivos.

Suele considerarse que este ciclo está constituido por cuatro reservorios principales de carbono interconectados por rutas de intercambio. Los reservorios son la atmósfera, la biosfera terrestre (que, por lo general, incluye sistemas de agua dulce y material orgánico no vivo, como el carbono del suelo), los océanos (que incluyen el carbono inorgánico disuelto, los organismos marítimos y la materia no viva), y los sedimentos (que incluyen a todos los combustibles fósiles). Los movimientos anuales de carbono entre reservorios ocurren debido a varios procesos químicos, físicos, geológicos y biológicos. El océano contiene el fondo activo más grande de carbono cerca de la superficie de la Tierra, pero la parte del océano profundo no se intercambia rápidamente con la atmósfera.

El balance global es el equilibrio entre intercambios (ingresos y pérdidas) de carbono entre los reservorios o entre una ruta del ciclo específica (por ejemplo, atmósfera-biosfera). Un examen del balance de carbono de un fondo o reservorio puede proporcionar información sobre si funcionan como una fuente o un almacén para el dióxido de carbono.

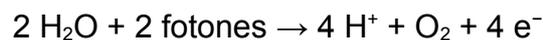


El oxígeno

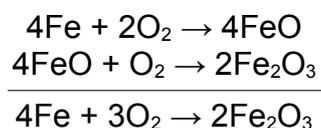
El ciclo biogeoquímico del oxígeno describe el movimiento de oxígeno en y entre sus tres depósitos principales: la atmósfera, la biosfera (incluyendo el agua) y la litosfera. El principal conductor del ciclo del oxígeno es la **fotosíntesis**, que es la principal responsable de su contenido en la atmósfera y, por tanto, de la vida tal y como la conocemos.

Sin embargo, el mayor depósito de oxígeno en la Tierra está en la litosfera, como constituyente de los silicatos y óxidos minerales (99,5%). Solamente una pequeña porción se encuentra como oxígeno en la biosfera (0,01%) y como O₂ en la atmósfera (0,36%).

Los organismos fotosintéticos incluyen las plantas de las zonas áreas de la Tierra así como el fitoplancton de los océanos. Las cianobacterias del género *Prochlorococcus* son los organismos fotosintéticos marinos más pequeños que se conocen. Fueron descubiertas en 1986 y explican más que la mitad de la fotosíntesis del océano abierto. Una fuente adicional del oxígeno atmosférico viene de la fotólisis del agua llevada a cabo por la radiación ultravioleta de alta energía, según la ecuación:

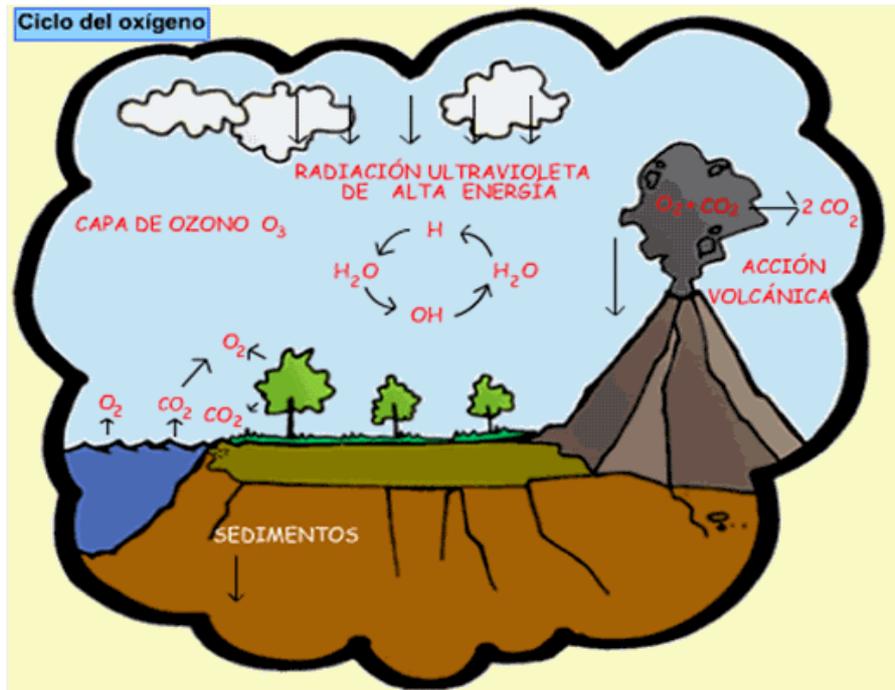


La principal vía por la que el oxígeno desaparece de la atmósfera es la respiración de los seres vivos y los procesos de oxidación de la materia orgánica e inorgánica. Un ejemplo de la química superficial oxidativa llevada a cabo por la atmósfera rica en oxígeno es la formación de herrumbre (Fe₂O₃):



