

CHIMIA MEDIULUI

**Suport de curs, seminarii și lucrări
practice**

Conf.dr. Mihail Simion Beldean-Galea

Preambul

Conținutul disciplinei este în consens cu așteptările reprezentanților comunității epistemice, asociațiilor profesionale și angajatorilor reprezentativi din domeniul Științei Mediului, întrucât prezintă o serie de concepte legate de poluarea cu diverși poluanți de natură anorganică și organică, comportamentul acestora în diverși factori de mediu, precum și o serie de aspecte ecotoxicologice (efectele adverse ale poluanților chimici asupra ecosistemelor terestre).

În acest scop se utilizează atât termeni simpli (necesari ca punct de start și din punct de vedere terminologic), cât și raționamente și modele matematice ceva mai avansate (utile pentru aprofundarea și înțelegerea detaliilor).

Cursul prezintă mai multe exemple de calcul și exerciții cu scopul familiarizării audiențelor cu o serie de evaluări cantitative și cu ordinea de mărime a schimburilor implicate, deosebit de necesare pentru o bună formare în domeniul științei mediului.

Pentru o accesibilitate sporită, sunt folosite numeroase figuri, schițe, tabele și imagini, care facilitează o bună intuire a impactului poluanților chimici asupra diferiților factori de mediu.

Obiectivele disciplinei

Fiind o disciplină ce se adresează studenților din anul I de facultate obiectivele acesteia sunt focalizate pe:

- Dobândirea de noțiuni teoretice și practice legate de principalele procese chimice care controlează/afectează distribuția și transferul poluanților în mediu.
- Cunoașterea surselor de poluare a mediului, a tipurilor de poluanți precum și a proceselor și reacțiilor în care aceștia sunt implicați.
- Descrierea principalelor proceselor de transformare a poluanților în mediu, corelată cu aspectele utile în protecția mediului.
- Descrierea efectelor locale și regionale pe care poluanți emiși în mediu le pot genera

CONȚINUT CURSURI:

1. Introducere în chimia mediului. Definiția chimiei mediului. Materie și substanță. Proprietățile materiei.
2. Substanțe simple și substanțe compuse. Soluții și amestecuri
3. Definiții: contaminare și poluare chimică, componenta calitativă și cantitativă a mediului. Clasificarea surselor de poluare și a poluanților.
4. Proprietățile de bază ale poluanților organici și anorganici.
5. Chimia atmosferei. Clasificarea poluanților aerului. Poluanții primari și poluanții secundari ai aerului. Schema de formare a poluanților secundari.
6. Procese chimice în atmosferă. Fotoliza, reacții radicalice, de oxidare și acido-bazice. Transportul și transferul poluanților în atmosferă.
7. Poluanți anorganici de referință. Poluanții organici ai aerului. Compuși metanici și non-metanici.
8. Efectele poluării aerului. Ploile acide. Smogul chimic și fotochimic. Formarea ozonului troposferic. Deprecierea stratului de ozon.
9. Chimia hidrosferei. Compoziția chimică a apelor. Procese chimice și biochimice în hidrosferă. Transportul și transferul poluanților în medii acvatice.
10. Poluanții anorganici ai apelor. Metalele grele. Compuși cu azot. Compuși cu fosfor.
11. Poluanții organici ai apelor. Poluanți organici persistenți. HAP, Dioxine, PCB, THM, Pesticide.
12. Efectele poluării apelor. Eutrofizarea. Hipoxia. Acidifierea oceanelor.
13. Chimia solului. Procese chimice și biochimice în sol. Poluanții solului. Metale grele. Poluanții organici. Substanțe humice.
14. Calitatea și poluanții aerului de interior

Bibliografie

- Haiduc Iovanca; Boboș Liviu: „*Chimia mediului și poluanții chimici*”, Editura EFES, Cluj-Napoca, 2005
- Haiduc Iovanca, „*Chimia verde și poluanții chimici*”, Editura EFES, Cluj-Napoca, 2006,
- Ibanez J.G., Hemandez-Esparza M., Doria-Serrano C., Fre Singh M.M., Environmental chemistry. Fundamentals, Sp Business Media, LLC, New York, USA, 2007
- Lupea Alfa Xenia, Ardelean A., Gharibeh Branic A., Ardelean D.A.M., *Fundamente de chimia mediului*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2008.
- Manahan Stanley E., *”Environmental Chemistry – Eight* Press, USA, 2004,
- Andrews J.E.; Primblecombe P.; Jickells T.D.; Liss P.S., „*A to Environmental Chemistry*”, Blackwell Science, UK, 199
- Harrison Roy M. (editor), „*Pollution: Causes, Effects (Fourth Edition)*”, Royal Society of Chemistry, UK, 2001,
- Samet Jonathan M.; Spengler, John D. (editors), „*Indoor A Health Perspective*”, The John Hopkins University Press,
- Ifrim S., Roșca I., *Chimie generală*, Editura Tehnică, București 1989
- Samet M.J., Spengler J.D., *Indoor air pollution, A health perspective*, The Johns Hopkins University Press, Baltimore and London, 1991
- Sergiu Mănescu, Cucu M., Diaconescu M.L., *Chimia sanitară a mediului*, Editura Medicală, București 1978.

Curs nr. 1

Conținut: Introducere în chimia mediului. Definiția chimiei mediului. Materie și substanță. Proprietățile materiei

Definiții

Chimia este o știință fundamentală a naturii care studiază materia și transformările acesteia, transformări care se caracterizează prin asocierea atomilor și disocierea moleculelor.

Definiția clasică spune că chimia este o știință fundamentală a naturii care se ocupă cu studiul substanțelor și fenomenelor chimice.

Chimia se ocupă cu studiul structurii și proprietățile materiei și în special cu studiul transformărilor calitative pe care le suferă materia sub acțiunea ionilor, radicalilor, atomilor, moleculelor sau energiei.

În termeni generali: Chimia este o ramură fundamentală a naturii care studiază transformările calitative ale materiei sub influența materiei, în diferite condiții.

Ramurile chimiei:

În funcție de natura compușilor chimici pe care îi abordează, chimia poate fi clasificată în:

- Chimia anorganică (minerală) - studiază toate elementele chimice și compușii lor
- Chimia organică – studiază compușii carbonului cu hidrogenul și derivații funcționali ai acestora

- Chimia-fizică - studiază structura substanțelor și relațiile dintre proprietățile și fenomenele chimice
- Biochimia - studiază fenomenele chimice care au loc în organismele vii, structura substanțelor care compun materia vie
- Chimia analitică – studiază compoziția și structura substanțelor (determinări calitative și cantitative)
- Geochimia - studiază chimia pământului
- Radiochimia - studiul substanțelor radioactive
- Chimia mediului - studiază procesele chimice care au loc în mediu

Materia

Înainte de a face o introducere în domeniile abordate de chimie este important a se defini noțiunea de materie, întrucât aceasta face obiectul chimiei.

Materia este o realitate obiectivă, care acționează asupra simțurilor noastre, prin intermediul cărora noi facem cunostință cu ea. Tot ceea ce vedem sau constatăm prin diferite căi, pe pământ sau în univers, sunt diferite forme de existență a materiei.

Materia se manifestă sub formă corpusculară (atomi, molecule, ioni, radicali, particule elementare) și sub formă ondulatorie (radiație)

Materia este dicontinuă sub formă de substanță și continuă sub formă de câmp (electromagnetic, gravitațional, nucleonic etc.)

Existența materiei sub formă de substanță și câmp este numită dualitatea corpuscular-ondulatorie a materiei.

Proprietățile materiei

Una dintre proprietățile fundamentale ale materiei este mișcarea. Putem spune că nu există materie lipsită de mișcare, după cum nu există nici mișcare nematerială.

Mișcarea materiei se manifestă sub forme diferite din punct de vedere calitativ după cum urmează:

- Mișcare mecanică
- Mișcare fizică
- Mișcare Chimică
- Mișcare Biologică etc.

Mișcarea mecanică – cea mai simplă și se manifestă în toate sistemele de referință.

Mișcarea fizică este mai complexă și este cauzată de mișcarea moleculelor (căldura) sau a electronilor (electricitatea).

Mișcarea chimică se manifestă prin mișcarea atomilor, ionilor, radicalilor și transformările acestora.

Mișcarea biologică este cea mai complexă mișcare, se manifestă numai în materia vie și se caracterizează prin autoreînnoire, autodezvoltare, automultiplicare și reproducere. Cuprinde și mișcările mecanice, fizice și chimice fără a se rezuma numai la acestea.

Există o interdependență între diferitele forme de mișcare a materiei și putem spune că Materia este veșnică, este eternă și infinită în timp și spațiu, transformându-se dintr-o formă de existență în alta. Mai mult Materia este unică, unitatea materiei se reflectă în faptul că indiferent de forma și gradul ei de dezvoltare, la baza materiei stă atomul.

Substanța

Substanța definește fiecare aspect calitativ diferit al materiei (ex. NaCl, Fe, zahărul, apa etc.)

Substanțele se caracterizează prin omogenitate și prin compoziție chimică constantă. Omogenitatea înseamnă porțiunea de materie care are aceleași proprietăți pe întreg cuprinsul ei. Exemplu: NaCl - substanță, benzina - amestec de substanțe.

Prin compoziție chimică constantă se înțelege că în întreaga porțiune de materie există o singură specie de molecule, adică o singură substanță.

Luând în considerare aceste aspect putem spune că Chimia se ocupa cu studiul substanțelor și a amestecurilor de substanțe.

Clasificarea substanțelor

Din punct de vedere al compoziției substanțele se clasifică în:

- Substanțe simple
- Substanțe compuse sau combinații

Substanțele simple - sunt substanțele care prin metode chimice cunoscute nu pot fi descompuse în alte componente și nici nu pot fi compuse din alte substanțe. Se mai numesc și elemente chimice sau substanțe elementare (Fe, O, S, Ca etc.).

Un **element chimic** reprezintă un ansamblu de atomi identici, caracterizat prin anumite proprietăți.

O substanță simplă poate avea molecula formată din unul sau mai mulți atomi de același fel (ex C- 1 atom, O, H, Cl,-2 atomi, S până la 8 atomi).

Substanțele compuse sau combinațiile

Substanțele compuse sau combinațiile sunt specii chimice care au molecula alcătuită din mai multe elemente chimice și pot fi descompuse în elementele constituente.

Ele rezultă dintr-o reacție chimică și au proprietăți diferite față de cele ale elementelor chimice ce le compun

Exemplu:

- NaCl - substanță solidă cristalină, solubilă în apă;
- Na - metal care reacționează energic cu apa,
- Cl - nemetal, gaz galben verzui, sufocant și foarte reactiv

Clasificarea periodică a elementelor

Datorită numărului mare de elemente chimice descoperite de-a lungul timpului a apărut necesitatea găsirii unor soluții simple astfel încât elementele chimice, respective combinațiile de elemente chimice să poată fi mai ușor identificate.

Prima propunere de clasificare a elementelor chimice a venit de la Berzelius care a propus ca denumirile elementelor chimice să fie redactate convențional printr-un simbol format din prima literă a numelui latin al elementului sau prin două litere când este cazul de a diferenția două elemente ce încep cu aceeași literă.

Simbolul chimic reunește atât aspectul calitativ (felul atomului) cât și aspectul cantitativ (atomul gram): O = oxigen, C = carbon, Cl = clor.

Necesitatea clasificării elementelor chimice a apărut paralel cu descoperirea în natură a unui număr mare de elemente și are diferite etape:

Clasificarea periodică a elementelor

În 1817- Dobereiner a observat că unele elemente, cu proprietăți asemănătoare pot fi aranjate în grupe de câte trei numite triade. Astfel a apărut prima aranjare a elementelor chimice după cum urmează:

Li	Be	P	S	Cl
Na	Mg	As	Se	Br
K	Ca	Sb	Te	I

În 1831- L.I. Thenard a clasificat elementele în metale și nemetale, iar doi ani mai târziu în 1833 - Berzelius a clasificat elementele în electropozitive și electronegative, H₂ fiind considerat un element neutru.

În 1863 A.E.B de Chancourtois a aranjat elementele cunoscute în ordinea crescătoare a maselor atomice pe o spiral și a constatat că elementele cu proprietăți asemănătoare se găsesc unele sub altele.

Tot în 1863 J.A.R. Newlands a orânduit elementele după masele lor atomice, rezultând șiruri orizontale a câte șapte elemente și deoarece elementele sunt asemănătoare la fiecare al optulea element le-a asemănat cu intervale muzicale dând astfel așa numita lege a octavelor.

În 1864 Meyer și Odling au încercat să aranjeze elementele ținând cont de masele lor atomice, iar cinci ani mai târziu în 1869 Mendeleev a prezentat lucrarea “Încercarea de sistematizare a elementelor chimice bazată pe masele lor atomice și asemănarea chimică” și a descoperit legea periodicității și a elaborat tabelul periodic.

Mendeleev, aranjând elementele chimice cunoscute în ordinea crescândă a maselor atomice a observat că la anumite intervale apar elemente cu proprietăți asemănătoare. Așezând elementele unele sub altele acesta a obținut sistemul periodic, format din șiruri orizontale numite perioade și șiruri verticale numite grupe.

Astfel Mendeleev descoperă legea periodicității conform căreia “Proprietățile elementelor sunt funcție periodică de masa lor atomică”.

Așezarea elementelor în sistemul periodic se bazează pe următoarele principii enunțate de Mendeleev:

- Elementele așezate după creșterea masei lor atomice prezintă o periodicitate a proprietăților lor.
- Mărimea masei atomice definește caracterul elementului.
- Se poate determina masa atomică a unui element dacă se cunosc omologii săi

Tabelul periodic al elementelor este o clasificare tabelară a elementelor chimice, inclusiv unele elemente ipotetice, pe baza proprietăților lor chimice și fizice, care la rândul lor derivă din configurația electronică a atomilor respectivi.

În forma **standard**, tabelul reprezintă **7 perioade** și **18 grupe** de elemente.

Fac excepție două categorii de elemente care, datorită proprietăților lor similare, sunt clasificate fiecare într-o singură căsuță: lantanidele (perioada 6, grupa 3) și actinidele (perioada 7, grupa 3).

Grupe este coloana verticală din tabelul periodic. Grupele sunt considerate cea mai comună cale de a clasifica elementele. În unele grupe, elementele au unele proprietăți similare sau chiar identice - acestor grupe le sunt date nume care se folosesc destul de des, ex. metale alcaline, metale alcalino-pământoase, metale tranziționale etc.

Perioada este un rând orizontal din tabelul periodic. Deși grupele sunt cel mai comun mod de a grupa elementele, există regiuni ale sistemului periodic unde similaritățile orizontale sunt mai semnificante decât cele verticale. De ex. metalele tranziționale, și în special lantanidele și actinidele. Numărul perioadei arată și numărul straturilor ocupate cu electroni

Clasificarea elementelor chimice

Prima clasificare a elementelor chimice 1831 - L.I. Thenard - clasificat în metale și nemetale.

Metalele - sunt elemente chimice, situate în partea stângă a sistemului periodic și care datorită rețelei metalice pe care o formează au o serie de proprietăți fizice specifice precum: luciu caracteristic, bun conducător de căldură și electricitate, ductil și maleabil, solid la temperatură obișnuită (cu excepția mercurului).

În sistemul periodic al elementelor 80 % sunt metale și datorită unor proprietăți specifice aceste se pot împărți în 7 subcategorii și anume: Metale alcaline, metale alcalino-pământoase, metale tranziționale, metale prețioase, *metale grele*, actinide, lantanide.

Nemetalele

Sunt acele elemente din partea dreaptă a sistemului periodic care se disting prin proprietăți de ionizare și legare

Aceste proprietăți au la bază faptul că nemetalele sunt puternic electronegative, câștigând electroni de valență de la alți atomi mai ușor decât îi cedează.

Elementele chimice care intră în categoria nemetalelor sunt halogenii (grupa 7), gazele nobile (grupa 8) și următoarele elemente, în ordinea numărului atomic: hidrogen (**H**), carbon (**C**), azot (**N**), oxigen (**O**), fosfor (**P**), sulf (**S**), seleniu (**Se**)

Cu excepția este hidrogenului, care este de obicei plasat în colțul din stanga sus, alături de metalele alcaline, nemetalele se găsesc în partea dreaptă, sus, în tabelul periodic.

Spre deosebire de metale, care sunt conductoare electrice, un nemetal poate fi un izolator sau un semiconductor.

Nemetalele pot forma legături ionice cu metalele prin atragerea electronilor sau legături covalente cu alte nemetale prin punerea în comun de electroni.

Există doar 12 nemetale cunoscute, în comparație cu peste 80 de metale, dar nemetalele alcătuiesc marea parte a Pământului, în special în straturile superioare (atmosfera). Multe nemetale (H, N, O, F, Cl, Br, I) sunt diatomice, iar majoritatea sunt **poliatomice**.

Sistemul periodic al elementelor chimice

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602																
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00642	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.304											13 Al Aluminum 26.9815386	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938045	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933195	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90547	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905451963	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanides and Actinides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98040	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Lanthanides and Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium [288]	116 Uuh Ununhexium [292]	117 Uus Ununseptium [294]	118 Uuo Ununoctium [294]

For elements that do not have stable isotopes, the half-life is given in parentheses.

Tabelul Periodic Designare si Fata este Aparata © 1997 Michael Davah, <http://www.ptable.com/> Last updated January 18, 2010

57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

Curs nr. 2

Conținut: Substanțe simple și substanțe compuse. Soluții și amestecuri

Legături chimice

Dintre toate elementele chimice cunoscute pe Pământ numai gazele rare se găsesc în natură sub formă de atomi liberi, celelalte se găsesc sub formă de substanțe simple sau compuse în care atomii sunt legați între ei.

Atomii sunt instabili și tind să se stabilizeze prin interacțiuni cu alți atomi formând molecule sau cristale.

Aceste interacțiuni se realizează prin intermediul învelișului electronic având loc acțiuni de cedare, acceptare sau punere în comun de electroni în tendința elementelor de a dobândi o configurație stabilă de dublet sau octet pe ultimul strat asemănătoare cu configurația unui gaz rar.

În funcție de natura lor și a modului prin care se realizează legăturile chimice se pot clasifica în:

- Legături între elemente
 - » Legătura ionică
 - » Legătura covalentă și coordonativă
 - » Legătura metalică
- Legături între molecule
 - » Legătura van der Waals
 - » Legătura de hidrogen

Natura legăturilor chimice este extrem de importantă atunci când este vorba de chimia mediului întrucât ele influențează în mod hotărâtor comportamentul substanțelor chimice într-un anumit factor de mediu.

Acizi și baze

Termenul de acid provine din limba latină a cuvântului *acidus* care înseamnă acru.

În 1663 Boyle a arătat că acizii înroșesc hârtia de turnesol și descompun piatra de var. În contrast substanțele care albăstresc hârtia de turnesol și au gust leșiativ au fost numite alcalii

În 1774 Rouelle a introdus termenul de bază, ca fiind substanțe ce reacționează cu acizii și dau săruri.

Definiția noțiunilor de acizi și baze a cunoscut de-a lungul timpului diverse stadii fiind enunțate diverse teorii cele mai cunoscute fiind:

- *Teoria disociației electronice*
- *Teoria transferului de protoni*
- *Teoria electronică*

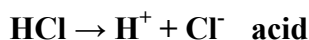
Teoria disociației electronice

Conform acestei teorii acizii sunt substanțe care în mediul apos eliberează ioni de hidrogen (H^+), iar în aceleași condiții bazele eliberează ioni hidroxil (OH^-)

Apariția ionilor de H^+ determină caracterul acid al soluției.

Apariția ionilor OH^- determină caracterul bazic al soluției.

Aceste afirmații pot fi exemplificate prin disocierea unor acizi și baze în soluții apoase conform reacțiilor:



Mai mult prin reacția dintre un acid și o bază se formează o sare și apă, deci reacția de neutralizare este o reacție de legare a ionilor de H^+ cu ionii de hidroxil OH^- .



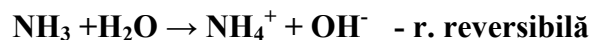
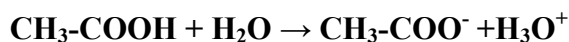
Teoria transferului de protoni

Teoria disociației electronice are anumite limite întrucât se cunosc substanțe cu caracter bazic dar care nu conțin ioni OH^- așa cum se cunosc substanțe acide dar care nu conțin ioni H^+ .

În 1923 Brønsted și Lowry au enunțat teoria transferului de protoni conform căreia un acid este o substanță care poate ceda protoni, iar baza este o substanță care poate primi protoni.