El oxígeno también se encuentra interrelacionado entre la biosfera y la litosfera. Por ejemplo, ciertos organismos marinos crean carbonato de calcio (conchas y esqueletos, principalmente), muy rico en oxígeno. Cuando el organismo muere, la parte inorgánica se deposita en el fondo y, en un cierto plazo, es enterrada para crear roca caliza.

Finalmente, añadir que la presencia del oxígeno atmosférico ha conducido a la formación de ozono en la estratosfera, aunque representa una muy pequeña proporción del contenido en oxígeno total.



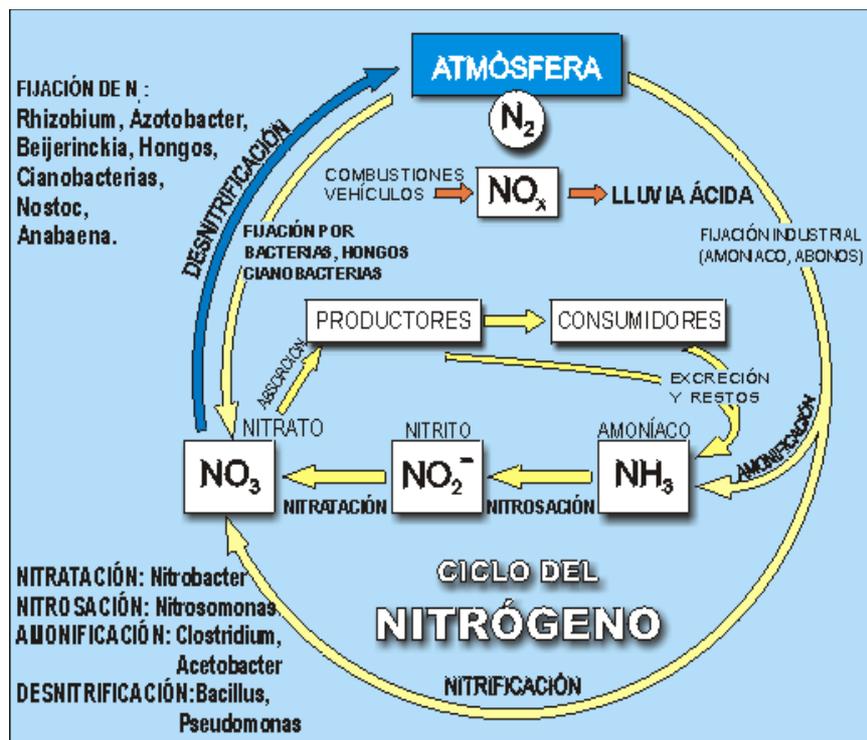
El nitrógeno

El nitrógeno, al igual que el carbono, es un elemento básico de la vida y está presente en determinadas reacciones químicas e intercambios entre la atmósfera, suelos y seres vivos, que se llevan en la naturaleza de forma cíclica. Intervienen fundamentalmente en este ciclo los vegetales y las bacterias fijadoras del nitrógeno. En ese proceso, el nitrógeno es incorporado al suelo, que será absorbido por los organismos vivos antes de regresar de nuevo a la atmósfera. Así, los organismos vivos no pueden utilizar directamente el nitrógeno que se encuentra en la atmósfera en forma gaseosa, y que supone el 71% del total; para ello, debe ser transformado previamente en nitrógeno orgánico (nitratos o amoníaco). Esto se consigue, fundamentalmente, mediante la fijación biológica, aunque también las radiaciones cósmicas y la energía que producen los rayos en la atmósfera intervienen en este proceso en menor medida combinando nitrógeno y oxígeno que, una vez transformado, es enviado a la superficie terrestre por las precipitaciones.

Las etapas químico-biológicas integrantes del ciclo del nitrógeno pueden resumirse como sigue: 1. Nitrógeno atmosférico; 2. Entrada en la cadena alimentaria; 3. Descomposición de la materias animales (amonificación); 4. Devolución a la atmósfera por desnitrificación; 5. Ingreso en el medio acuático por lixiviación; 6. Humus; 7.

Nitrificación; 8. Fijación del nitrógeno en las raíces por las bacterias simbióticas; 9. Absorción del nitrógeno producido por la actividad eléctrica de la atmósfera; 10. Descomposición de las materias vegetales (amonificación).

En la fijación biológica intervienen bacterias simbióticas que viven en las raíces de las plantas, sobre todo leguminosas como el guisante, el trébol o la alfalfa, pero también determinadas algas, líquenes, etc. Las bacterias se alimentan de estas plantas, pero a cambio le entregan abundantes compuestos nitrogenados. Es muy común en agricultura cultivar leguminosas en determinados terrenos pobres en nitrógeno, o que han quedado agotados por otras cosechas, para permitir rotar los sembrados en el mismo lugar. Cuando el nitrógeno ha quedado fijado en las raíces de las plantas, ya puede ser absorbido por estas e incorporarlo a los tejidos en forma de proteínas vegetales. Desde aquí, el nitrógeno ya entra en la cadena alimentaria mediante los animales herbívoros y carnívoros. Cuando las plantas y animales mueren, mediante la descomposición, se produce una transformación química de los compuestos nitrogenados, convirtiéndose en nitrógeno amoniacal (proceso denominado *amonificación*), última etapa de la mineralización del nitrógeno que está contenido en la materia orgánica del suelo. Este amoniaco vuelve a ser en parte recuperado por las plantas, pero el resto alcanza el medio acuático o simplemente permanece en el suelo, donde será convertido en nitrógeno nítrico por los microorganismos, en un proceso que se denomina *nitrificación* y que es aprovechado de nuevo por las plantas. Los nitratos pueden volver a la atmósfera mediante la *desnitrificación*, o ser eliminado del suelo por *lixiviación* (disolución en el agua) y posterior arrastre a los ríos y lagos.



Los humanos influyen en el ciclo del nitrógeno y pueden sobrecargarlo. Esto puede ser observado en los cultivos intensivos, que obligan a añadir fertilizantes nitrogenados para fertilizar las tierras, y la tala de árboles, que hacen descender el contenido de nitrógeno de los suelos. El contrapunto a esta carestía de nitrógeno por exceso de cultivo,

se encuentra en las tierras que han sido demasiado fertilizadas; la lixiviación del nitrógeno de estas tierras añaden un extra indeseable a los ecosistemas acuáticos cuando es arrastrado por las aguas fluviales. Este exceso de nitrógeno se agrava con la emisión a la atmósfera de dióxido de nitrógeno (NO_2) de las centrales térmicas y los automóviles; una vez descompuesto en la atmósfera es capaz de reaccionar con otros productos contaminantes, generando el conocido *neblumo fotoquímico*, generador de ciertos problemas de contaminación ambiental.

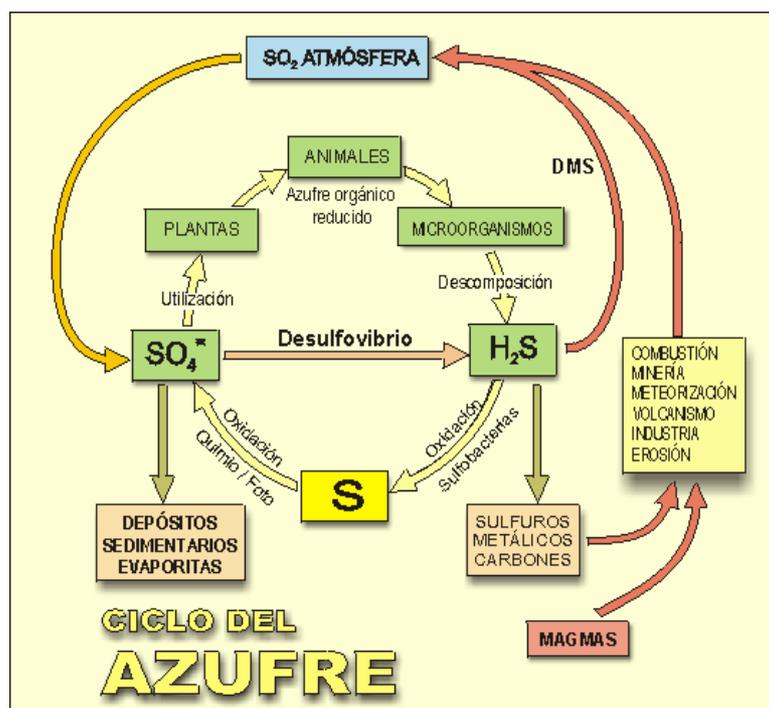
El azufre

El azufre presenta un ciclo que se establece principalmente entre el aire y el suelo, siendo el suelo y la corteza un gran depósito del mismo y, en mucha menor medida, la atmósfera.