Prin pierderea unui proton un acid A se transformă într-o bază conjugată B;

Prin combinare bază B cu protonul apare acidul conjugat A.



Toate reacțiile care au loc prin transfer de protoni se numesc reacții protolitice.

Teoria electronică

Gilbert Newton Lewis a fost savantul care a enunțat teoria electronică conform căreia acidul este o moleculă sau un ion care poate accepta o pereche de electroni, iar baza este o moleculă sau un ion care poate dona una sau mai

multe perechi de electroni. Astfel s-a putut demonstra reacția de formarea ionului hidroniu (H_3O^+)



în care protonul este un acid, iar apa este baza; oxigenul are două perechi de electroni liberi; poate accepta un proton

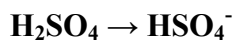
Conform teoriei electronice s-a putut demonstra faptul că proprietățile acide apar și la substanțe care nu au hidrogen în moleculă



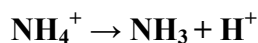
Tipuri de acizi și baze

După Brönsted și Lowry, există trei tipuri de acizi și trei tipuri de baze:

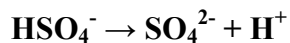
- **Acizi neutri** - acele molecule care eliberând protoni trec în baze conjugate anionice: (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O etc.)



- **Acizi cationici** - cationi care prin eliberare de protoni trec în baze conjugate care sunt molecule neutre



- **Acizi anionici** sunt totii anionii monovalenți care provin din acizii polibazici (acizii care eliberează mai mulți protoni)



Tăria acizilor și bazelor

Tăria acizilor și bazelor este o proprietate extrem de importantă atunci când vorbim de chimia mediului întrucât ea poate genera diverse reacții sau fenomene care pot influența în mod negativ calitatea factorilor de mediu. Mai mult aceasta ne indică și reactivitatea speciilor acide sau bazice, dându-ne informații despre stabilitatea lor în factorii de mediu

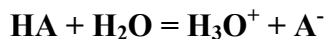
Clasificarea acizilor și a bazelor după tăria lor s-a făcut luându-se în considerare gradul lor de disociere în soluțiile apoase. Astfel atât acizii cât și bazele se pot clasifica în două categorii și anume:

- Acizi și baze tari - total disociați în soluții apoase
- Acizi și baze slabe - parțial disociați în soluții

O altă clasificare s-a făcut după valoarea constantei de aciditate și de bazicitate

Constanta de aciditate (K_a) este o mărime care ne indică gradul de disociere a unui acid în soluții apoase. Ea se calculează cu raportul dintre concentrațiile produșilor de reacție și concentrațiile speciilor reactante:

Exemplu:



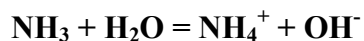
$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-] / [\text{HA}] \times [\text{H}_2\text{O}]$$

În funcție de valoarea constantei de aciditate acizii se împart în patru categorii:

- Acizi foarte slabi – $K_a = 10^{-7} - 10^{-11}$
- Acizi slabi - $K_a = 10^{-4} - 10^{-7}$
- Acizi de tărie mijlocie - $K_a = 10^{-2} - 10^{-3}$
- Acizi tari - $K_a = 10$

Constanta de bazicitate este o mărime care ne indică gradul de disociere a unei baze în soluții apoase. La fel ca și în cazul acizilor constanta de bazicitate se calculează cu raportul dintre concentrațiile produșilor de reacție și concentrațiile speciilor reactante:

Exemplu:



$$K_b = [\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]$$

La fel ca și acizii, bazele se împart în patru categorii în funcție de valoarea constantei de bazicitate:

- baze foarte slabe – $K_b = 10^{-7} - 10^{-11}$
- baze slabe - $K_b = 10^{-4} - 10^{-7}$
- baze de tărie mijlocie - $K_b = 10^{-2} - 10^{-3}$
- baze tari - $K_b = 10$

Săruri

Sunt compuși chimici care rezultă în urma reacției dintre un acid și o bază numită și reacție de neutralizare.

Reacțiile de neutralizare pot avea loc între:

- Acid tare + bază tare
- Acid tare + bază slabă
- Acid slab + bază tare
- Acid slab + bază slabă

Tăria acidului și a bazei din care provine sarea sunt extrem de importante pentru chimia mediului, întrucât hidroliza acestora în soluții apoase imprimă pH-ul soluției. Astfel:

Sărurile provenite dintr-un acid tare și o bază tare au în soluție o reacție neutră (ionii acestor săruri nu reacționează cu apa), Exemplu NaCl.

Sărurile provenite din celelalte combinații formează soluții cu caracter slab acid sau bazic în funcție de reacția pe care aceștia o dau cu apa (generează protoni sau ioni hidroxil) (FeSO_4 – hidroliza acidă; CaCO_3 – hidroliză bazică).

Procesul prin care un ion destabilizează un atom de hidrogen (proton) din molecula apei se numește hidroliză

Oxizii

Sunt compuși chimici care conțin în formula lor chimică cel puțin un atom de oxigen și un alt element.

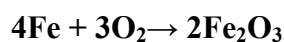
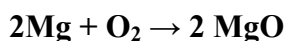
Procesul de combinare a unui element chimic cu oxigenul poartă numele de oxidare.

Cei mai mulți se găsesc în crusta Pământului sub formă solidă ca rezultat al oxidării elementelor chimice cu oxigenul din aer sau apă.

În funcție de elementul chimic de care se leagă atomul de oxigen, oxizii se pot clasifica în două categorii și anume:

- Oxizi ai metalelor (CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , CuO , SiO_2 etc.)
- Oxizi ai nemetalelor (CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , SO_3)

Oxizii de metal, conțin de obicei un anion de oxigen în starea de oxidare -2 și rezultă din reacția acestora cu oxigenul din aer sau apă. Procesul mai poartă numele de coroziune.

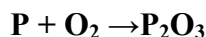
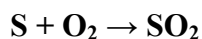
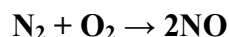
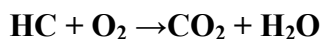
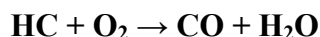


Pentru unele metale acest proces este benefic; metalul se acoperă cu un strat subțire de oxid ce protejează metalul de acțiunea oxigenului. Procesul poartă numele de pasivare a metalelor (ex Al_2O_3).

Unii dintre oxizii metalelor există în natură sub formă hidratată (adică sunt legați de una sau mai multe molecule de apă ($\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_{2x}$).

Oxizii nemetalelor rezultă din procesele de combustie a compuşilor chimici ce conțin aceste nemetale.

Exemple:



Soluții

Sunt amestecuri omogene formate din două sau mai multe componente care se găsesc dispersate unele în altele la nivelul particulelor chimice. Aceste componente nu se pot separa prin filtrare sau centrifugare. Din punct de vedere cantitativ, soluțiile conțin două componente și anume:

- Componenta care dizolvă numită dizolvent, solvent, mediu dispersie și care se află în exces
- Componente care se dizolvă numite corp solubil, solut, solvat, substanță dizolvată sau dispersată și care se găsesc în cantitate mai mică

După starea de agregare soluțiile se clasifică în:

- Soluții gazoase (amestecuri de gaze)
- Soluții lichide
 - » Gaz în lichid
 - » Lichid în lichid
 - » Solid în lichid
- Soluții solide (aliajele)

Procesul prin care o substanță solubilă trece în soluție poartă numele de ***Solvatare***.

Concentrațiile soluțiilor

O mărime extrem de importantă ce caracterizează soluțiile este concentrația soluțiilor.

Concentrația reprezintă raportul dintre corpul solubil și solvent. Sub o altă formă concentrația reprezintă cantitatea de corp solvit raportată la unitatea de volum de soluție.

În chimia mediului ca de altfel în toate celelalte ramuri ale chimiei, se folosesc mai multe modalități de exprimare a concentrațiilor soluțiilor. Cele mai uzuale forme de exprimare sunt:

Concentrația procentuală de masă - numărul de grame de corp solubil la 100 g soluție

Concentrația procentuală volumetrică - numărul de grame de corp solubil la 100 ml soluție

Concentrația molară sau molaritatea - numărul de moli de corp solubili într-un litru de soluție

Concentrația molală sau molalitatea - numărul de moli de corp solubil din 1000 g soluție

Concentrația normală sau normalitatea - numărul de echivalenți gram de corp solubil într-un litru de soluție

Titrul soluțiilor (T) - cantitatea de corp solubil exprimată în grame existentă la 1 ml de soluție

Soluții tampon

Sunt amestecuri de substanțe al căror pH în mediu apos este puțin sensibil cu diluarea precum și la adăugarea de cantități mici de acizi sau baze.

Sunt formate dintr-un acid slab și sarea sa cu o bază tare sau o bază slabă și sarea ei cu un acid tare.

Ex; HAc și NaAc, NH_4OH și NH_4Cl

Menținerea constantă a pH-ului se explică prin prezența componentei acide care va lega ionii OH^- și a componentei bazice care va lega protonii

Coeficientul de solubilitate

Solubilitatea este proprietatea unei substanțe de a se amesteca cu moleculele unei alte substanțe numită solvent. Ea depinde de natura substanței și de natura solventului, depinde de temperatură și de regimul de agitare.

Solubilitatea se exprimă prin coeficient de solubilitate $[\alpha]$, care reprezintă cantitatea maximă exprimată în grame a unui corp care se poate dizolva la o anumită temperatură în 100 g apă

În funcție de valoarea constantei de solubilitate substanțele se împart în:

- Substanțe ușor solubile- $\alpha > 10$ g

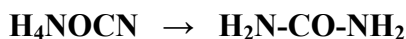
- Substanțe greu solubile – $\alpha < 1$ g
- Substanțe insolubile – $\alpha < 0,01$ g

După cantitatea de corp solvit soluțiile pot fi:

- Soluții diluate
- Soluții saturate
- Soluții suprasaturate
- Soluții concentrate

Compușii organici

Chimia organică, respectiv compușii organici au o istorie relativă recentă, termenul de chimie organică fiind introdus de Berzelius în 1809. Prima clasificare a substanțelor în substanțe organice și anorganice (minerale) a fost făcută în 1775 de către Bergman, iar prima sinteză organică a fost făcută de către Wöhler în 1824, care a reușit să sintetizeze urea pornind de la cianatul de amoniu.



cianat de amoniu uree

În 1851 Kekule introduce noțiunea de chimia compușilor carbonului, iar în 1856 Perkin, prepară quinine.

În 1874 Zeidler prepară DDT și fără să știe introduce în mediu primul poluant organic persistent.

În 1889 Schorlemmer introduce noțiunea de chimia hidrocarburilor și a derivatilor de hidrocarburi, iar după această dată dezvoltarea chimiei și a sintezelor chimice a cunoscut o dezvoltare susținută. Dacă în 1960 se cunoșteau 1.750.000 compuși organici, în 1970 se cunoșteau peste 4 milioane de substanțe organice.

Numărul mare de compuși organici a impus o clasificare a substanțelor chimice cele mai uzuale forme de clasificare fiind:

- După catena de atomi de carbon sau scheletul moleculei
 - Aciclici
 - » Saturati
 - » Nesaturati
 - Ciclici
 - Carbociclici
 - » Saturati (ciclohexan)
 - » Nesaturati (ciclohexena)
 - » Aromatici (benzen)
 - Heterociclici
 - » Cu azot (pirol, piridina)
 - » Cu sulf (tiol)
- După funcția chimică caracteristică
 - Alcoolii
 - Fenoli
 - Compuși carbonilici
 - Compuși carboxilici
 - Compuși halogenați
 - Esteri
 - Eteri

Hidrocarburi

Sunt compuși organici în a căror moleculă există numai carbon și hydrogen.

- Clasificare:
 - Saturate
 - Nesaturate
 - Aciclice
 - Ciclice
 - Aromatiche
- Clase de compuși
 - Alcani
 - Alchene
 - Alchine
 - Arene

Alcani

Se numesc alcani sau parafine compușii organici în care raportul dintre carbon și hidrogen este maxim și corespunde formulei



Denumire: primii patru reprezentanți au denumiri specifice: metan, etan, propan, butan

Pentru următorii reprezentanți denumirile derivă de la denumirea în latină a cifrelor ce corespund numărului de atomi de carbon la care se adaugă sufixul – an (Pentan, hexan, heptan....decan, undecan....etc).

Alchene

Se numesc alchene sau olefine, hidrocarburi aciclice nesaturate, cu o dublă legătură, în care raportul dintre atomii de carbon și hidrogen corespunde formulei:



Denumire: Primii trei termeni denumiri specifice ca ale alcanilor la care se înlocuiește sufixul an cu –enă (etenă, propenă, butenă)

Restul compușilor din denumirea latină a cifrelor + sufixul enă (Pentenă, hexenă.....decenă....etc.)

Alchine

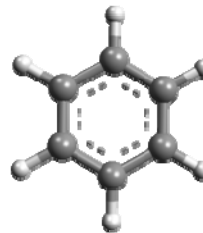
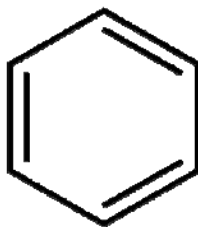
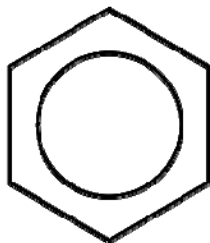
Sunt hidrocarburi care au în molecula o legătură triplă și corespund formulei generale C_nH_{2n-2}

Denumire: Primii trei termeni denumiri specifice ca ale alcanilor la care se înlocuiește sufixul an cu –ină (etină, propină, butină)

Restul compușilor din denumirea latină a cifrelor + sufixul ină (Pentină, hexină.....decină....etc.)

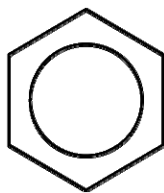
Hidrocarburi aromatice - arene

Cuprind toate hidrocarburi care conțin cel puțin un nucleu benzenic.

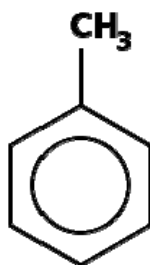


Structura benzenului

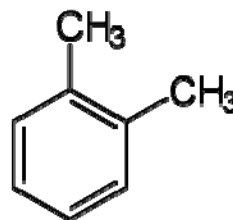
Reprezentanți:



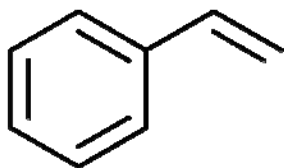
Benzen



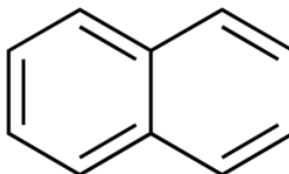
Toluen



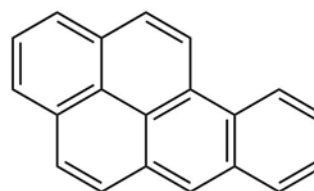
Xilen



Stiren



Naftalină



Fenantren

Pe lângă hidrocarburi adică acele substanțe organice care conțin în moleculă doar atomi de carbon și hidrogen există în chimia organică o multitudine de alte clase de compuși derivați de la hidrocarburi ca de exemplu derivați halogenați, alcooli, fenoli, eteri, aldehide, cetone, acizi carboxilici, esteri, aminoacizi, tioli, pirani etc, despre care se va vorbi la momentul potrivit.

Curs nr. 3

Conținut: Definiții: contaminarea și poluarea chimică. Componenta calitativă și cantitativă a mediului. Clasificarea surselor de poluare și a poluanților.

DEFINIȚII

Știința mediului: studiază interacțiunile dintre componentele fizice, chimice și biologice ale mediului. Ea se adresează în special asupra fenomenului de poluare și de degradare a mediului sub acțiunea activităților umane și a impactului asupra biodiversității și dezvoltării durabile a comunităților la scară locală și globală. Este un domeniu interdisciplinar ce înglobează diferite științe precum fizica, chimia, biologia, geologia, geografia etc., aplicate pentru a înțelege interacțiunile moleculelor în sisteme naturale.

Chimia mediului: studiază comportamentul chimicalelor în mediu, interacțiunile acestora cu factorii de mediu precum și factorii care contribuie la alterarea (transformarea) lor. Domeniile principale: poluarea aerului, apelor și solurilor.

Contaminare chimică a mediului înseamnă orice modificare calitativă - cantitativă a componentei chimice naturale ale factorilor fizici de mediu (apă, aer, sol).

Poluare chimică a mediului înseamnă orice contaminare chimică a mediului care duce la abaterea factorilor fizici ai mediului de la comportamentul și rolul lor natural, cu rezultate finale de afectare ale ecosistemelor până la om.

Componenta calitativă se modifică prin apariția în mediu a unor componente chimici alții față de componenta naturală. De exemplu apariția în aer a pesticidelor, dioxinelor, freonilor etc.

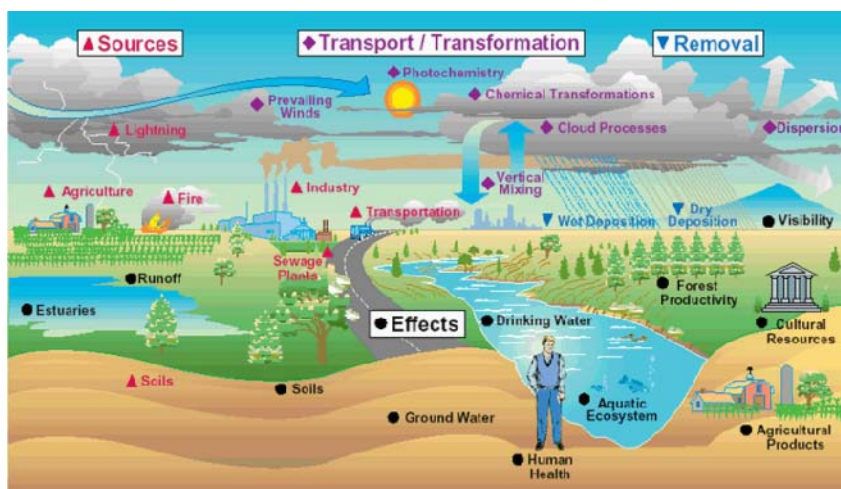
Componenta cantitativă a factorilor de mediu se modifică prin scăderea sau mărirea nivelurilor de concentrație a chimicalelor prezente în mod natural în mediu (de exemplu ozon sau dioxid de carbon).

Obs. Modificarea acestor două componente poate duce la **contaminare sau poluare chimică**

Căile de pătrundere a poluanților chimici în mediu:

Poluanții chimici pătrund în mediu prin intermediul celor trei factori principali și anume aer, apă, sol.

Odată pătrunse în mediu chimicalele trec dintr-un factor de mediu în altul, schimbul realizându-se între atmosferă, oceane și biote.



Căile de pătrundere a poluanților în mediu (sursa: <http://www.tuv-sud.com/home-com/resource-centre/publications/e-ssentials-newsletter/food-health-e-ssentials/e-ssentials-3-2015/food-and-the-environment-safety-begins-at-the-source>)

Nivelul chimicalelor pe pământ este influențat de stabilitatea lor la transformările biotice și abiotice, mobilității relative prin aer, apă sol și biote.

Surse de poluare

Sursele de poluare ale mediului pot fi clasificate în două categorii și anume:

- **Surse naturale** (erupții vulcanice, incendii, descărcări electrice, radioactivitatea naturală)

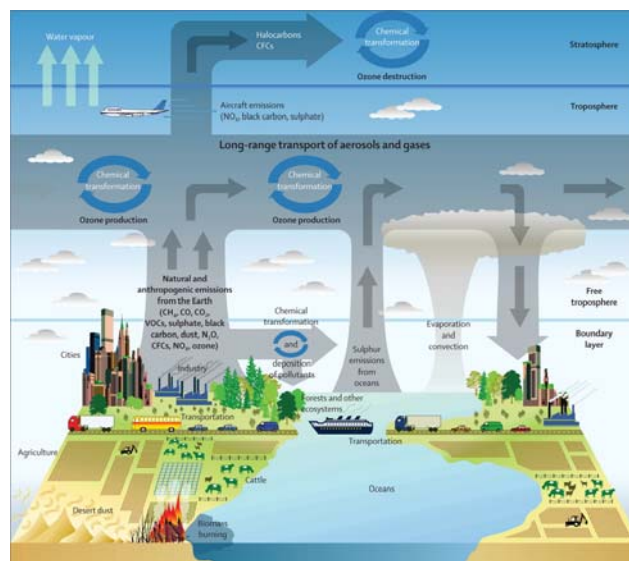
Ex: H₂S, Ozon, CO, izotopi radioactiv

- **Surse antropice** (activități industriale, agricole, menajere)

Ex: pesticide, dioxine, freoni, gaze combustie, detergenți, agenți de înălbire, deșeuri menajere etc.