Es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre, presentándose principalmente en forma de sulfatos solubles. Gran parte de los reservorios de azufre inerte está en rocas sulfurosas, depósitos de elementos sulfurosos y combustibles fósiles. Las actividades del hombre han movilizado parte de estos reservorios inertes, generando graves problemas de contaminación como la lluvia ácida. Asimismo, algunos depósitos de elementos sulfurosos y algunos minerales de sulfato pueden ser de origen biológico.

El azufre puede ser también incorporado a la atmósfera en su forma reducida (H_2S), como resultado de la actividad volcánica y del metabolismo microbiano. Por tanto, el azufre puede encontrarse en diversos estados de oxidación tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos. Y son determinados microorganismos los que catalizan la oxidación y reducción de las diferentes formas de azufre, estableciendo de este modo un ciclo.

Es un componente esencial de los seres vivos, estando contenido en diversos aminoácidos, además de ser un componente esencial de varias co-enzimas.



En general se puede afirmar que el ciclo del azufre ocurre siguiendo la siguiente secuencia: como el azufre en su forma elemental no puede ser utilizado por organismos superiores, para que su asimilación se torne posible, es necesario que determinados microorganismos oxiden el azufre elemental a sulfatos. En este proceso pueden participar bacterias fotopigmentadas de los géneros *Chlorobium* y *Pelodityon*. Sin embargo, las más activas en este proceso son las del género *Thiobacillus*, que pueden generar ácido sulfúrico durante el proceso. El sulfato generado puede ser asimilado directamente por vegetales, algas y diversos organismos heterotróficos siendo incorporados en forma de aminoácidos azufrados. El mismo sulfato también puede ser desasimilado formando H_2S .

La etapa en la cual participan las bacterias del género *Desulfovibrio* se llama Reducción Desasimilativa del Sulfato. En este proceso el ión sulfato actúa como un agente oxidante para la desasimilación de materia orgánica, así como el oxígeno en la respiración convencional. Las bacterias reductoras de sulfato, utilizan este ion para llevarlo a su forma reducida de sulfuro de hidrógeno (H_2S). Su papel en el ciclo del azufre puede ser comparado al papel de las bacterias reductoras de nitrato en el ciclo del nitrógeno. Además de las bacterias *Desulfovibrio*, otras bacterias anaeróbicas participan del proceso, siendo *Desulfomaculum* y *Desulfobulbus* las más conocidas. El gas sulfhídrico resultante de la reducción de los sulfatos y de la descomposición de aminoácidos puede ser posteriormente reoxidado a azufre elemental. Esta reacción es típica de ciertas bacterias oxidantes no fotopigmentadas, como *Beggiatoa*, *Thiothixis*, *Thioploca* y *Thiobacillus*.

El fósforo

La corteza terrestre es la principal área de almacenamiento de los elementos como el fósforo (y el azufre), formando parte de los llamados **ciclos sedimentarios**. En estos ciclos puede variar la abundancia y la distribución de un elemento, por ejemplo, cuando grandes cantidades de fósforo se depositan en el fondo del océano y permanecen allí durante millones de años. Otros elementos que presentan ciclos muy similares son el calcio, el hierro, el potasio, el manganeso, el sodio y el azufre. Algunos de estos elementos sólo existen en cantidades microscópicas dentro de los organismos vivos, pero sin embargo son vitales para el crecimiento y el desarrollo normales. Por ejemplo no se pueden elaborar proteínas sin fósforo y azufre.

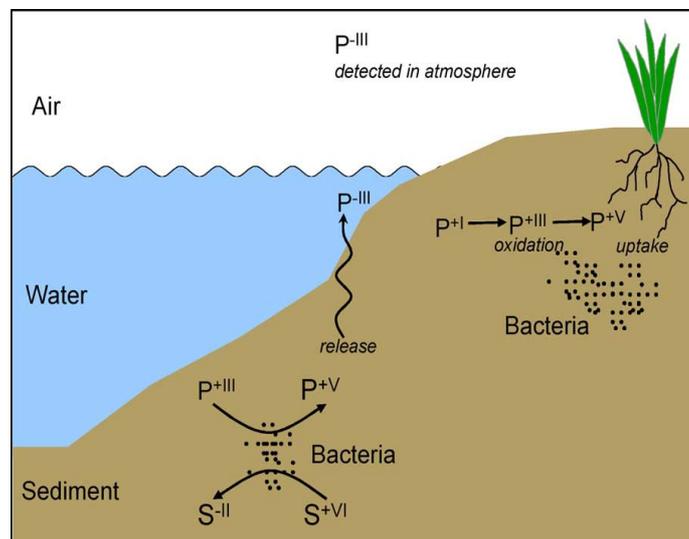
Desde el punto de vista ecológico, el fósforo es uno de los minerales más importantes, pero es también uno de los que tienen mayores probabilidades de escasear. La falta de fósforo produce una disminución de la productividad de los vegetales y esto afecta, a su vez, a la vida animal. El fósforo proviene de las rocas fosfatadas que se desintegran y desgastan lentamente por la acción de las gotas de agua, los cristales de hielo, el viento, los rayos solares y las raíces de las plantas dejando en libertad el mineral que se convierte en una sal en solución, sea en el agua del suelo, sea en las extensiones de agua. Las plantas absorben el fósforo y otras sales minerales a través de sus raíces. De las plantas el fósforo pasa por varias cadenas alimentarias y vuelve generalmente al suelo o al agua a través de la acción de la descomposición de la materia orgánica. Esta parte del ciclo es la fase de las soluciones de sales. La otra parte podría denominarse fase de las rocas. Los ríos acarrean las sales de fósforo hacia los mares. Algunas se depositan en los bajíos y se incorporan a las rocas sedimentarias que se forman en el curso de millones de años. A la larga, las rocas pasan a formar parte de nuevas masas de tierra, produciendo nuevas reservas de sales de fósforo a medida que se desgastan lentamente. El fósforo y muchos otros minerales se depositan en las rocas y se liberan de

ellas en un proceso que se repite continuamente.

Las corrientes marinas que ascienden desde las profundidades del océano llevan a la superficie cierta cantidad de fósforo, que es absorbido rápidamente por el fitoplancton y se desplaza a lo largo de las cadenas alimentarias oceánicas. Parte de este fósforo vuelve a la tierra a través de la pesca marina. Otra parte proviene del guano (desechos) de aves que se alimentan de peces, el cual es rico en fósforo y en nitrógeno. El guano es uno de los recursos naturales más importantes del Perú, gracias a las corrientes ascendentes próximas a la costa peruana que llevan el fósforo y otros nutrientes hacia la superficie. Los nutrientes son absorbidos por el fitoplancton, el cual sirve de alimento a diminutos crustáceos, que a su vez nutren a anchoas, de las que se alimentan los cormoranes. Estas aves anidan en grandes cantidades en las islas y sus deposiciones se recogen y se venden como ingrediente de fertilizantes.

La mayor parte del fósforo utilizado en los fertilizantes se extrae de rocas fosfatadas. Enormes cantidades de fósforo se hallan diseminadas sobre la tierra y muchas toneladas son llevadas por las aguas y se pierden en las profundidades del mar. Se calcula que cada año se pierden de este modo tres mil quinientos millones de toneladas de fósforo y el reciclaje natural proveniente de los mares no puede compensar esta pérdida. La reserva de rocas fosfatadas que se usan para la preparación de fertilizantes puede durar aún muchos años, pero no es ilimitada; llegará el día en que el hombre tendrá que encontrar un medio de recuperar el fósforo que se halla en las profundidades del océano.

El fósforo sería el único de los elementos principales que no se encuentra en la atmósfera de forma apreciable.



Podemos resumir, por tanto, que los ciclos biogeoquímicos representan el movimiento que realizan los elementos entre las diferentes fuentes y reservorios:

Litosfera	Minerales y depósitos sedimentarios
Hidrosfera	Sales disueltas
Atmósfera	Gases constituyentes
Antroposfera	Extracciones de la litosfera Emisiones a la hidrosfera y atmósfera
Biosfera	Interacción de animales y plantas con el medio circundante.