Din sursele antropice poluanții pot ajunge în mediu prin diverse căi precum:

- Depozitarea improprie a deșeurilor menajere și industriale
- Utilizarea pesticidelor sintetice pentru agricultură
- Scurgeri accidentale (în procesul de fabricare, transport și utilizare a chimicalelor).
- Arderea combustibililor
- Surse industriale prin procese tehnologice etc.



(Sursa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140673614606176>)

Clasificarea surselor de poluare

Pentru o mai bună gestionare a surselor de poluare acestea necesită o clasificare.

Cele mai uzuale modalități de clasificare sunt:

- După origine
 - Natuale
 - Antropice
- După formă
 - Punctuale
 - Liniare
 - De suprafață
- După înălțime
 - Joase ($h < 50\text{m}$)
 - Medii ($50\text{-}100\text{ m}$)
 - Înalte ($h > 150\text{m}$)
- După mobilitate
 - fixe
 - mobile
- După regimul de funcționare
 - Continue (emisie constantă)
 - Intermediare
 - Instantanee
- După compoziție
 - Surse de combustie,
 - Surse de COV
 - Surse radioactive etc.

Clasificarea poluanților

La rândul lor poluanții pot fi clasificați:

- După starea de agregare:
 - Gaze (CO , SO_2 , NO_x)
 - Solide (deșeuri solide, PM)
 - Lichide (acizi, pesticide, carburanți etc)
- După natura lor:
 - Poluanți anorganici (metale, gaze, acizi, baze etc)
 - Poluanți organici (carburanți, PAH, PCDD/F etc.)
 - Poluanți organometalici (PbEt_4 , $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{AsH}(\text{CH}_3)_2$)
- După proprietăți
 - Lipofili (carburanți, pesticide organoclorurate, HAP, etc.)
 - Hidrofili (acizi, baze, săruri, oxizi metale grele etc.)

Un alt aspect ce trebuie luat în considerare atunci când se face o clasificare a poluanților este efectul pe sănătate (toxicitatea) pe care aceștia îl au precum și persistența și mobilitatea lor în factorii de mediu. Aceste aspecte vor fi tratate în detaliu pentru diverse clase de poluanți chimici.

Curs nr. 4

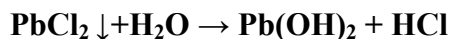
Conținut: Clasificarea poluanților. Proprietățile de bază ale poluanților organici și anorganici

Proprietățile de bază ale poluanților

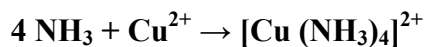
Poluanții anorganici

Stabilitatea, transformarea și mobilitatea poluanților anorganici în factorii de mediu este un rezultat al proprietăților pe care aceștia le au și care le permit să fie antrenati în diverse procese chimice. Cele mai importante proprietăți sunt:

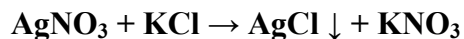
1. Hidroliza (proprietatea unor săruri de a destabiliza un atom de hidrogen din molecula apei)



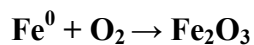
2. Complexare cu formare de complecși solubili



3. Precipitare și coagulare



4. Oxidare



5. Fotoliză



6. Speciere în faza apoasă

“Forma sub care se găsește un element într-un punct dat în timp și spațiu”. (depinde de starea de oxidare și pH).

Exemplu:

As (III) este forma redusă, iar într-un mediu cu deficit de oxigen și la pH=2.9 apare ca specie neutră - arsenit $\text{As}(\text{OH})_3$

As (V) formează acidul arsenic (H_3AsO_4)

- în medii bine oxigenate, la pH=3-6 apare ca ion H_2AsO_4^-
- la pH>7 apare ca HAsO_4^{2-}
- Mediu puternic bazic apare ca AsO_4^{3-}

6. Adsorbție-desorbție pe faza solidă (sedimente, sol, praf) proprietate care permite fixarea poluanților sau/și transportul lor în medii acvatice sau atmosferă

Poluanții organici

În condiții naturale ($T=25^\circ\text{C}$, $p=1 \text{ atm.}$) poluanții organici pot fi solizi, lichizi, gazoși. Transferul acestor poluanți între apa și aer se poate realiza prin:

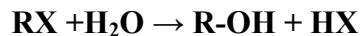
- **Evaporare**
- **Solubilizare**
- **Volatilizare**
- **Sorbție/desorbție**

Ex:

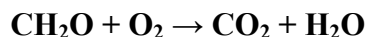
- transferul benzenului din benzină în aer (volatilizare)
- transferul benzenului din apa (unde este dizolvat) în aer-volatilizare

Transformări abiotice ale poluanților organici

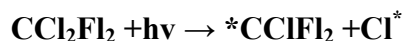
1. Hidroliza



2. Reacții oxidare



3. Reacții fotochimice



Transformări biotice ale poluanților organici

Unii poluanți organici au viață scurtă în mediu deoarece servesc ca hrană pentru unele microorganisme. Acest lucru face ca poluanți respective să fie descompuși sub acțiune microbiană în compuși cu structuri moleculare mai simple și cu toxicitate mai scăzută. Procesul poartă numele de biodegradare.

Biodegradarea = degradarea sub acțiunea biotelor (organisme vii)

Biodegradarea - ruperea compușilor organici prin activitate microbiană chiar până la compuși simpli precum bioxid de carbon și apă.

Biodegradabilitatea - calitatea unei substanțe organice de a fi degradată prin mijloace organice într-un anumit interval de timp.

Termeni folosiți

- Degradabilitatea biologică
- Persistență
- Recalcitranță
- Mineralizare

Degradabilitatea biologică - posibilitatea ca un material organic să fie schimbat datorită acțiunii microbiene în alt compus.

Persistența – proprietatea prin care o substanță chimică poate fi degradată numai dacă sunt îndeplinite o serie de condiții (T, pH, biomasă etc.)

Recalcitrantă - o substanță organică nu poate fi degradată în nici o condiție, rezistentă mare microorganisme

Mineralizarea –conversia completă a compușilor organici la CO₂ și apă.

Pentru alți poluanți efectul microorganismelor este limitat din diverse motive (nr. mic de microorganisme de degradare, structuri ale poluanților rezistente la microbi, condiții adverse de mediu etc.) ceea ce duce la o acumulare a acestora în factorii de mediu (persistență ridicată în factorii de mediu) și în ecosistemele aferente (Bioacumulare).

Bioacumularea - creșterea concentrației unor chimicale în tesuturi ale unor organisme vii datorită expunerii

Bioacumularea se realizează în două faze:

- Bioconcentrare (creșterea concentrației în organism cu fiecare expunere)
- Biomagnificare (creșterea concentrației în cadrul lanțului trofic ce constituie sursă de hrană pentru organisme vii).

Curs nr. 5

Conținut: Chimia atmosferei. Clasificarea poluanților aerului. Poluanții primari și poluanții secundari ai aerului. Schema de formare a poluanților secundari

Chimia atmosferei

Studiază compoziția chimică a aerului și procesele chimice care au loc în atmosferă. Componentii atmosferici pot fi clasificați în:

- Compuși gazoși
- Radicali liberi
- Particule solide
- Particule lichide

Principalele clase de compuși prezente în atmosferă sunt:

- Compușii anorganici
- Compușii Organici
- Compușii Organometalici

Poluanții aerului

Definiție: Poluarea atmosferică reprezintă “prezența substanțelor chimice în atmosferă, rezultate din activitățile umane sau din procesele naturale, producând efecte adverse omului și mediului în general.

Poluarea aerului are ca efect degradarea calității aerului în urma prezenței chimicalelor sau altor materiale ce au contaminat atmosfera. Poluanții aerului pot fi clasificați în:

- Poluanții urbani tipici precum gaze de ardere cu conținut de oxizii de azot, CO, SO₂, hidrocarburi, O₃, particule materiale (PM) respectiv Pb având ca principalele surse transportul și procese industriale.
- Poluanții rurali tipici precum pesticide, oxizi de azot NO_x, nutrienți având ca surse principale arderea biocombustibililor și chimizarea agriculturii.
- Poluanți anorganici (gaze, lichide sau particule materiale solide)
- Poluanți organici (gaze, lichide sau particule materiale solide).
- Poluanți organometalici

O trecere în revistă a principalilor poluanți atmosferici, a concentrațiilor, surselor și a modului de eliminare este prezentată în continuare:

Principalele gaze în urme din atmosferă, în aer uscat, în apropiere de nivelul solului			
Gaz sau specie	Procent în volum	Sursa majoră	Mod de îndepărtare din atmosferă
CH ₄	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Biogenă ^b	Fotochimică
CO	$\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$	Fotochimică, activități antropogene	Fotochimică
N ₂ O	$3 \cdot 10^{-5}$	Biogenic	Fotochimică
NO _x ^d	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotochimică, fulgere, activitate antropogenă	Fotochimică
HNO ₃	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimică	Spălare de către precipitații
NH ₃	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogenă	Fotochimică, spălare de către precipitații
H ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	Biogenă, fotochimică	Fotochimică
H ₂ O ₂	$10^{-8} - 10^{-6}$	Fotochimică	Spălare de către precipitații
HO• ^c	$10^{-13} - 10^{-10}$	Fotochimică	Fotochimică
HO ₂ • ^c	$10^{-11} - 10^{-9}$	Fotochimică	Fotochimică
H ₂ CO	$10^{-8} - 10^{-7}$	Fotochimică	Fotochimică
CS ₂	$10^{-9} - 10^{-8}$	Activitate antropogenă, biogenă	Fotochimică
OCS	10^{-8}	Activitate antropogenă, biogenă, fotochimică	Fotochimică
SO ₂	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	Activitate antropogenă, fotochimică, vulcanică	Fotochimică
CCl ₂ F ₂ ^f	$2,8 \cdot 10^{-5}$	Activitate antropogenă	Fotochimică
H ₃ CCl ₃ ^g	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	Activitate antropogenă	Fotochimică

a – nivele în absența unei poluări intense;
b – din surse biologice;

(sursa: Lupea și colab., 2008)

Poluanții anorganici din atmosferă

Poluanții anorganici ai atmosferei sunt constituiți din:

- gaze anorganice : ozon, oxizi de carbon, oxizi de azot, oxizi de sulf, amoniac, hidrogen sulfurat.
- metale: Al, Fe, Ca, Si, Na, Sb, Se, V, Zn, Hg, Pb, Cd.
- acizi: acid azotic, acid sulfuric
- săruri: sulfatul de amoniu, azotatul de amoniu

Poluanții organici din atmosferă

- Compuși metanici (CH₄)
- Compuși non-metanici
 - Compuși organici volatili (COV, freoni)
 - Compuși organici semivolatili (HAP, ftalați)
 - Compuși greu volatili (dioxine, PCB, pesticide)

Majoritatea materiei organice în atmosferă provine din surse naturale, doar 1/7 este rezultatul activităților umane.

Acest raport este rezultatul producerii metanului, CH₄, prin descompunerea anaerobă a materiei organice din apă, sedimente și sol:



Obs: Emisiile gazoase ale animalelor domestice adaugă 85 milion tone metrice de CH₄ în atmosfera în fiecare an

Compuși organici volatili (COV), sunt prezenți în atmosferă în stare gazoasă și sunt la nivelul de concentrație de 0,1 – 10 μg/m³ aer. Emisia VOC-urilor din sursele naturale este de 5,5 ori mai mare decât cea cauzată de activitățile umane

Compuși organici semivolatili (SVOC), în aer ambiental sunt de ordinul pico și nanogramelor/m³ aer, iar ca stare de agregare pot fi și ca vapori și ca particulele asociate .

Compuși organici nevolatili (NVOC), sunt prezenți în aer la niveluri de concentrații și mai mici.

Obs: USEPA a inventariat în 1985 zeci de mii (63.000 de mii) de compuși chimici din care 90% sunt substanțe organice. Mii dintre acești compuși se găsesc în aer. Se apreciază că 189 de contaminanți ai aerului sunt periculoși (HAP), iar dintre aceștia 166 (88 %) sunt de natură organică.

Surse naturale de poluanți ai aerului

Principalele surse naturale de poluare și poluanții generați sunt:

- Vulcanii: SO₂, particule materiale (PM) – cenușă
- Incendierea pădurilor: CO, CO₂, NO_x, PM
- Furtuni, vânt puternic: particule materiale (PM)
- Vegetație vie: Hidrocarburi (HC), polen (conifere)
- Vegetație în descompunere: CH₄, H₂S
- Sol: Viruși, praf
- Mare: Particule de sare
- Animale (bovine): CH₄

Surse antropogene

Au apărut odată cu viața în comun a omului în spații limitate, dar efectele vizibile sunt situate la începuturile epocii industriale. Țările cele mai poluate și cele mai poluante până în 1970 au fost țările dezvoltate.

Sursele antropice de poluare a atmosferei sunt legate de:

- arderea diferiților combustibili
- rafinării de petrol
- diferite industrii
- chimicale folosite în agricultură
- depozitarea reziduurilor
- operații militare

Aceste surse pot fi schematizate conform tabelului (sursa: Haiduc Iv., 2006)

Sursa	Poluanți	Efecte
5,4% - procese industriale 6% - arderea combustibililor (sursa staționară) 78,6% - transport 10% - alte surse	CO	Modificarea climei la nivel global
78,6% - transport 41,7% - arderea combustibililor 3,7% - procese industriale 1,3% - alte surse 85% - arderea combustibililor 7,7% - procese industriale 7,1% - transport 0,1% - alte surse 59% - praf 15,3 % - eroziuni datorate vântului 14,3% - agricultura 47,2 % - procese industriale 43,5% - transport 5% - arderea combustibililor 4,4% - alte surse	NO _x (N ₂ O, NO, NO ₂) SO _x (SO ₂ +SO ₃) PM VOC	NO ₂ - component al smogului fotochimic, toxic în concentrații mari NO - se oxidează în aer la NO ₂ N ₂ O - relativ inert SO ₂ - distruge vegetația, materialele de construcții, efecte asupra sănătății (ataca sistemul respirator) SO ₃ - corosiv puternic, ploi acide --- ---
smog fotochimic transport arderea combustibililor	O ₃ și oxidanți fotochimici	distruge vegetația, materialele de construcții
transportul arderea combustibililor proces industriale	PAH	---

Poluanții primari și secundari ai atmosferei

După modul de pătrundere a poluanților în aer aceștia pot fi clasificați în:

- **Poluanții primari**
- **Poluanți secundari**

Poluanții primari sunt poluanții rezultați din procese naturale (vulcani, incendii) și mai ales din activități umane, emiși direct în atmosferă. Cei mai reprezentativi sunt CO, SO₂, NO₂, majoritatea hidrocarburilor și particulelor materiale

Poluanții secundari sunt poluanții rezultați din reacții ale poluanților primari cu alți poluanți sau componenți comuni ai aerului. Printre poluanții secundari se numără SO₃, HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂, O₃, peroxiacetilnitratul (PAN), majoritatea sărurilor provenite de la azotat și sulfat.

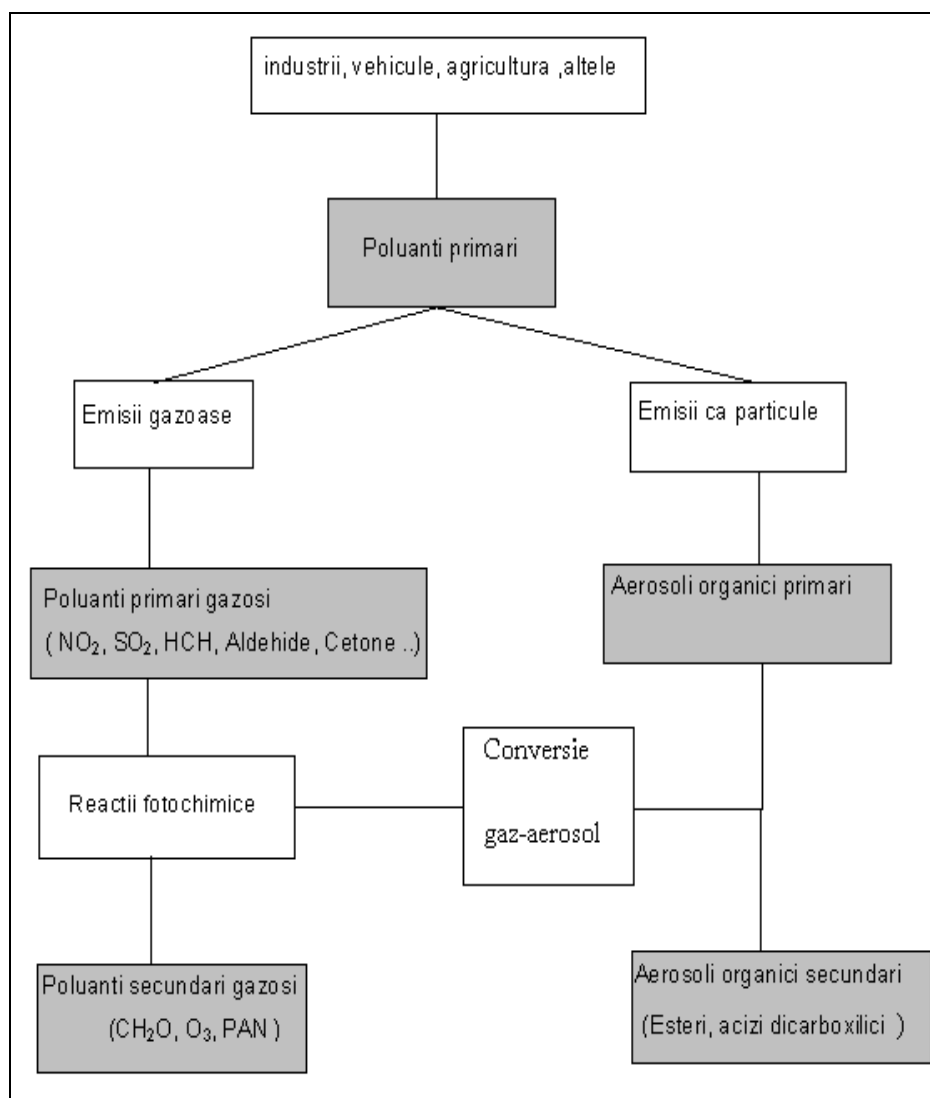
Poluanții primari provin din diverse surse precum:

- Transport 56 %
- Combustie 14,8 %
- Procese industriale 6,6 %
- Depozitarea deșeurilor 1,6 %
- Alte surse 21 %

Ca și procentaj poluanții primari conțin:

- CO 60%
- NO_x 11,3%
- COV 8,8%
- SO₂ 8,2%
- PM 11,8%

Poluanții odată ajunși în atmosferă sunt supuși la o serie de tranformări sau interacțiuni, în urma cărora iau naștere poluanții secundari. O schemă de formare a poluanților secundari poate prezentată în felul următor:



(sursa: Haiduc Iv., 2006)

Curs nr. 6

Conținut: Procese chimice în atmosferă. Fotoliza, reacții radicalice, de oxidare și acido-bazice. Transportul și transferul poluanților în atmosferă.

Procese chimice în atmosferă

Influențează compoziția chimică a atmosferei într-o locație dată.

Sunt influențate de prezența unor specii chimice reactive și de factorii climatici.

Sunt responsabile de formarea poluanților secundari.

Intervin în ciclubiogeochemic al unor elemente (C, N, S).

Includ reacții sau procese chimice precum:

- Fotochimice (ionizare sau fotoionizare)
- Reacții radicalice
- Reacții de oxidare
- Reacții acido-bazice

Procesele fotochimice

Se produc ca urmare a absorbției de către speciile chimice a radiației solare.

În urma absorbției de radiație rezultă o moleculă excitată electronic sau ioni.



Molecula excitată este instabilă și foarte reactivă și tinde să se implice în diverse procese pentru a se stabiliza

Pierderea energiei se realizează prin:

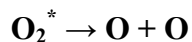
- Stingere fizică (pierderea energiei în favoarea altei molecule)
- Fotodisociere
- Reacția directă cu alte specii
- Fotoionizare
- Luminiscentă
- Transfer intermolecular

Exemple

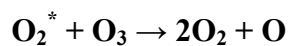
- Stingerea fizică



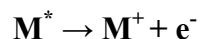
- Fotodisocierea



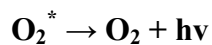
- Reacția directă cu alte specii



- Fotoionizarea

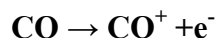
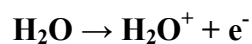
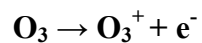
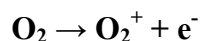
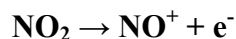


- Luminiscentă



Observație: Cele mai frecvente procese chimice care au loc în atmosferă sunt fotodisocierea și fotoionizarea

Exemple de reacții de fotoionizare



Reacțiile radicalice

Se datorează prezenței în atmosferă a radicalilor liberi

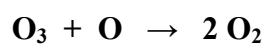
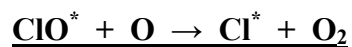
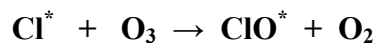
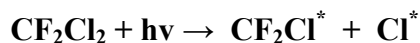
Radicalul liber reprezintă grupe de atomi ce conțin electroni neîmperecheați

Radicalii liberi iau naștere datorită radiației solare care scindează o moleculă în radicali încarcați electronic

Reacțiile în care sunt implicați radicalii liberi sunt reacții în lanț, iar în atmosferă orice reacție în lanț începe cu un proces fotochimic în care se produce un ion sau un radical liber.

Exemple reacții în lanț în atmosferă:

Degradarea ozonului sub acțiunea freonilor



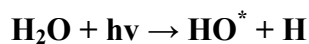
Radicalul hidroxil (OH^*) și hidroperoxil (HO_2^*)

Sunt cele mai reactive specii chimice din atmosferă.

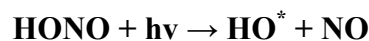
Radicalul HO_2^* rezultă din procesele de degradare a compușilor organici precum metanul sau formaldehida.

Radicalul HO^* se formează prin mai multe mecanisme și anume:

- Fotoliza apei - la altitudini înalte



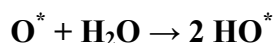
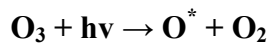
- Fotoliza acidului azotos



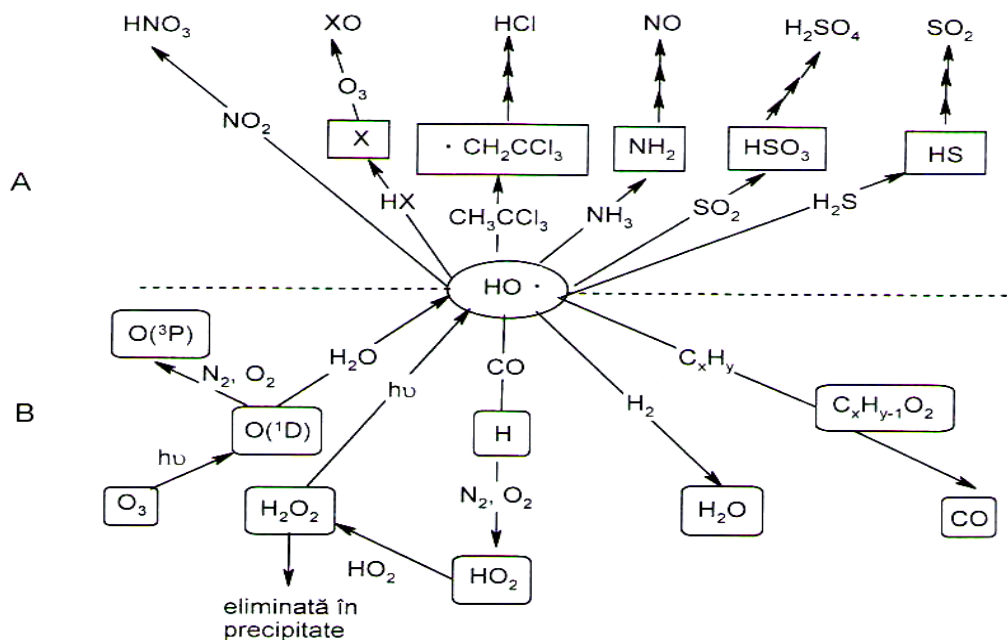
- Fotodisocierea apei oxigenate



- Fotoliza ozonului



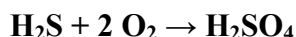
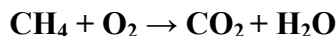
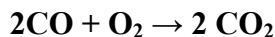
Îndepărtare radicalului OH^* din atmosferă (după Lupea și colab., 2008).



Reacții de oxidare

Sunt reacțiile datorate oxigenului atmosferic cu specii chimice prezente în aer.

Sunt reacții destul de complexe care implică disocieri fotochimice urmate de reacții radicalice.

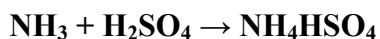
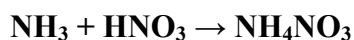
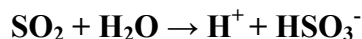
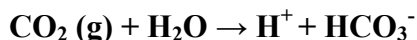


Reacțiile de oxidare sunt importante pentru că ele contribuie la eliminarea unor specii chimice iritante sau toxice, împiedicând astfel acumularea acestora în atmosferă.

Reacții acido-bazice

Au loc între specii cu caracter acid și specii cu caracter bazic

Exemple:



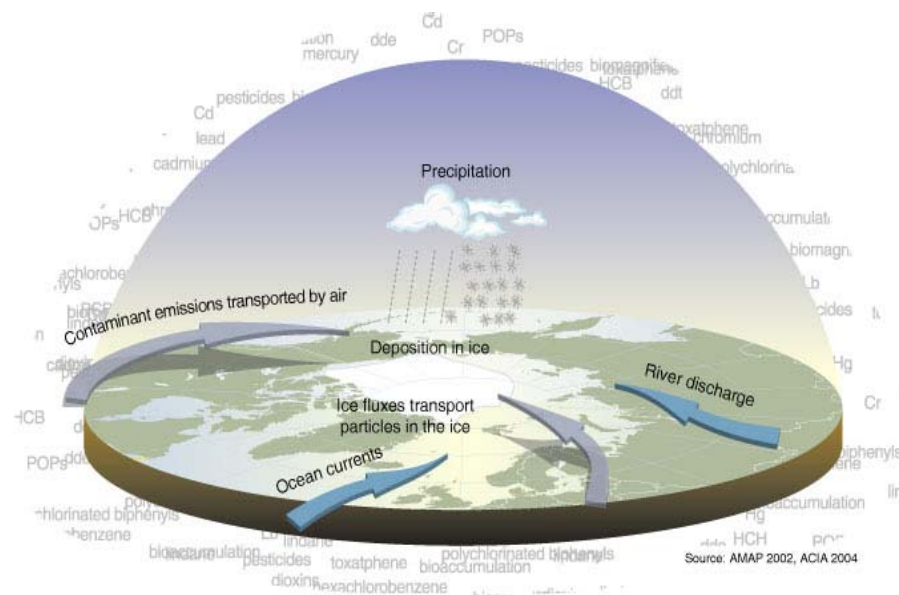
După cum se vede din setul de reacții de mai sus, reacțiile acido-bazice sunt răspunzătoare de formarea azotaților și sulfaților de amoniu, dar și a acidului azotic și sulfuric, componenți de bază ai ploilor acide. Totodată ele sunt răspunzătoare de eliminarea din atmosferă a unor gaze cu efect iritant precum NH_3 , SO_2 și NO_x contribuind astfel la procesul de autoepurare a atmosferei.

Transportul și transferul poluanților în atmosferă.

Unul dintre cele mai spinoase probleme legate de poluare atmosferică o reprezintă poluarea zonelor arctice. Pluanții atmosferici, în marea lor majoritate gazoși pot fi transportați pe distanțe lungi astfel încât ei pot să apară la mii de kilometri de sursa lor de emisie. Astfel în ultima perioadă se mediatizează tot mai mult apariția în zonele arctice a unor poluanți toxici și persistenți și care pun în pericol sănătatea ecosistemelor.

Anual în Zona Arctică rezultă din activitățile comunitare mai mult de 2 milioane de tone de combustibili și alte 260 de tone de reziduuri periculoase.

Gazele de seră, substanțe ce contribuie la rarefierea stratului de ozon, policlorobifenilii (PCB), pesticidele, metale grele (Pb, Cd, Hg, etc.) și alți contaminanți emiși din țările industrializate din Europa, Asia și America de Nord s-au găsit la mii de kilometri în interiorul Zonei Arctice. Fenomenul poate fi redat astfel:

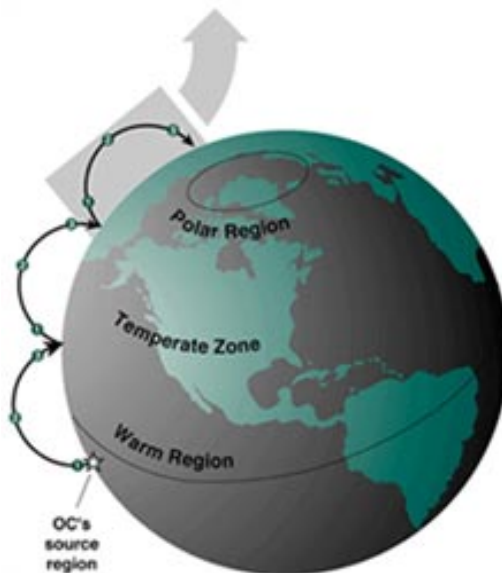


Transportul acestor contaminanți prin aer (calea cea mai importantă) de la sursă la Zona Arctică prin așa numitul «*Efect Grasshopper*» durează de la câteva zile la câteva săptămâni.

Efectul Grasshopper sau distilare la rece se realizează în mai multe etape după cum urmează:

1. Emisia în atmosferă a poluanților din sursa de poluare;
2. Condensarea poluanților în aerul rece din atmosferă și depunerea lor pe sol;
3. Solul mai cald duce la volatilizarea contaminanților care ajung din nou în atmosferă;
4. Transportul poluanților de către vânt înspre nord până când se condensează în zona rece și se depun pe sol din nou;
5. Toate etapele se repetă până când pe sol nu mai este suficientă căldura ca ciclul să continue.

Efectul “Grasshopper” poate fi reprezentat schematic astfel:



(Sursa: <https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/transboundary-pollution>)

Efectului Grasshopper oferă o serie de explicații privind poluarea arctică astfel:

- Nivelul poluanților organici persistenti din Arctica se explică prin transportul acestora pe distanțe lungi pornind de la latitudini mai joase.

- Contaminarea radioactivă se datorează surselor primare, cum au fost testările armelor nucleare(1950-1980); din centrale nucleare Europene (Sellafield-1970 și Cenobil-1986)
- 2/3 din metalele grele din aerul Arctic se datorează activităților industriale din Peninsula Kola, complex industrial din Norilsk, din Ural și din Bazinul Pechora.
- Activități industriale din nordul Rusiei și Peninsula Kola sunt surse principale de sulf, dar și de contaminanți radioactivi.
- Compușii sulfului și azotului provin din industriile și din producerea de energie în zonele îndepărtate de zona Arctică (Asia, Canada, SUA etc.)

Ecosistemul arctic este extrem de sensibil la schimbări climatice, iar pentru ultimele decenii s-a constatat o creștere a temperaturii medii pentru perioada de iarnă arctică de 3-6 ori mai mare în raport cu media globală prezisă pe baza nivelului gazelor de seră.

În acest sens dacă temperatura solului va crește pentru următorii 50-100 de ani cu 2-5 grade, pentru Regiunea Arctică se așteaptă o creștere de 10 grade. În acest caz consecințele legate de topirea ghețarilor asociate cu modificarea căilor de migrare ale animalelor sălbatice și păsărilor migratoare vor fi semnificative.

Curs nr. 7

Conținut: Poluanții anorganici de referință. Poluanții organici ai aerului. Compuși metanici și non-metanici

Poluanții anorganici de referință “criteria pollutants”

Sunt un grup de poluanți ai aerului care cauzează fenomene de poluare extrem de grave la nivel regional (smog, ploi acide) sau alte efecte pe sănătate (astm bronsic, boli ale aparatului respirator sau circulator).

Sunt incluși în această categorie:

- **Monoxidul de carbon (CO)**
- **Dioxidul de sulf (SO₂)**
- **Oxizii de azot (NO_x)**
- **Ozonul troposferic (O₃)**
- **Particulele materiale (PM₁₀, PM_{2.5})**
- **Plumbul**

Monoxidul de carbon (CO)

Este un gaz incolor fără miros sau gust și este otrăvitor pentru majoritatea animalelor. În interiorul corpului uman se combină cu hemoglobina rezultând carboxihemoglobina un compus stabil ce nu poate fi destabilizat de plămâni. La concentrații de 400 ppm provoacă moartea organismului expus.

În atmosferă CO este un poluant primar, dar și majoritar în aerul urban și rezultă din combustie incompletă a combustibililor fosili.

Este prezent și în fumul de țigară, iar motoarele cu combustie internă furnizează 50% din emisia totală de CO.

Sursele generatoare de CO pot fi clasificate în:

- antropice: arderile incomplete de combustibili fosili
- naturale: incendieri de material vegetal, roci vulcanice (0.01-2%), dizolvat în mantaua pământului,

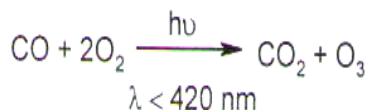
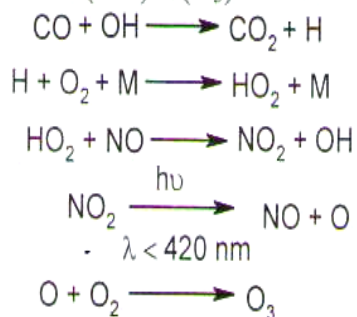
În atmosferă CO are o durată de viață scurtă deoarece prin diferite procese naturale este oxidat la CO₂ participând în mod indirect la efectul de seră.

În mediul urban CO împreună cu aldehydele reacționează fotochimic producând radicali peroxi care la rândul lor reacționează cu oxizii de azot capabili de a reacționa cu ozonul.

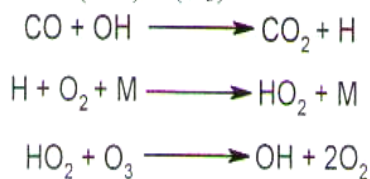
Comportamentul CO în atmosferă

CO are o durată de viață în atmosferă scurtă (câteva ore) deoarece se oxidează la CO₂. În funcție de raportul NO/O₃ monoxidul de carbon poate conduce la formarea sau la degradarea O₃ conform reacțiilor:

când raportul: $C(NO)/C(O_3) > 1/5000$



$C(NO)/C(O_3) < 1/5000$



(sursa: Lupea și colab., 2008)

Oxizii de sulf (SO, SO₂, SO₃)

Sunt gaze de culoare gălbuie, iritante pentru ochi și căile respiratorii și provin din surse:

- Naturale - erupțiile vulcanice
- Antropice- arderi de combustibili fosili
 - » 90% din combustibili fosili ce conțin sulf: cărbune, produsele petroliere
 - » Rafinăriile petroliere, dar și sectoarele industriale de prăjire a sulfurilor metalice emit în atmosferă SO₂.

SO₂ crează probleme respiratorii și provoacă moartea prematură a fătului.

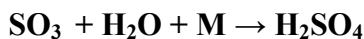
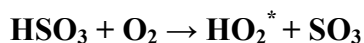
În atmosferă în prezența unor catalizatori (NO₂) formează acidul sulfuric (H₂SO₄), component al ploilor acide.

În concentrații mari SO₂ atacă tesuturile plantelor, acoperișurile clădirilor și statuile.

Comportamentul SO₂ în atmosferă

Oxidarea SO₂ în atmosferă se datorează unor mecanisme omogene (în faza gazoasă) sau heterogene (în faza lichidă).

Oxidarea SO₂ în faza gazoasă duce la formarea acidului sulfuric care datorită presiunii de vapori scăzute se asociază rapid cu particule materiale sau picături de apă. Reacțiile care duc la formarea acidului sulfuric sunt:

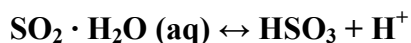
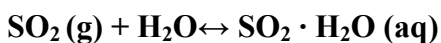


Comportamentul SO₂ în faza apoasă

Comportamentul SO₂ în faza apoasă este mult mai complex și depinde de o serie de factori precum ceața, norii, prezența unor oxidanți (O₃ sau H₂O₂) și a radiației solare. Principalele etape sunt:

- transportul gazului pe suprafața unei particule lichide
- transportul gazului prin interfata gaz-lichid
- stabilirea echilibrului de faze
- reacția propriu-zisă

Aceste etape pot fi rezumate prin setul de reacții:



Oxizii de azot (NO_x)

NO_x este dat de amestecul dintre NO și NO₂, ce apare în procesul de combustie la temperaturi înalte (automobile etc.) în reacția N₂ cu O₂.

NO este responsabil de culoare maro a ceții din orase și crează probleme asupra inimii și plămânilor întrucât poate fi cancerigen la expunere îndelungată.

NO₂ contribuie la formarea ploilor acide.

NO - intervine în procesul de formare a smogului fotochimic.

Principalele surse de oxizi de azot sunt constituite din surse:

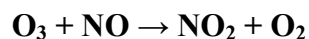
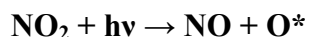
- naturale ale oxizilor de azot se datorează metabolismului unor bacterii din sol
- antropice - arderi de combustibili fosili

Oxizii de azot NO_x reprezintă un amestec de NO și NO₂ a cărui raport este de 0,2-0,5 pe durata zilei și scade către 0 noaptea.

Pe durata câtorva ore NO_x este convertit în acid azotic sau azotați care sunt eliminați din atmosferă prin precipitații sau depuneri uscate (PM).

NO₂ datorită fotolizei se transformă în NO și un atom de O care reacționează cu O₂ formând ozonul troposferic.

Într-o atmosferă poluată moderat NO regenerează NO₂ prin reacția cu O₃ troposferic. Setul de reacții este următorul:

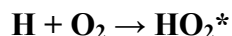
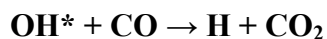


Ozonul troposferic (O₃)

Majoritatea ozonului troposferic apare atunci când oxizii de azot, CO, COV precum xilenul reacționează în atmosferă în prezența luminii.

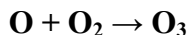
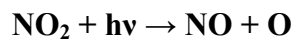
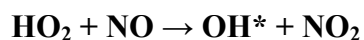
Reacțiile chimice implicate în formarea ozonului troposferic sunt o serie de cicluri complexe în care monoxidul de carbon și COV sunt oxidați în prezența apei și a CO₂.

Oxidarea începe cu reacția dintre CO și un radical hidroxil. Hidrogenul format reacționează rapid cu O₂ rezultând un radical hidroperoxi

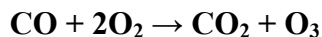


Radicalii hidroperoxi reacționează cu NO rezultând NO₂ care este apoi fotolizat dând naștere la un oxigen atomic.

Acesta reacționează cu o moleculă de oxigen producând ozonul troposferic.

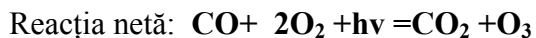
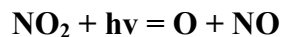
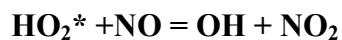
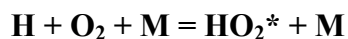
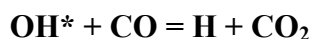


Reacția netă a ciclului este

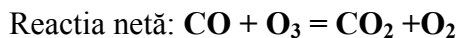
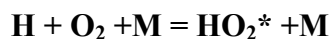
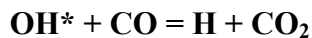
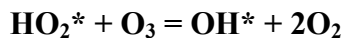


Ciclul se încheie prin reacția radicalului hidroxil cu NO_2 rezultând acidul azotic sau prin combinarea a doi radicali peroxi rezultând un peroxid (R-O-OO-R)

Reacții implicate în formarea ozonului troposferic sunt:



Ozonul troposferic este eliminat din atmosferă printr-un ciclul de reacții radicalice inițiate de reacția dintre radicalul hidroperoxil cu ozonul. Ciclul de reacții implicate în distrugerea ozonului troposferic este următorul:



Pierderea sau formarea de ozon troposferic este influențată de concentrația de NO_x și radicalul hidroxil (OH^*).

Particulele materiale (PM)

Termenul PM include particulele solide, dar și picăturile lichide prezente în aer.

Multe surse antropogene dar și naturale emit direct în aer PM-uri, dar și alți poluanți care reacționează în atmosferă și formează PM-uri.

Atât particulele solide cât și cele lichide au mărimi variate motiv pentru care sunt grupate pe ordine de mărimi, dimensiunea acestora având efecte diferite asupra sănătății.

PM-10 sunt periculoase pentru sănătatea umană deoarece se inhalează și se acumulează în sistemul respirator.

Sunt constituite din aluminosilicați, oxizi ai unor elemente chimice (SiO_2) și au ca surse principale praful din trafic, industrie, agricultură, construcții și demolări, trafic urban.