3. Ciclos de contaminantes

Los seres humanos han añadido algunos elementos enteramente nuevos a los ciclos biogeoquímicos. Las plantas de energía nuclear y los ensayos de armas nucleares liberan a la atmósfera elementos como el estroncio, el bario y el cesio. Algunos de estos elementos conservan su radiactividad durante miles de años, entran en las cadenas alimentarias y llegan a formar parte de los animales y vegetales. A causa de su radiactividad pueden llegar a ser muy perjudiciales para los seres vivos. Se desconocen aún los efectos a largo plazo de estos elementos radiactivos, aunque se sospecha que están en el origen de determinados tipos de cáncer, por lo que son motivo de gran preocupación.

Uno de los elementos radiactivos más importantes que al ser liberado se incorpora a los ciclos biogeoquímicos es el estroncio-90. Es un subproducto común de las explosiones atómicas y parte de los residuos provenientes de las plantas de energía nuclear. Este elemento pierde lentamente su radiactividad. En la naturaleza se comporta como el calcio y es absorbido rápidamente por las plantas a través de sus hojas y raíces. Cuando los seres humanos y otros vertebrados ingieren dichas plantas, este se concentra en los huesos, del mismo modo que lo hace el calcio. En los huesos de los habitantes de América del Norte y de Europa se observa un pequeño, pero continuo, aumento de estroncio-90. Las concentraciones alcanzan su nivel máximo en los pueblos de la tundra, los esquimales y los japoneses.

Por otro lado, se han encontrado cantidades inusuales de otro elemento radiactivo, el cesio-137, en el cuerpo de algunos esquimales de Alaska y comprobaron que dichos esquimales comían mucha carne de reno. Este animal se alimenta principalmente de líquenes que abundan en la tundra. Y los líquenes absorben el cesio-137 proveniente de alguna fuente lejana. El cesio se concentra cada vez más a medida que se desplaza a lo largo de las cadenas alimentarias, de tal forma que en el reno la concentración de cesio es tres veces mayor que en los líquenes, y los esquimales tenían una concentración de cesio dos veces mayor que la del reno.

El hombre pone en circulación en la naturaleza otras sustancias que se concentran cada vez más a medida que se mueven a lo largo de las cadenas alimentarias. Insecticidas como el DDT, se desplazan a través de las cadenas alimentarias y los ciclos biogeoquímicos. Cuando se aplica este persistente biocida, algunas de las partículas venenosas pueden ser llevadas a través de la atmósfera a centenares y miles de kilómetros de distancia. El DDT que se encuentra en la tierra también es arrastrado por la

lluvia, como ocurre con los fertilizantes, y llega a formar parte de cadenas alimentarias existentes en el agua y en la tierra.

Hace varios años los ecólogos hallaron DDT en el cuerpo de pingüinos antárticos. Por otro lado, el número de petreles de las islas Bermudas, una rara especie de ave marina, disminuye a causa del DDT. El petrel se alimenta en el mar y sólo visita las Bermudas para procrear. No obstante, se encontró DDT en huevos no incubados y en pichones muertos. La fuente más cercana del biocida era una zona agrícola de Estados Unidos, situada a mil kilómetros de distancia. Aparentemente, el DDT fue arrastrado por el agua de lluvia y llegó hasta los petreles a través de las cadenas alimentarias oceánicas.

El mercurio es liberado a veces en el entorno como residuo de los incineradores, las fábricas de papel, las industrias químicas y la quema de combustible, y se desplaza después por el agua a través de las cadenas alimentarias. En 1970 se encontraron cantidades peligrosas de mercurio en los peces de muchos lagos norteamericanos.

Los ecólogos suelen poner pequeñas cantidades de materias nocivas en la naturaleza con el fin de rastrearlas a lo largo de los ciclos y las cadenas alimentarias. Las liberaciones accidentales de sustancias como el estroncio-90, el DDT y el mercurio han constituido gigantescos experimentos de rastreo con resultados perjudiciales.

El hombre continúa introduciendo en la naturaleza toda clase de nuevos compuestos químicos sin tener idea de su persistencia, adónde van o qué efectos tienen sobre los seres vivos. Para empezar a responder a estos interrogantes, todavía hay que aprender mucho más acerca de los grandes ciclos del ecosistema mundial.