PM-2,5 sunt particulele cu diametru sub 2,5 și sunt extrem de periculoase pentru că trec de bariera “plămâni” și ajung în corpul uman.

Ele se formează din gaze și condensarea vaporilor la temperaturi înalte pe durata combustiei.

Conțin sulfati, nitrati, compuși de carbon, ioni de hidrogen, compuși organici, metale (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, și Fe).

Au ca sursă majoră arderea combustibililor fosili, vegetația, biomasa, metalurgia.

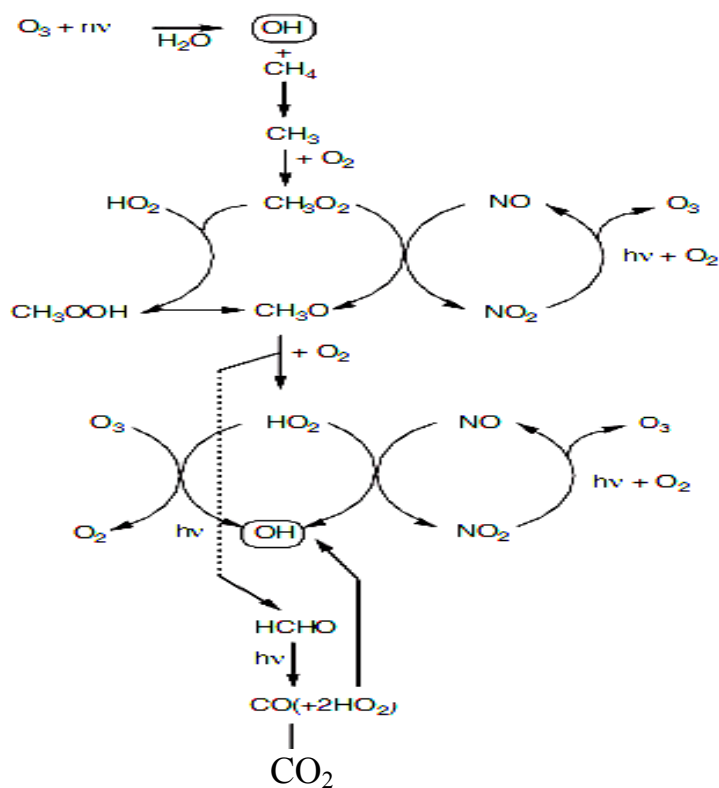
Particulele mai mici (10 - 20 microni) rămân suspendate în aer până când sunt înglobate pe o suprafață (particule în suspensie).

Compușii organici din atmosferă

Au un rol foarte important în chimia atmosferei fiind responsabili de formarea ozonului troposferic și a peroxiacetilnitratului. Chimismul compușilor organici este influențat de radiația solară. Aceasta contribuie la fotoionizarea compușilor organici și la formarea radicalilor liberi ai acestora

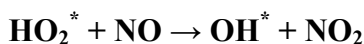
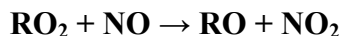
Metanul în atmosferă

Durata de viață a metanului în atmosferă este guvernată de radiația solară precum și de prezența unor specii oxidante (O_3 și H_2O_2). Acesta este oxidat prin reacții radicalice la CO_2 . Un rol important în mecanismul de oxidare îl joacă oxizii de azot responsabili de formarea ozonului troposferic. Schema de oxidare a metanului în atmosferă este prezentată în figura următoare (Ibanez și colab., 2007):



Oxidarea compușilor non-metanici

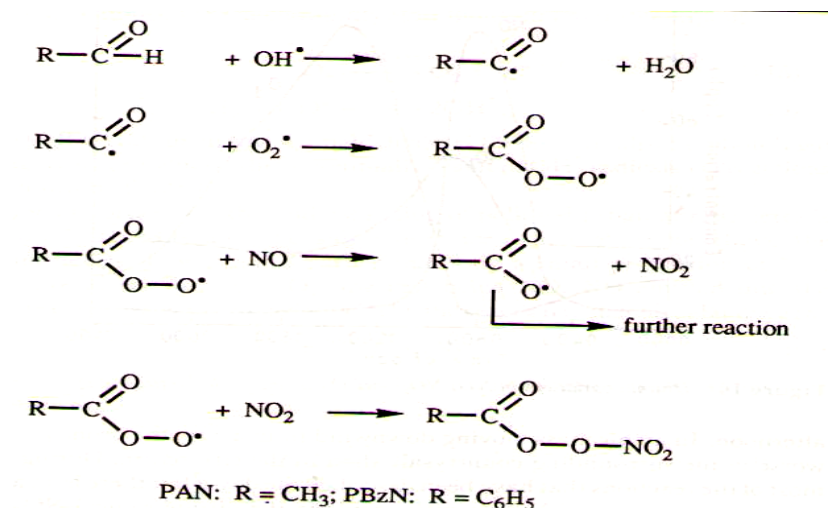
Oxidarea compușilor non-metanici în atmosferă este un proces radicalic în care un rol important îl joacă radicalul hidroxil (OH^*), hidroperoxil (HO_2^*) și oxizii de azot. Reacțiile implicate în acest proces sunt următoarele:



Peroxoacetil nitratul (PAN)

Peroxiacetonitratul- (PAN) este un poluant secundar apare în smogul fotochimic într-o reacție radicalic.

Producerea PAN se datorează prezenței în atmosferă a formaldehidei care se formează în smogul fotochimic prin oxidarea metanului în prezență de oxizi de azot. Setul de reacții care duce la formarea PAN sunt:



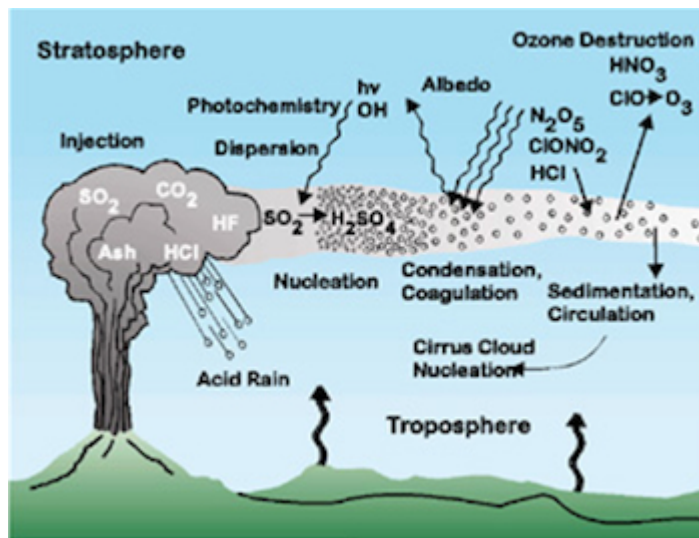
(după: Ibanez și colab., 2007)

Curs nr. 8

Conținut: Efectele poluării aerului. Ploile acide: Smogul chimic și fotochimic. Formarea ozonului troposferic. Depreciere stratului de ozon

Poluarea stratosferică

Poluanții chimici din stratosferă prin reacții fotochimice și radicalice între ei și componenții naturali ai atmosferei produc o serie de poluanți secundari ce au produs efecte îngrijorătoare pentru mediu, nu doar la nivel regional ci chiar la nivel global. O schemă a mecanismului de poluare a stratosferei este redată în figura următoare.



(<https://arstechnica.com/science/2009/10/weighing-the-pros-and-cons-of-stratospheric-geoengineering/>)

Radicalii foarte reactivi din atmosferă precum HO^* , Cl^* , HO_2^* , ClO^* produc o serie de reacții chimice care au ca rezultat o serie de fenomene ce se manifestă la nivel local, regional și global. Printre acestea se numără deprecieră stratului de ozon stratosferic și formarea ploilor acide, aspecte care vor fi tratate în detaliu.

Deprecierea stratului de ozon

Ozonul este constituent natural al atmosferei terestre, fiind prezent la o altitudine între 15 și 40 km și constituie un înveliș protector pentru planetă.

În atmosferă, ozonul constituie aproximativ trei molecule la fiecare zece de milioane de molecule de aer.

Cea mai mare cantitate de ozon, aproximativ 90% se află în stratul cuprins între 8 și 18 km, strat numit stratosferă.

Ozonul stratosferic este vital pentru toate viețuitoarele de pe Terra deoarece este filtrul foarte fin pentru radiația UV-B (radiația UV mai scăzută de 290 nm) biologic nocivă care vine spre Terra

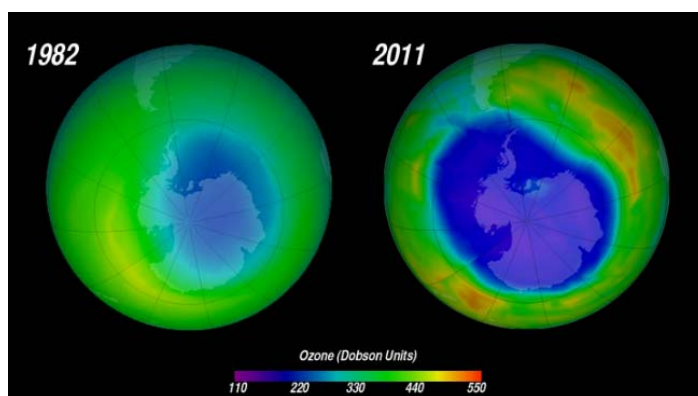


<http://envis.tropmet.res.in/kidscorner/ozone.htm>

În ultimele decenii cercetările atmosferice au scos la iveală faptul că stratul de ozon se depreciază acest lucru datorându-se eliberării de către om a unor compuși chimici care prin diverse procese fotochimice generează specii chimice care reacționează cu ozonul stratosferic. În această categorie de compuși chimici intră cloroflorocarbonii (CFC) denumiți și freonii

CFC-uri sau freonii

Clorofluorocarbonii (CFC) și hidroclorofluorocarbonii (HCFC) au fost inventate în anii 1920 și sunt compuși chimici compuși din carbon, clor și fluor. Acești compuși în stratosferă, datorită radiației ultraviolete eliberează atomii de clor care duc la epuizarea stratului de ozon. Au fost folosiți ca agenți de refrigerare în frigidere și în aerosoli, dar au fost interzise în 1987, după ce o gaură în stratul de ozon între 15 și 30 cm a fost descoperită deasupra Antarcticii ce reapare anual în octombrie. De atunci, a existat o subțiere considerabilă a stratului, expunând pământul la radiații nocive.

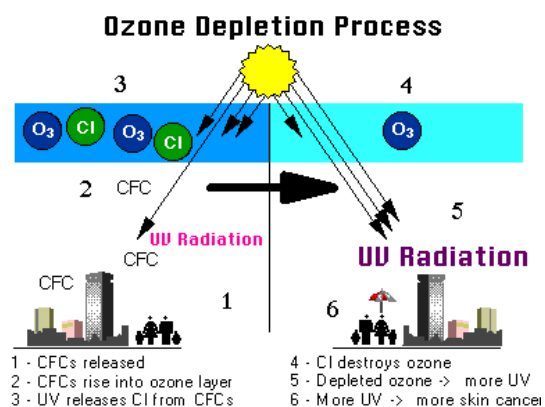


(Sursa: <http://guardianlv.com/2014/03/ozone-depletion-due-to-gases-banned-27-years-ago/>)

În Chimia stratosferei se presupune că peste 80 de specii sunt implicate în reacții cu ozonul.

Freonii și N_2O sunt periculoși și datorită timpului lor de rezidență mare în troposferă. Durata de viață în atmosferă a unor freoni precum este CFC-11 și CFC-12 este de 45 respectiv 100 de ani, astfel că ei continuă să fie periculoși și după ce nu mai sunt folosiți. Deși emisiile de CFC-uri sunt mult mai mari în țările dezvoltate, datorită transportului prin atmosferă toată planeta este în final afectată.

Cantitatea de ozon din stratul de deasupra Antarcticii a scăzut la jumătate din nivelul natural, iar scăderea la nivel global se cifrează la 3-5%.



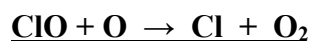
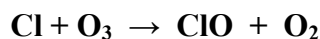
(după: <http://envis.tropmet.res.in/kidscorner/ozone.htm>)

Ultimele studii au dovedit ca CFC-urile pot suferii reacții de declorurare în medii anaerobice, alcaline, cum ar fi câmpurile de orez, sedimente de apă dulce, acvifere și ape marine anoxice

Freonii și ozonul

Freonii nu sunt toxici, nu sunt inflamabili, sunt gaze chimice inerte, fără probleme pentru troposferă.

Moleculele de freoni trec prin difuzie în stratosferă, unde sunt supuse *fotolizei* cu formare de atomi de clor, care catalizează procesul de distrugere a moleculelor de ozon conform reacțiilor:



În general putem include și celelalte molecule ce catalizează distrugerea stratului de ozon: NO_x , vapori de apă care formează radicali de tip X sau XO.

Efectele poluării atmosferice

Principalele efecte datorate poluării atmosferice sunt cele date de formarea poluanților secundari care duc la fenomene de poluare secundară cu efecte globale și anume:

- **ploi acide**
- **smog chimic și fotochimic**
- **încălzire globală**

Ploaia acidă

Termenul de ploaie acidă include toate precipitațiile ale căror pH este < 5.6 și include: ceata, roua, zăpada, lapovița. În știința mediului pe lângă termenul de ploaie acidă se mai utilizează și termenul de depunere acidă.

Depunerea acidă se referă la depunerea pe suprafața pământului a soluțiilor de acizi, a gazelor acid (SO_2) și a sărurilor acide (NH_4HSO_4)

Depunerile acide care înglobează și ploaia acidă au loc atunci când SO_2 și NO_2 emiși la arderea combustibililor fosili sau la erupții vulcanice se combină cu vapori de apă din atmosferă și revin la sol sub formă de ploaie, zăpadă sau ceață.

Ploaie: apa din nori sub formă de precipitație lichidă.

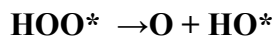
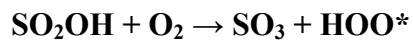
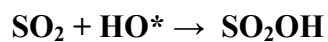
Apa de ploaie din atmosfera curată, după ce dizolvă CO_2 , reduce pH-ul la 5,6.

Inglobarea unor specii acide duce la scăderea valorii pH-ului sub 5.6

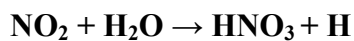
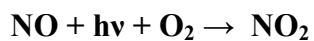
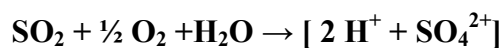
Orice ploaie cu $\text{pH} < 5,6$ este ploaie acidă.

Formarea ploilor acide implică o serie de reacții radicalice a SO_x și NO_x cu specii reactive din atmosferă.

Reacțiile sumare a poluanților secundari (SO_3 și NO_2), formați din cei primari (SO_2 , NO), care duc la formarea ploilor acide sunt:



Reacția globală:



Reacția globală:



Poluanții atmosferici acizi se combină în parte cu săruri ale unor acizi mai slabi sau mai volatili formând săruri noi.

Compoziția ploilor acide

Cationi	%	Anioni	%
H^+	67	SO_4^{2-}	61
NH_4^+	12	NO_3^-	24
Ca^{2+}	8.4	Cl^-	14
Na^+	6.0		
Mg^{2+}	3.6		

Efectele ploilor acide:

Distrug vegetația, atacă clădirile și acoperișurile acestora, influențează chimismul solurilor și a apelor de suprafață.



(Sursa: https://www.roportal.ro/articole/despre/efectele_ploilor_acide_3716/)

Ploile acide sunt mai frecvente în zonele în care emisiile de gaze de ardere cu conținut ridicat de SO_2 și NO_x sunt mai intense (aglomerări urbane, termoelectrale, combinate siderurgice etc.), dar datorită mișcărilor curenților de aer și implicit al norilor acestea afectează și zone mai îndepărtate. În general ploile acide au efecte devastatoare pentru agricultură atunci ele se produc după o perioadă de secetă îndelungată, deoarece acumularea de specii acide în atmosferă este mai mare.

Smogul chimic și smogul fotochimic

Termenul **Smog** este format din contopirea a două cuvintele din limba engleză smoke acre înseamnă fum și fog care înseamnă ceață.

Smogul este un amestec de ceață solidă sau lichidă și particule de fum, formată în condiții de umiditate crescută și de calm atmosferic.

Ceața este provocată de formarea unui strat de aer rece staționar la nivelul solului, odată cu scăderea temperaturii din timpul nopții. Acest fenomen este denumit inversiune de temperatură.

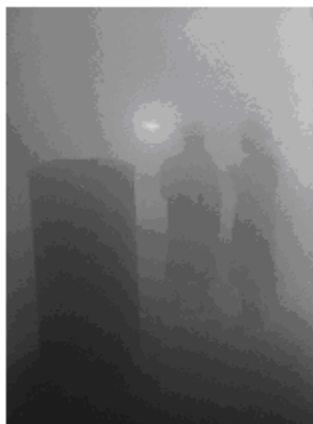
În mod normal aerul mai apropiat de sol este mai cald decât aerul de deasupra și de aceea se ridică. În funcție de condițiile atmosferice în care se formează se disting două tipuri de smog și anume:

- smog de iarnă sau smog Londonez
- smog de vară sau smog fotochimic.

Smogul chimic (Londonez)

Smogul Londonez a fost semnalat pentru prima dată în 1952 și s-a soldat cu mii de morți. Acest rezultat al poluării atmosferice a fost primul semnal de alarmă legat de poluarea atmosferică cu consecințe serioase.

Smogul Londonez a durat 5 zile din 4 până în 10 decembrie. În 4 decembrie 1952, un anticiclone a acoperit zona Londrei, iar viteza vântului a fost foarte mică ceea ce a generat un calm atmosferic ridicat. În schimb umiditatea a fost foarte mare ceea ce a permis formarea unei cețe foarte groase.



**Smog chimic
Londra 1952**



Smog chimic, Beijing, China

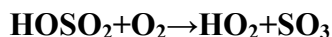
(sursa: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Kinetics/Case_Studies%3A_Kinetics/Smog)

În 5 decembrie în aerul londonez erau mii de tone de funingine neagră, particule lipicioase de gudron și dioxid de sulf, provenind în primul rând din arderea

cărbunilor de calitate mai slabă pentru încălzirea locuințelor, particule de clorură de sodiu și sulfat de calciu.

Particulele de fum din ceață au determinat culoarea galben-brună a acesteia.

Apa din ceață s-a condensat în jurul particulelor de funingine și gudron, iar SO₂ a format în interiorul acestor particule, acid sulfuric (ploaie acidă). Reacțiile care duc la formarea smogului chimic sunt:



Apariția smogului chimic a fost posibilă deoarece fumul din apropierea solului a fost foarte dens, soarele nu a putut pătrunde și aerul a rămas rece și staționar 5 zile până când vânturile din vest l-au dus peste Tamisa și apoi în spre Marea Nordului.

Din măsurătorile de fum efectuate la Galerie Națională din Londra în acele zile s-a stabilit că SO₂ a ajuns la 700 ppb în aerul Londrei (de șapte ori peste normal), iar PM10 la 14 mg/m³ (de 56 de ori peste normal).

Smogul fotochimic sau smogul de vară

Are ca și component principal ozonul și a fost observat pentru prima dată în Los Angeles în 1940. Se manifestă ca o pâclă maronie și reprezintă o formă nouă de poluare a aerului foarte prezentă în special în marile aglomerări urbane.

S-a dovedit că fenomenul este generat de automobile, inversie termică și de radiația solară.

Conform studiilor de specialitate nivelul natural de ozon în troposfera curată este de 10-15 ppb, dar la creșterea concentrației hidrocarburilor și a NO în atmosferă, nivelul ozonului troposferic poate crește la 30 ppb.



Smog fotochimic în Los Angeles

(sursa: <http://more-sky.net/word/photochemical-smog.html>)

Compoziția smogului fotochimic

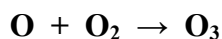
În gazele de eșapament în urma reacției dintre N_2 și O_2 , la temperatură înaltă, apare NO.

NO se oxidează rapid în atmosferă la NO_2 , gaz toxic de culoare maro roșcat, responsabil și de culoarea smogului.

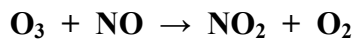
NO_2 este apoi rapid fotodisociat conform reacției:



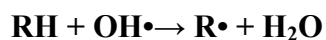
Oxigenul atomic format (specie foarte reactivă) produce apoi ozon prin reacția cu o moleculă de oxigen conform reacției.



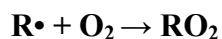
Ozonul poate regenera NO_2 prin reacție cu NO:



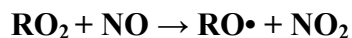
Compușii organici volatili (COV) pot radicalul hidroxil formând compuși organici volatili reactivi și apă conform reacției:



COVurile reactive pot lega oxigenul molecular formând COV oxidați conform reacției:

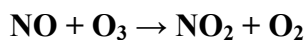
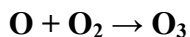
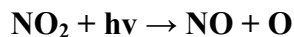
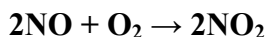
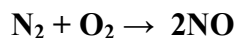


Aceștia pot reacționa cu oxidul de azot formând dioxid de azot și radicali liberi organici conform reacției:

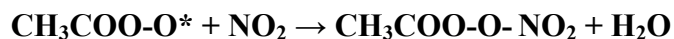
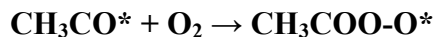
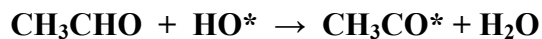
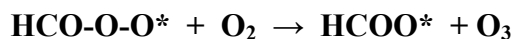
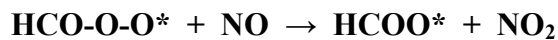
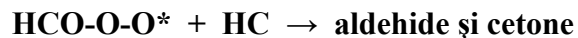
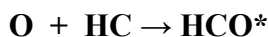


Radicalii liberi formează în continuare aldehide, acizi și peroxiacetil nitrat (PAN), foarte toxic pentru plante și iritant pentru ochi.

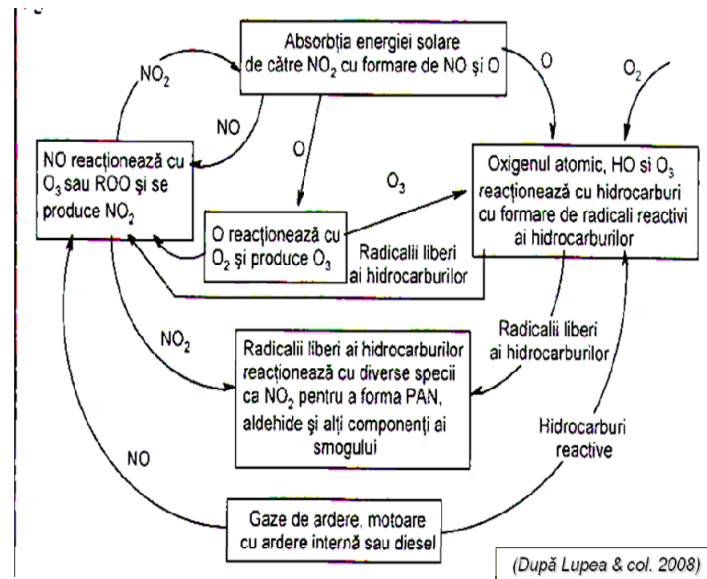
Setul de reacții implicate în smogul fotochimic sunt:



Reacțiile de stabilizare a radicalilor formați sunt următoarele:



Formarea smogului fotochimic poate fi reprezentată schematic astfel:



Încălzirea globală (IG)

Încălzirea globală este un termen intesm mediatizat în ultimele decanii și se referă la creșterea temperaturii medii globale a atmosferei.

După Spencer R. Weart, istoria modificării din ultimele două secole ale climei planetare arată că:

Între anii 100-1870 nivelul CO_2 este de 290 ppm

1896 chimistul Svante Arhenius publică primele calcule ale IG cauzate de emisiile umane de CO_2 și lansează termenul de “efect de seră”.

Între anii 1870-1910 are loc a doua revoluție industrială care are ca rezultat utilizarea fertilizatorilor, dezvoltarea electricității, creșterea populației, cu efecte legate de încălzirea globală.

În 1938 G.S.Callendar publică date ce demonstrează că încălzirea globală se află în plină desfășurare.

În 1957-1958 anul Geofizicii Mondiale R.Revelle arată că oceanele nu au capacitatea de absorbție a CO_2 antropoc.

În 1960 C.D. Keeling constată prin măsurători că nivelul CO_2 din atmosferă crește anual și se fac primele supoziții legate de concentrație de CO_2 din atmosferă și apariția fenomenului de încălzire globală.

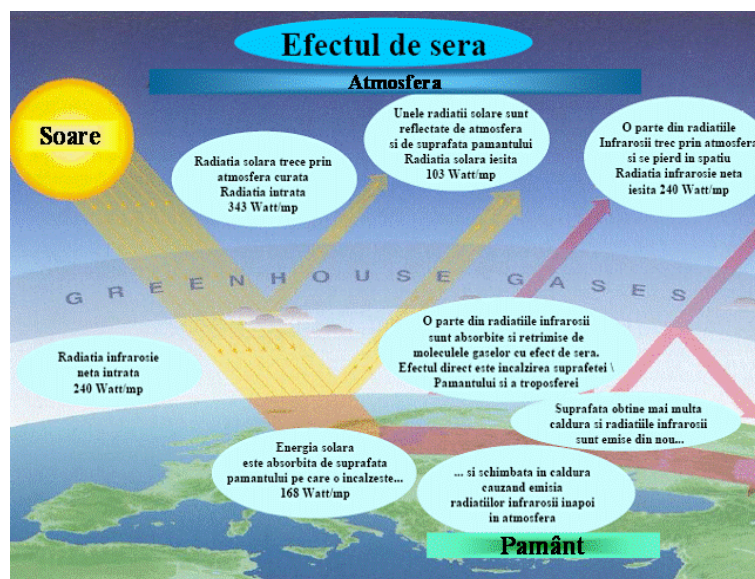
Gazele de seră este un termen colectiv folosit pentru gazele care contribuie la efectul de seră prin absorbție de radiație IR.

Puterea de absorbție a moleculelor gazelor de seră este diferită și prin urmare contribuția acestora la efectul de seră este diferită. Astfel cea mai mare contribuție o are CO_2 urmată de metan, freoni și alte gaze:

Contribuția la efectul de seră a unor gaze

Nr.	Gazul	Contribuția (%)
	Dioxid de carbon	50
	Freon 11 și 12	12
	Alți freoni	7
	Metan	15
	Vapori de apă și dioxid de azot	5
	Ozon	10

Efectul de seră poate fi reprezentat prin următoarea schemă:



(Sursa: <http://www.scribub.com/geografie/Schimbarile-climatice-si-efect42121.php>)

CO₂ – gaz de seră

În perioada preindustrială nivelul CO₂ din atmosferă a fost de 280 ppm, iar în 2005 a ajuns la o concentrație de 379 ppm.

Valoarea din 2005 este un maxim istoric neatins în ultimii 650.000 de ani (variația fiind între 180 și 300 ppm).

Creșterea între 1960-2005 a fost de 1,4 ppm/an, iar 1995-2005 de 1,9 ppm/an.

Sursa principală de CO₂ este arderea combustibililor fosili, despăduririle au contribuție mai mică. Contribuția unor gaze la efectul de seră este comparată cu CO₂ prin așa numitul efect radiativ. Acesta este considerat 1 pentru CO₂ și este calculate ținând cont de timpul de viață a speciilor chimice (tabelul următor).

Gas	Timpul de viață (ani)	Potențialul de încălzire globală (GWP)		
CO ₂		1	1	1
CH ₄	12.0*	62	23	7
N ₂ O	114*	275	296	156

Date bibliografice	Potențialul indirect de Încălzire Globală (IGWP)		
	20 ani	100 ani	500 ani
Daniel and Solomon (1998): un singur model incluzând transformarea CO în CH ₄	2.8	1.0	0.3
Fuglestvedt <i>et al.</i> (1996): Model bidimensional incluzând transformarea CO în CH ₄ și O ₃	10	3.0	1.0
Johnson and Derwent (1996): Model bidimensional incluzând transformarea CO în CH ₄ și O ₃	-	2.1	

CH₄ și oxizii de azot

Nivelul CH₄ a crescut de la 715 ppb (preindustrial) la 1732 ppb la începutul anilor 1990 și la 1774 în 2005.

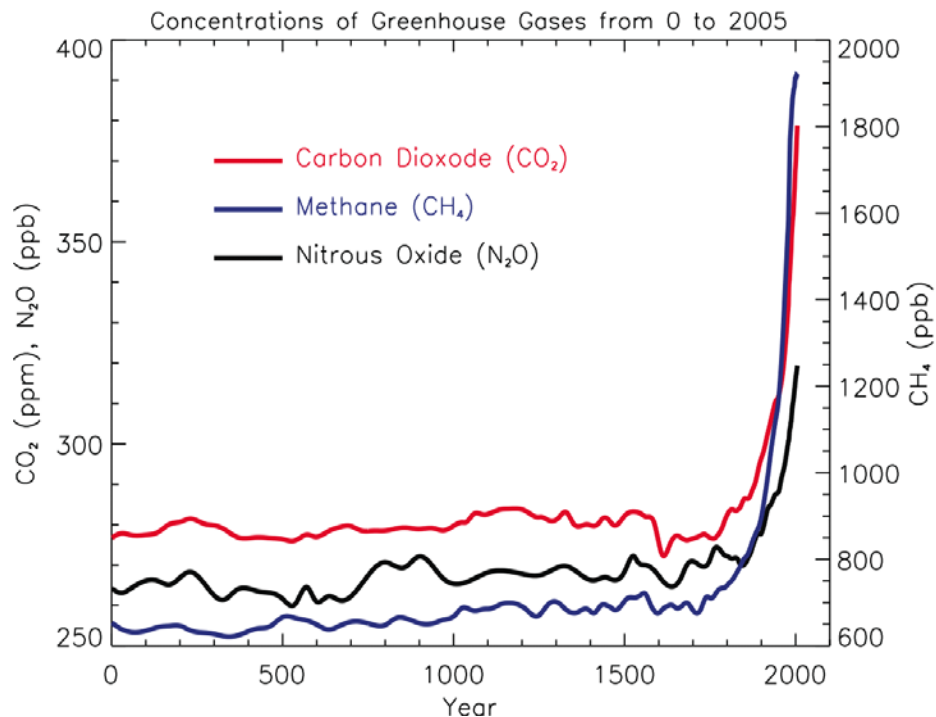
Variația în ultimii 650.000 de ani a metanului au fost între 320 ppb și 790 ppb.

Surse posibile de metan în atmosferă include sursele antropice (agricultura și arderea combustibililor), dar poate fi emis și din alte surse neidentificate încă.

Concentrația globală de oxizii de azot a crescut de la 270 ppb în perioada preindustrială la 319 ppb în 2005.

Ca surse surse mai mult de o treime sunt rezultatul activităților umane în special agricultura.

Variația celor trei cele mai importante gaze cu effect de seră este prezentată în graficul următor:



Sursa: <https://www.ipcc.ch/report/graphics/index.php?t=Assessment%20Reports&r=AR4%20-%20WG1&f=Chapter%202>

Curs nr. 9

Conținut: Chimia hidrosferei. Compoziția chimică a apelor. Procese chimice și biochimice în hidrosferă. Transportul și trenferul poluanților în medii acvatice

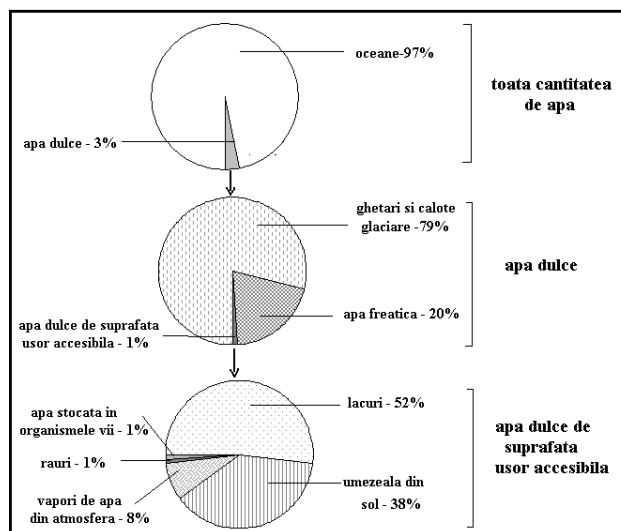
Hidrosfera reprezintă învelișul de apă al pământului și conține diverse tipuri de apă clasificate în trei grupe :

- ape naturale: ploaie, zăpadă, mări, râuri, lacuri si din estuare.
- ape reziduale: industriale, casnice, agricole si municipale
- ape de băut (consum uman)

O altă clasificare a apelor poate fi:

- ape meteorice (precipitații)
- ape de suprafață
- ape subterane

Apa nu este uniform distribuită pe pământ și nici forma de stocare nu este uniformă (figura următoare, sursa: Haiduc Iv., 2006)



Apele naturale sunt sisteme dinamice care conțin materie organică inertă și materie vie cât și specii anorganice sub formă de compuși dizolvați.

Apele reziduale conțin metale toxice și mulți compuși organici.

Poluarea apelor de suprafață se produce atunci când o cantitate prea mare de substanțe periculoase rezistă în apă depășind capacitatea naturală a apei de a le îndepărta, dilua, până la o concentrație nepericuloasă sau a le transforma într-o formă care nu atacă mediul.

Poluarea apelor

Sursele de poluare ale mediului acvatic pot fi *punctuale* și *nepunctuale*.

Sursele punctuale:

- descărcări prin conducte sau șanțuri (provin de la fabrici sau stații de epurare)

Surse nepunctuale:

- descărcări intermitente
- scurgeri de la surse de poluare insuficient controlate
- agricultura

Compoziția chimică a apelor

Compoziția chimică a apei nu este una uniformă ci depinde de:

- substratul geologic pe care îl parcurge precum,
- de dizolvarea unor gaze
- de o serie de reacții chimice ale apei cu solide, lichide sau gaze cu care intră în contact pe durata ciclului ei în natură.

- de compoziția chimică a rocilor
- chimismul componentelor rocilor
- regimul de dezagregare
- condițiile climatice
- procesele biogeochimice

Principalele procese care influențează compoziția chimică a apei sunt:

- depunerile umede sau uscate din atmosferă
- dizolvarea unor gaze
- depunerile de particule provenite de la erupțiile vulcanice
- procesul de evaporare și precipitațiile
- procese de dezagregare
- dizolvarea sau suspensia mineralelor în apele subterane și de suprafață
- procesele de precipitare și depunere a mineralelor dizolvate
- descompunerea materiei organice
- metabolismul florei și faunei acvatice
- adsorbția și procesele de schimb ionic cu sedimentele și coloizii

Câteva exemple cu compoziția chimică a unor ape sunt date în tabelele următoare:

Compoziția chimică a unor ape de suprafață

Sursa	% greutate TSD					
	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺
Marea Moartă	67,2	12,3	12,8	5,3	0,4	2
Marele lac sărat	54,5	32,5	3,3	0,2	7,2	2,3
Ocean	55,5	30,8	3,7	1,2	7,7	1,1

Concentrația principalilor constituenți dizolvați în apă de râu

Concentrația (mg/L apă)							
HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
30,5-58,4	8-15	10,4-13,1	4,8-11,2	3,9-7,8	3,7-6,3	2,4-4	1,0-2,3

Ionii majoritari care definesc salinitatea apei din oceane

Ionii	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	BO ₃ ³⁻
g/L	19	10	1,3	2,68	0,41	0,39	0,14	0,067	0,024

(sursa: Ibanez și colab., 2007)

Procese chimice în apă

Procesele chimice din ape sunt influențate de tipul de apă precum și de interacțiunile speciilor dizolvate cu materia în suspensie și sedimentele.

În general predomină interacțiuni ale acestora cu aerul și sedimentele respectiv procesele fizico-chimice

Interacțiunea apei cu aerul și sedimentele

Chimia hidrosferei poate fi influențată de interacțiunile dintre apă și aer ce are ca rezultat dizolvarea acestora în apă.

Dizolvarea gazelor în apă este influențată de temperatura și presiunea ambientală precum și de capacitatea apei de a adsorbi sau reacționa cu speciile gazoase din atmosferă.

Dizolvarea gazelor non-reactive în apă este guvernată de legea lui Henry conform căreia solubilitatea unui gaz non-reactiv în apă, la temperatură constantă este direct proporțională cu presiunea parțială a gazului de deasupra lichidului.

$$M = \text{constant} \times p_i = K_{HI} \times p_i$$

Unde:

- M- concentrația molară a gazului în soluție
- p_i – presiunea parțială a gazului
- K_{HI} – constanta legii lui Henry

Valorile constantei lui Henry pentru diferite gaze

Gaz	K_{HI} (mol/L atm)	Gaz	K_{HI} (mol/L atm)
N ₂	$6,5 \times 10^{-4}$	CH ₄	$1,4 \times 10^{-3}$
H ₂	$7,8 \times 10^{-4}$	O ₃	$1,3 \times 10^{-2}$
CO	$9,8 \times 10^{-4}$	CO ₂	$3,5 \times 10^{-2}$
O ₂	$1,3 \times 10^{-3}$	SO ₂	1,2

Procese fizico-chimice în hidrosferă

Sunt datorate speciilor chimice dizolvate în apă și materia în suspensie și sedimentele.

Procesele fizice precum precipitațiile, evaporarea sau diferite fenomene de transport pot influența compoziția și transformările diferitelor specii chimice din apă.

Predomină:

- Reacții acido-bazice
- Procese de dezagregare
- Adsorbție
- Schimb ionic
- Oxido-reducere (redox)
- Precipitare
- Formare de coloizi
- Speciație

Reacții acido-bazice în apă

Sunt favorizate de prezența unor specii donor și a unor specii acceptor de protoni. Principala sursă donoare de proton în apă este CO_2 dizolvat din aer precum și cel rezultat din procese biochimice de descompunere a materiei organice. Alte surse de protoni o reprezintă compușii cu N, S, P precum și oxidarea și hidroliza metalelor polivalente de Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}

Acceptorii de protoni includ amine și săruri ale metalelor alcaline și alcalino pământoase (carbonati, bicarbonati, hidroxizi de sodiu, potasiu, calciu, magneziu)

Reacții acido-bazice în apă influențează pH-ul apelor aducând modificări importante ecosistemelor acvatice.

Procese care duc la modificarea pH-ului pot fi sintetizate astfel:

- Procese fizico-chimice

- Acidifiere prin dizolvare de CO_2 în apă
- Acidifiere prin depuneri atmosferice (ploi acide)
- Acidifiere prin oxidarea și hidroliza cationilor metalici polivaleți
- Acidifierea prin oxidarea și hidroliza unor sulfuri metalice (pirită)
- Bazifiere prin dizolvare de carbonați

- Procese biologice

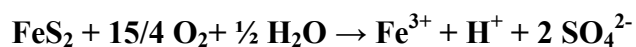
- Fotosinteza și respirația florei și faunei acvatice
- Nitrificarea amoniacului la azotit
- Descompunerea materiei organice cu conținut de sulf ce produce H_2S
- Descompunerea materiei organice vegetale – acizi humici și fulvici

Exemple de reacții acido-bazice în apă

Dizolvarea CO₂ în apă



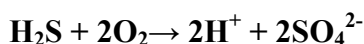
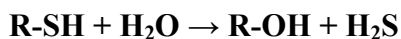
Oxidarea sulfurilor metalice



Nitrificarea



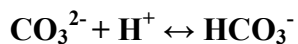
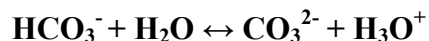
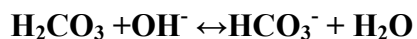
Descompunerea materiei organice cu conținut de sulf ce produce H₂S



Capacitatea de tamponare a apelor

Reprezintă abilitatea apelor de a neutraliza specii acide sau bazice și de a rezista schimbărilor de pH datorat adaosului de specii acide sau bazice în mediu acvatic. Acest lucru se datorează gazelor dizolvate precum și speciilor prezente în apă care în mediu acid se comportă ca o bază, iar în mediu bazic se comportă ca un acid.

Cele mai importante specii sunt CO₂, carbonații și fosfații.



Reacții redox

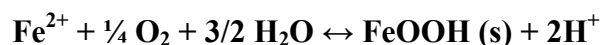
Apar în mediu acvatic datorită speciilor dizolvate în apă.

Procesele de oxidare apar la suprafață datorită concentrației ridicate de O_2 în timp ce procesele de reducere apar în straturile de adâncime datorită concentrației scăzute de O_2 .

Procesele redox influențează solubilitatea unor specii chimice, elementele a căror solubilitate depinde de starea lor de oxidare fiind Fe, Mn, Cr, N, S.

Printre cele mai frecvente reacții redox naturale care au loc în mediul acvatic se numără oxidarea și reducerea speciilor de fier (Fe).

În natură, fierul este prezent în mineralele primare ca formă bivalentă Fe (II). Fe (II) este eliberat prin dezagreagarea acestor minerale într-un mediu bogat în protoni și devine ușor solubilizat și oxidat la Fe (III). În prezența oxigenului se hidrolizează simultan într-un produs oxi-hidroxic de fier insolubil conform reacției:



Formarea complexilor

Formarea de complecși este un fenomen natural în mediul acvatic și este datorat prezenței metalelor care pot forma atât combinații complexe anorganice cât și organice.

Combinațiile complexe sunt variate și includ ionii citrat (prezenți în apele naturale datorită activității biologice) acizii humici și fulvici rezultați din descompunerea plantelor, aminoacizi și materie organică dizolvată rezultată din activități antropice.

Acizii fulvici complexează Mg, Na, Co, Mn, Ca, Cu, Zn

Acizii humici complexează Fe, Al

Capacitatea de legare a acestor acizi naturali pentru ionii metalici este în intervalul de 0,2-0,6 mmol/g, iar ordinea stabilității formării complexe (M-FA) cu unele metale cheie este $\text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Complexarea ionilor metalici de către liganzi în soluție poate fi în concurență cu legarea metalelor pe suprafețe solide. Rezultatul final va depinde de concentrația ligandului, concentrația suprafețelor active de pe sediment sau sol, stabilitatea complexelor metal-ligand în soluție și stabilitatea suprafețelor solide.

Specierea

Speciere în faza apoasă reprezintă “*Forma sub care se găsește un element într-un punct dat în timp și spațiu*”. Specierea este influențată de starea de oxidare și pH și este o proprietate specifică metalelor grele. Din punct de vedere al mediului o importanță deosebită o are specierea arsenului, a mercurului și a cromului, întrucât prin schimbarea numărului de oxidare al ionului metallic se schimbă și toxicitatea compușilor chimici pe care acesta în poate forma.

Exemplu:

- As (III) este forma redusă, iar într-un mediu cu deficit de oxigen și la $\text{pH}=2.9$ apare ca specie neutră de arsenit $\text{As}(\text{OH})_3$
- As (V) formează acidul arsenic (H_3AsO_4) care:
 - în medii bine oxigenate, la $\text{pH}=3-6$ apare ca ion H_2AsO_4^-
 - la $\text{pH}>7$ apare ca HAsO_4^{2-}
 - mediu puternic bazic apare ca AsO_4^{3-}

Formele în stare de oxidare V pot lega radicali metil formând metil-, respectiv dimetil arsina, compuși destul de toxici.

Eliminarea și încărcarea cu specii chimice a apelor

Concentrația speciilor chimice în mediu acvatic este variabilă și se datorează unor procese fizico-chimice care au loc.

Procese:

- Adsorbția pe coloizi, particule în suspensie și sedimente
- Schimbul ionic dintre speciile chimice dizolvate și particule în suspensie și sedimente
- Reacțiile de precipitare și co-precipitare
- Procese de solidificare și depunere datorate vaporăției apei
- Transportul sistemelor coloidale și a sedimentelor în apele de suprafață
- Evaporarea compușilor organici și anorganici din apă

Curs nr. 10

Conținut: Poluanții anorganici ai apelor. Metale grele. Compușii cu azot. Compușii cu fosfor

Metalele în apă

După cum s-a văzut în cursurile anterioare, în apă sunt prezente o serie de metale a căror tip, formă și concentrație este hotărâtoare pentru calitatea apelor.

Metalele din apă se pot clasifica sub diverse forme:

- Metale dizolvate: partea de metale din apă neacidulată care trece printr-un filtru de 0,45 micrometri
- Metale în suspensie: partea de metale din apă neacidulată care este reținută de filtru de 0,45 micrometri
- Metale totale: Concentrația totală de metale din apă determinată după o dezagregare puternică (încă se mai folosește apa regală) sau suma metalelor dizolvate și metalelor în suspensie
- Metale extractibile în mediul acid: Concentrația metalelor din proba de apă după ce proba nefiltrată este tratată la cald cu acid mineral diluat.

!!!! Reprezentanții cei mai studiați din punct de vedere al poluării apelor sunt: cadmiul, cromul, mercurul, plumbul, staniul, arsenul și mangan, iar în cele ce urmează sunt prezentate o serie de aspecte legate de sursele lor de emisie în mediu precum și comportamentul acestor metale în mediul activ.

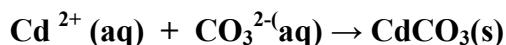
Cadmiul (Cd)

Cadmiul este o otravă cumulativă și nivelul maxim admis în apa de băut este de 0,005 ppm.

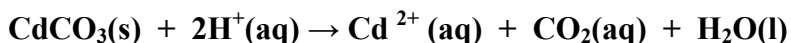
Comportamentul în mediu

Cadmiul se prezintă în mediu în general sub formă dizolvată ca ioni Cd^{2+} , dar și sub formă de compuși de cadmiu insolubili (CdS precipitat galben).

În apele naturale care conțin ioni carbonați are loc precipitarea sub forma CdCO_3 conform reacțiilor



În contact cu apele acide carbonatul de cadmiu va fi descompus, iar ionii de Cd^{2+} vor trece în soluție conform reacției:



Prin urmare mobilitatea ionilor de Cadmiu este strâns legată de pH-ul apei, de conținutul de ion carbonat și nu în ultimul rând de prezența ionului sulfură.

Mercurul (Hg)

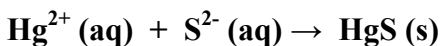
Mercurul pătrunde în mediul acvatic din surse naturale prin meteorizare, dar și în urma activităților umane ca de exemplu:

- ape reziduale industriale din industria cloro-sodică și din industrii care folosesc ca și catalizator de regulă HgSO_4
- din operații miniere
- din agricultură unde se folosesc compușii mercurului ca fungicide (conservarea semințelor de porumb)

Comportament în mediu:

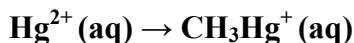
În mediu Hg se va comporta în funcție de condițiile pe care le întâlnește.

In condiții anaerobe, ionul mercur se transformă în sulfură de mercur insolubilă:

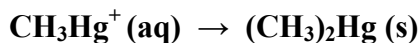


Ca sulfură de mercur, foarte greu solubilă și nevolatilă, mercurul nu prezintă pericol semnificativ.

In condiții aerobe, ionii de mercur se metilează formând ionul metilmercur:

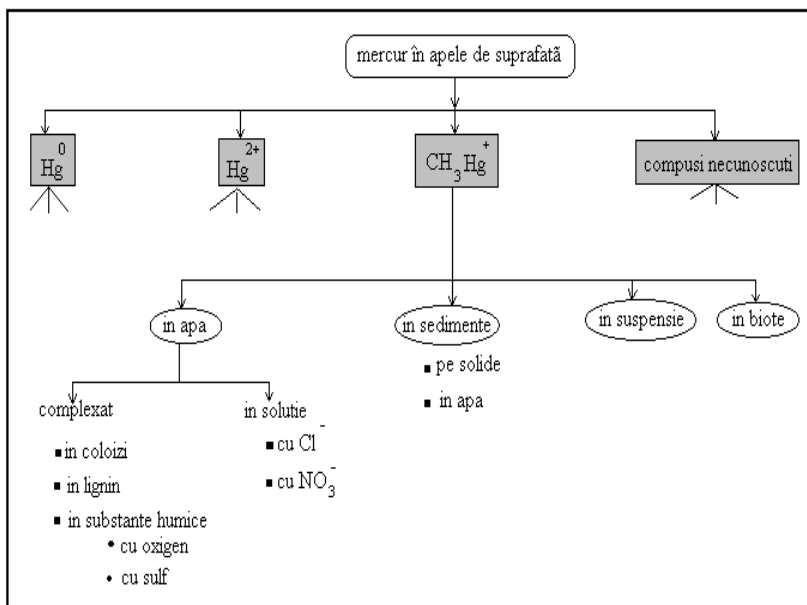


Deoarece acest cation este solubil în apă ulterior produce dimetilmercur:



Dimetilmercurul este insolubil și deci nu se adsoarbe ușor din soluție, este însă volatil și poate pătrunde în lanțul trofic prin atmosferă apă și greu de eliminat din țesuturi, are tendința de a se acumula și are o anumită periculozitate.

Distribuția speciilor mercurului în mediul apelor de suprafață este redată în figura următoare.



(sursa: Haiduc Iv., 2006)

Plumbul (Pb)

Plumbul metal greu foarte abundent în natură și este printre primele metale folosite de om pe scară largă. Nu este un element nutrițional esențial și este toxic pentru om.

Sursele antropogene sunt constituite de tetraetil plumbul folosit ca aditiv în combustibilii fosili dar și diverse combinații organoclorurate sau organobromurate

În emisiile de la automobile plumbul va fi sub formă de halogenuri volatile de tipul PbBrCl. În cazul temperaturilor scăzute aerosolii de PbBrCl vor avea diametrul sub 2 microni și vor patrunde ușor în plămâni unde vor fi metabolizați.

Principalele surse de expunere umană la plumb sunt:

- inhalarea particulelor din aer ambiental și de interior
- ingerarea plumbului din hrană, din apă etc.

Plumbul este o otrăvă cumulativă. Timpul de rezidență în sânge și țesuturi moi este de o lună, dar în ficat este de 50 de ani. Simptomele otrăvirii cu plumb includ: hipertensiune, hiperactivitate, afecțiuni ale creierului, perturbări ale fluxului sangvin. Limita maxim admisă pentru plumbul din apa de băut este de 0,01 ppm.

Arsenul

Arsenul se găsește în roci care conțin ionul fosfat (PO_4^{3-}) și este prezent ca impuritate în detergenții și îngrășămintele care derivă din aceste roci.

Compușii arsenului au fost folosiți ca insecticide (arsenatul de sodiu și cupru), dar acum nu se mai folosesc.

Din arderea combustibilului fosil, anual în atmosferă ajung în jur de 5000 de tone de arsen. Acesta este concentrat în aerosoli și de aici ajunge în hidrosferă.

Arsenul este una dintre cele mai vechi otrăvuri folosite de omenire, iar istoria este presărată cu cazuri celebre privind otrăvirea cu acest element chimic.

Corpul uman poate elimina destul de eficient arsenul elementar, dar și arsenul în stare de oxidare +5 prin rinichi, în schimb arsenul în stare de oxidare +3 se acumulează în piele, unghii, păr și mai ales în diferite organe interne.

Simptomele otrăvirii cronice cu arsen sunt: pierderea poftei de mâncare, stări de vomă, diareea, slăbiciune generală, neurite periferice. Moartea datorată expunerii cronice la arsen pare naturală, motiv pentru care a fost folosit în decursul istoriei ca otrava preferată a familiilor regale.

Comportamentul în mediu:

În mediul apos arsenul este prezent sub formă de compuși anorganici ca As(III) sau ca As(V):

H_3AsO_3 , care uneori este scris ca $\text{As}(\text{OH})_3$ sau unul din ionii ce derivă de la acidul arsenios H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-}

H_3AsO_4 , sau unul din ionii care derivă de la acidul arsenic: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}

Arsenul se concentrează în lanțul trofic uzual în forma speciilor metilate ca dimetilarsina, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, acid metilarsonic $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, acid dimetilarsinic $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})_2$.

Cromul

Majoritatea rocilor și solurilor conțin mici cantități de crom. În stare naturală cromul se găsește sub forme insolubile, cele solubile găsite în sol sunt rezultatul contaminării datorate emisiilor industriale.

Sursele antropogene cele mai importante ale cromului din mediu sunt:

- procesele de tăbăcire a pieilor
- acoperirea metalelor

În procesul de tăbăcire a pieilor se folosește sulfatul de crom ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) în mediul bazic, iar în procesele de cromare se folosește cromatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în mediul de H_2SO_4 .

Soluțiile reziduale vor conține un amestec de dicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) în care cromul este în stare de oxidare șase și cromat (CrO_4^{2-}) în stare de oxidare trei.

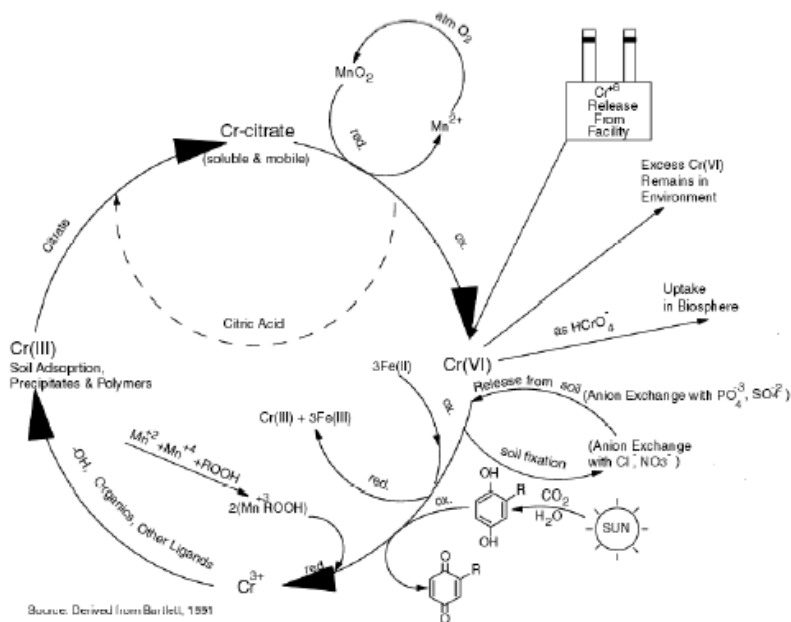
Comportament în mediu

Ionul cromat și dicromat, în care cromul este în stare de oxidare superioară adică Cr(VI), se reduce ușor de către substanțele organice din mediu la Cr(III).

În condiții nepoluante în mediu Cr(VI) există în concentrații mici ca rezultat al oxidării Cr(III), specie prezentă în mod natural în mediu.

Chimia cromului prezent în aquifer este complicată datorită interacțiunii dintre sol și apă, a reacțiilor care au loc în faza dizolvată și solidă și a diverselor forme de oxidare a cromului.

În sisteme aquifere, sedimentele și solul umed ajung în echilibru parțial cu oxigenul atmosferic, creând condiții necesare desfășurării simultane a proceselor de oxidare și reducere a celor două forme ale cromului.



(sursa: Ibanez și colab., 2007)

Azotați și azotiți (NO^{2-} , NO^{3-})

Azotații și azotiții se discută împreună deoarece în mediu are loc conversia unei forme în alta. Efectele asupra sănătății le are în special azotitul, iar azotații îl au în măsura în care se transformă în azotiți.

Azotații sunt prezenți în cantități substanțiale în sol, în majoritatea apelor și în plante.

Azotiții sunt în general prezenți alături de azotați însă în concentrații mult mai mici.

Azotații se formează prin oxidarea materiei organice în prezența bacteriilor din sol sau ape, în prezența oxigenului în cantități suficiente. Azotiții se formează prin oxidare bacteriană incompletă a azotului organic.

Alte surse ale azotatului sunt îngrășămintele și industria chimică (procesul de obținere a azotatului, folosit ca explosiv sau conservant în produsele alimentare).

Limita maxim admisă pentru concentrația azotaților în ape este de 10 ppm.

Fosfații

Fosfații se formează în fazele finale ale proceselor magmatice

Se găsesc în mod natural în compoziția unor minerale precum *apatitul* – $\text{Ca}_5\text{FCl}(\text{PO}_4)_3$, *vivianitul* – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *variscitul* – $\text{Al}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fosfații naturali se clasifică în trei categorii:

- Fosforiți adică fosfați impari de origine minerală;
- Guanoul, care provine din putrefacțiile dejecțiilor și a cadavrelor păsărilor marine;
- Caprolitele, de origine animală provenite din excrementele unor reptile

În apă fosfații provin din rocile pe care apa le traversează sau din poluarea cu ape reziduale industriale, cu pesticide și îngrășăminte și cu detergenți.

Înainte de influența umană, singura sursă semnificativă de fosfor era dezagregarea minereurilor fosfatice primare din roci și din sol.

Transportul fosforului în mediu, (ciclul global al fosforului), începe cu eliberarea lui din surse primare (minereuri fosfatice din roci și din sol), urmată apoi de interacțiunea cu solul, eliberarea și transportul în râuri și aer sub formă de particule.

Ciclul de încheiere cu depunerea acestuia din apă sub formă de sedimente pe fundul mărilor și oceanelor

În ultima perioadă, ciclul fosforului a fost schimbat radical de către activitățile umane (agricole, urbane și industriale).

Principala cauză a acestei schimbări o constituie extracția fosforului din minereuri, urmată de folosirea acestuia în obținerea îngrășămintelor și a detergenților.

Astăzi 60% din fosforul care intră în mediu provine din activitățile umane, în apropierea zonelor industrializate nivelul de fosfor este de până la 10-100 ori mai mare decât nivelul natural.

Fosfații favorizează eutrofizarea bazinelor naturale prin rolul pe care îl au în dezvoltarea algelor.

Curs nr. 11

Conținut: Poluanții organici ai apelor. Poluanți organici persistenți.
HAP. Dioxine. PCB. THM. Pesticide

Poluații organici ai apelor

Cuprind o gamă variată de compuși organici cu proprietăți fizico-chimice diferite. Periculozitatea acestora se datorează persistenței mari în mediu și proprietăților de bioacumulare și biomagnificare în tesuturi vii.

Cele mai semnificative clase de poluanți organici includ:

- Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP)
- Pesticidele
- Bifenilii policlorurați (PCB)
- Dioxinele și policlorodibenzodioxine
- Policlorodibenzofuranii
- Trihalometanii
- Plastifianții (ftalații)
- Compușii retardanți în flacără (difenileteri polibromurați, bisfenol A)
- Hidrocarburile petroliere
- Medicamente (steroizi, antibiotice, antiinflamatoare etc.)
- Produse de igienă personală
- Produse de dezinfecție etc.

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP)

Hidrocarburile aromatice policiclice sunt un grup mare de compuși organici ce pot apărea în mediu (aer, apă și sol) atât din surse naturale cât și din surse antropogene. În general apar în mediu în urma proceselor de combustie. Deci primul mediu în care ajung este atmosfera și de aici ajung apoi în apă și sol.

Sursele naturale majore a hidrocarburilor aromatice polinucleare (PAH) sunt erupțiile vulcanice și incendierea pădurilor și preeriilor.

Sursele antropogene includ arderea combustibililor fosili, incinerări de reziduuri municipale și agricole, prelucrarea cărbunilor, obținerea asfaltului, rafinarea petrolului, producerea aluminiului și multe alte activități industriale. Ca atare PAH-urile se vor găsi în concentrații apreciabile în zonele urbane, în apele de coastă și în apele de suprafață. Cele mai frecvente sectoare în care sunt folosite HAP sunt:

- producerea de coloranți sau a materialelor sintetice (fluoren, fenantren)
- insecticid și fungicid (naftalina, acenaftena)
- diluant pentru conservarea lemnului (acenaftena)

HAP-urile ajung și în apa de băut prin intermediul apelor de suprafață sau cele subterane folosite pentru potabilizare, dar pot apărea chiar în procesul de potabilizare în etapa de dezinfecție în care se folosește clorul (Cl_2) când prin prezența unor compuși organici din apă se formează hidrocarburi poliaromatice clorurate și oxigenate.

O importantă proprietate a HAP-urilor este persistența în mediu care depinde de numărul ciclurilor condensate.

Cu cât numărul ciclurilor este mai mare cu atât persistența în mediu este mai mare (tabelul următor):

Denumire HAP	Număr cicluri	Persistența ($t_{1/2}$ săptămâni)
Naftalina	2	2-4
Fenantren	3	4-18
Piren	4	34-90
Benzo(a)piren	5	200-300

Ciclul HAP în natură

HAP sunt emise și transportate pe distanțe scurte sau lungi în funcție de condițiile meteorologice. Pot fi eliminate din aer prin depunere pe sol, apă sau vegetație.

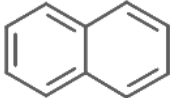
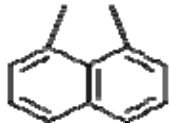
În apă sunt supuse volatilizării, fotolizei, oxidării și biodegradării, se fixează pe sedimente și se pot acumula în organisme acvatice.

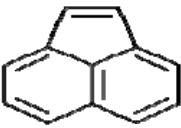
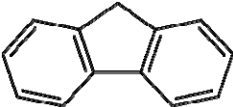
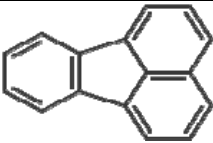
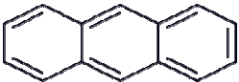
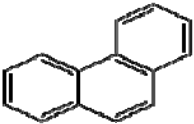
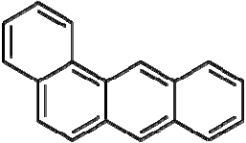
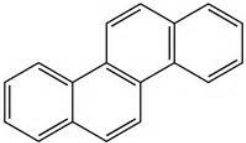
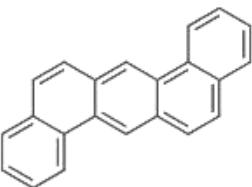
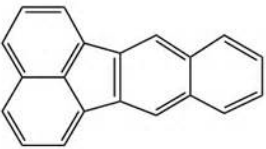
În sol se pot volatiliza, degrada abiotic (fotoliza și oxidare), biodegrada și acumula în plante, dar să și patrundă în pânza freatică.

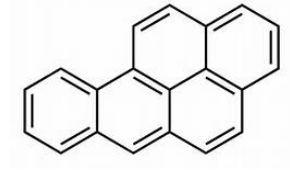
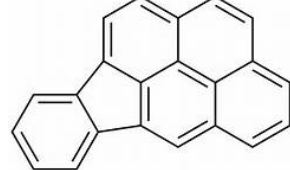
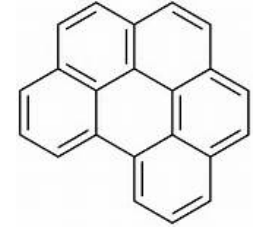
Pot ajunge în alimente: cereale, făină, cartofi, pâine, vegetale, fructe, uleiuri, pește, carne afumată și carne fiartă. Grătare făcute pe cărbune cresc concentrația de HAP. Pot ajunge în vegetale cultivate lângă autostăzi.

Concentrațiile în care acestea se găsesc în factorii de mediu variază de la zonele rurale (în aer 0,02-1,2 ng/m³) la zonele urbane (în aer 0,15-19,3 ng/m³).

Sunt mai mult de 100 de HAP -uri, 16 sunt însă mai studiate unele având diverse utilizări. Denumirile și formulele structurale ale celor mai studiate HAP-uri sunt prezentate în tabelul următor:

Denumire HAP	Formulă structurală
Naftalină	
Acenaftena	

Acenaftilena	
Fluoren	
Fluoranten	
Antracen	
Fenantren	
Benzoantracen	
Crisen	
Dibenzoantracen	
Benzofluoranten	

Benzo(a)piren	
Indenopiren	
Benzoperilen	

Pesticide

Termenul de “pesticide” este complex și include toate chimicalele folosite în controlul și distrugerea pestei.

Pesticidele folosite în agricultură includ:

- erbicide (pentru distrugerea buruienilor),
- insecticide (distrugerea insectelor),
- fungicide (distrugerea fungilor),
- nematocide (distrugerea nematodelor),
- rodenticide (otravuri pentru rozatoare),
- acaricide (pentru paianjeni),
- algicide (impotriva algelor).

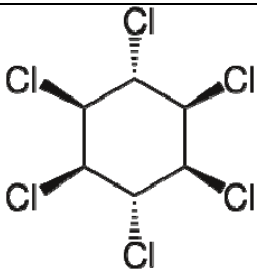
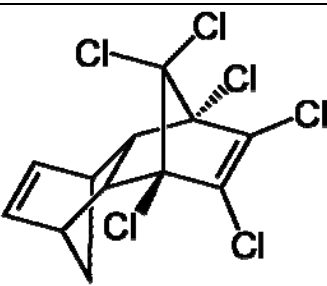
După natura chimică pesticidele pot fi grupate în:

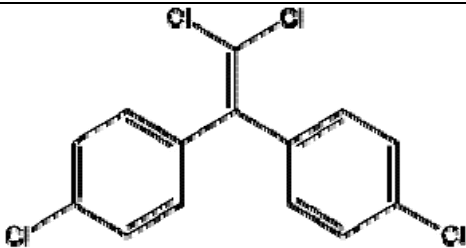
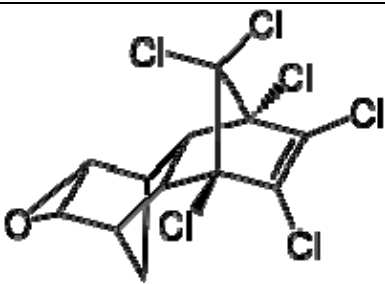
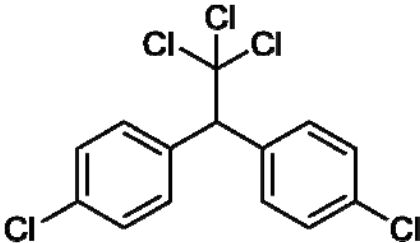
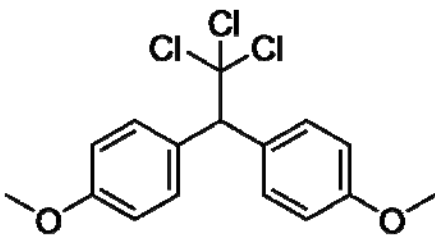
- **Substanțe anorganice:**
 - toxice respiratorii (HCN, SO₂, H₂S, verde de Paris)
 - acid boric, borax (momeli)
 - silicoaerogel (pentru gandacii de bucătărie)
- **Substanțe organice:**
 - De sinteză; pesticide organoclorurate, pesticide organofosforice, triazine, piretroide de sinteza.
 - Naturale (piretrine și piretroide) sunt insecticide de contact.

Pesticide organoclorurate (POC)

Pesticide organoclorurate sunt o clasă de pesticide intens utilizate până la începutul anilor 1980. Sunt foarte toxice, greu biodegradabile și au o persistență ridicată în factorii de mediu.

Reprezentanți: Lindanul (hexaclorciclohexan - izomerul gama), Aldrin, Dieldrin, Metoxiclor, 4,4' DDE, 4,4' DDT, 4,4' DDD, Clordan, Heptaclor etc. Formulele structurale, denumirea chimică și specifică precum și formulele moleculare sunt prezentate în tabelul următor:

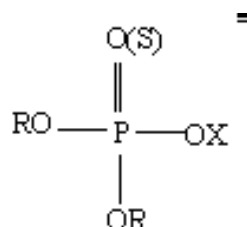
	
Lindan (C₆H₆Cl₆)	Aldrin (C₁₂H₈Cl₆)

	
Diclorodifenildicloro etilenă (DDE, (C ₁₄ H ₈ Cl ₄))	Dieldrin (C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O)
	
Diclor-Difenil-Triclorețanul (4,4' DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅))	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-metoxifenil) etan, (Metoxiclor (C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂))

POC fac obiectul **Convenției de la Stockholm** din mai 2001. Această convenție conține reglementări cu privire la folosirea și producerea a 12 POP-uri. Sunt interzise în unele țări și se încearcă înlocuirea lor pe cât posibil cu produși naturali.

Insecticidele organofosforice (circa 50.000 de produse)

Sunt compuși chimici ce provin din compuși organofosfatici de tipul:



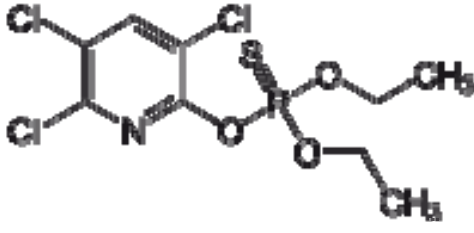
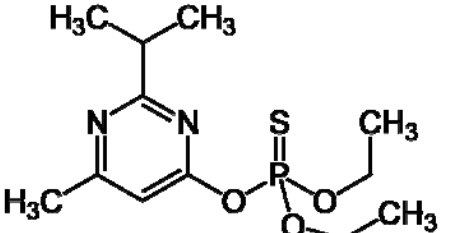
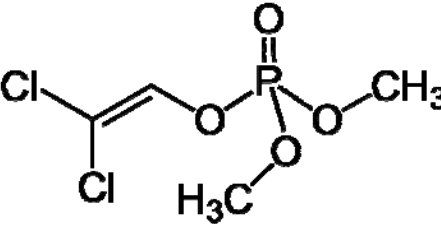
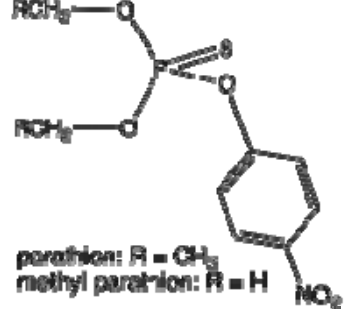
unde R reprezintă un radical organic

Insecticidele organofosforice având o legătură $\text{P}=\text{O}$ și 3 legături $\text{P}-\text{O}$, va avea solubilitatea mai mare în apă și lipofilitate mai scăzută.

Solubilitatea insecticidelor organofosforice este cuprinsă între 25-10.000 mg/L față de doar 6-200 g pentru compuși halogenați.

Reprezentanți: clorpirifos, acid fosforotioic (diazinon), diclorvos, fention, malation, siparation, dimetoat etc.

Formulele chimice ale câtorva reprezentanți sunt prezentate în tabelul următor:

	
Clorpirifos ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$)	Diazinon ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$)
	
Diclorvos ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$)	Paration ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{PS}$)

Compușii din această clasă o dată ajunși în apă vor hidroliza.

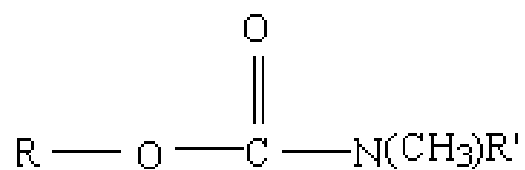
Reacția de hidroliză depinde de pH-ul mediului și $t_{1/2}$ poate fi de ordinul zilelor: Malation 3-7 zile, Paration 7-10 zile și Dimetoat 11-37 zile.

Pesticidele organofosforice sunt toxice pentru o mare varietate de biote, de la mamifere la insecte și acțiunea lor constă în inhibarea activității enzimatică în special al acetilcolinesterazei.

Doza letală pentru paration $\text{DL}_{50} = 6,4 \text{ mg/kg corp}$, iar pentru metilparation $\text{DL}_{50} = 15,0 \text{ mg/kg corp}$.

Carbamați

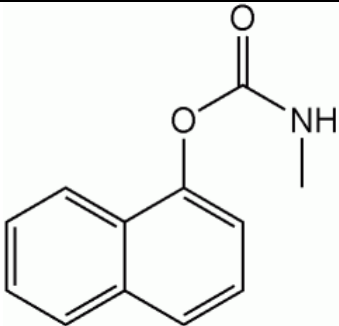
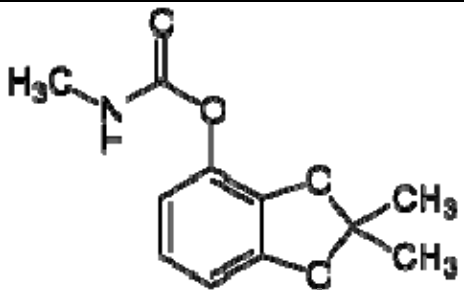
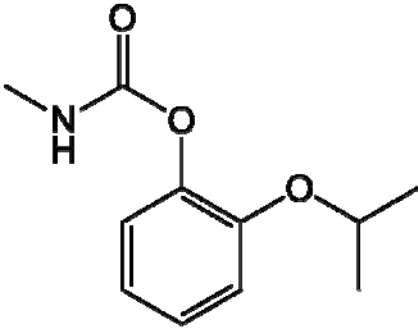
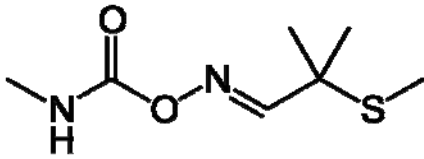
Carbamații sunt insecticide și au formula generală:



unde R poate fi și ciclul aromatic iar R' hidrogen și alte grupări funcționale.

Reprezentanți: aldicarb, propoxur (Baygon), carbaril, bendiocarb (Ficam) etc.

Formulele chimice ale câtorva reprezentanți sunt prezentate în tabelul următor

	
Carbaril (C₁₂H₁₁NO₂)	Bendiocarb (C₁₁H₁₃NO₄)
	
Propoxur (C₁₁H₁₅NO₃)	Aldicarb (C₇H₁₄N₂O₂S)

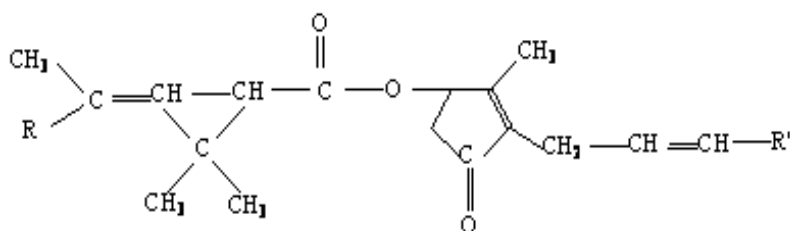
Aceste pesticide sunt molecule polare (între esteri și amide) și deci sunt relativ solubile în apă. Astfel Carbaryl are solubilitatea de 120 mg/L.

În mediu, aceste pesticide au persistența limitată între 1,6 zile și 4 săptămâni, deoarece grupa esterică hidrolizează ușor în contact cu apa.

Pesticide naturale

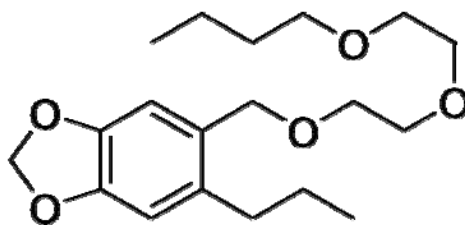
Piretrine și Piretroizi sunt *produse naturale*. Insecticidul natural “Pyrethrum” a fost descoperit în speciile de crizanteme, plante originare din Iran și Kenya.

Structura lor chimică este redată mai jos:



Sunt periculoase pentru pisici și pești, toxicitatea fiind de obicei asociată cu aplicarea unei doze mult mai mari de produs decât cea recomandată. Simptomele de intoxicație la om includ: respirație astmatică, strănut, congestie nazală, dureri de cap, greață, convulsii, înroșirea feței și umflături, și senzații de ardere și mâncărime.

Cel mai cunoscut reprezentant este piperonil butoxidului a cărei toxicitate poate reprezenta un risc pentru femeile gravide în al treilea trimestru, care sunt expuse la substanța pulverizată în aer.



Structura chimică a piperonil butoxidului

Efectele pesticidelor

Pesticidele sintetice se bioacumulează în sol sau în organismele vii cu efecte negative mai lente sau mai rapide

Contribuie la reducerea numărului de specii (modificarea lanțurilor trofice), a ciclurilor substanțelor nutritive, a normalității fluxurilor energetice, a calității solului, aerului și apei

Mortalitatea ridicată a agenților de polenizare (20000 de specii de plante depind de albine de polenizare).

Doar 1% din pesticide distribuite prin avion își ating ținta de dăunători vizați, restul ajunge în mediu și acționează ca substanță toxică alergenă, contaminând produsele și omorând viețuitoare utile în ecosistem.

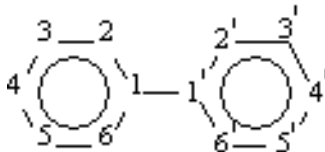
Insecticide sintetice în agricultură produc:

- Contaminarea culturilor agricole (orezul, uleiul de orez - Vietnam 1988)
- Acumulare în legume
- Acumulare în sol și sedimente (DDT)

Policloro bifenilii sau bifenilii policlorurați (PCB)

Sunt contaminanți periculoși ai mediului și apar în mediu în special din surse antropice, fiind asociați cu procesele de combustie a materialelor plastice ce conțin clor. Nu se cunosc surse naturale de PCB.

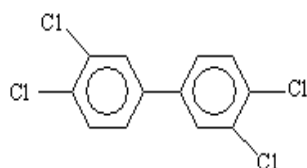
Au fost sintetizați prima dată în 1929 și după conștientizarea efectelor lor negative, producția industrială a fost sistată în SUA încă din 1970. Industrial PCB-urile se obțin prin clorurarea difenilului în prezență de Fe/FeCl_3 ca și catalizator:



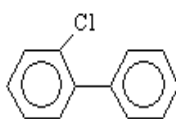
În principiu se pot înlocui toți cei zece hidrogeni din difenil cu clor și pot rezulta **209 congeneri**. În amestecul comercial s-au găsit 130 de compuși.

PCB-urile s-au folosit ca lichide de răcire, lubrifianți, fluide hidraulice, plastifianți și adaosuri în coloranți

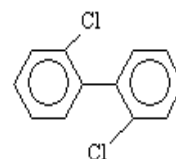
PCB-urile din punct de vedere toxicologic se pot împarti în trei grupe: non-orto, mono-orto și di-orto.



non-orto (coplanari)



mono-orto



di-orto

Cei mai toxici sunt compușii non-orto (12 compusi) cu toxicitatea similară dioxinelor.

În mediu se apreciază că ar fi 400 milioane de tone (30% din producția mondială). Din această cantitate 60% se găsește în hidrosferă, în principal în oceane și doar 1% în atmosferă, iar restul în mediul terestru.

O parte din PCB-uri din mediu rezultă ca produși secundari în procesele de combustie.

Proprietățile fizice ale acestor compuși de importanța pentru mediu sunt solubilitatea mică în apă (lipofilicitate mare), neimflamabilitatea, rezistența mare la oxidare și hidroliză.

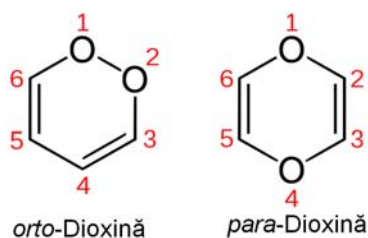
Toate acestea le fac persistente în mediu și favorizează acumularea în mediu.

În tabelul următor sunt redată proprietățile fizice ale unor PCB-uri:

Proprietate	Difenil	Pentacloro	Decacloro
M	154,2	326,4	498,7
Log K _{ow}	3,76	6,38	8,20
S(apă) mol/l	$4,42 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-9}$
P _a 25°C	$9,4 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-9}$
P.t. (K)	344	349,5	578,9

Dioxine și Policloro-dibenzodioxine (PCDD)

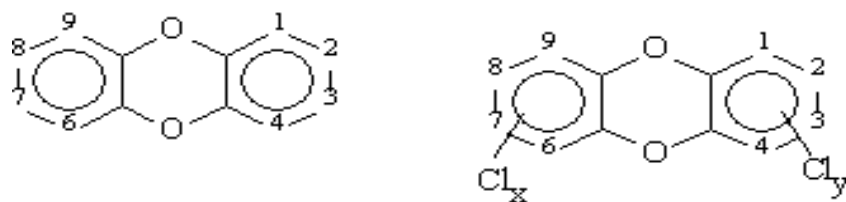
DIOXINA este numele dat la doi compuși heterociclici *orto*-dioxina (1,2) și *para*-dioxina (1,4) cu formula $C_4H_4O_2$:



Prima dioxină a fost sintetizată în 1872, dar negăsindu-se nici o utilizare practică a rămas doar la faza de sinteză de laborator.

S-a constatat apoi că dioxinele ca și clorobenzofuranii apar în mediu ca produși secundari în industria de sinteză chimică (în special a compușilor organici clorurați), în industria hârtiei, în procesele de incinerare a reziduurilor chimice și menajere etc.

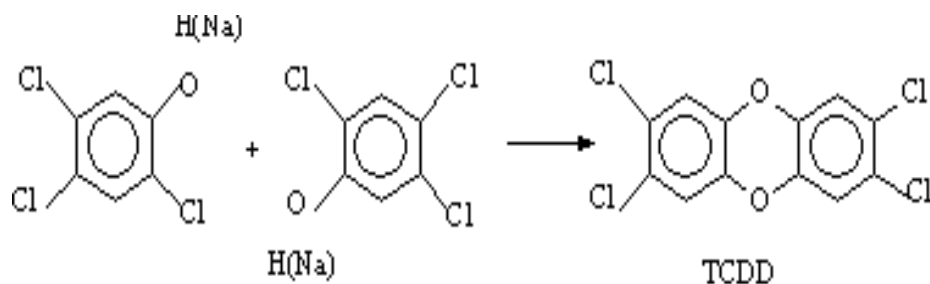
Structura moleculară a dibenzodioxinei și a policlorodibenzodioxinei sunt redată mai jos



Tetraclorodibenzodioxina (TCDD) – dioxina Seveso

Tetraclorodibenzodioxina este un produs secundar în industria chimică care folosește compuși organici clorurați ca de exemplu procesul de sinteză a acidului triclorofenoxiacetic.

Reacția de obținere a TCDD este următoarea:



Din punct de vedere al toxicității TCDD este **cea mai toxică substanță chimică** sintetizată de om și este asociată cu tetanusul și botulismul.

Dioxinele apar în mediu ca un amestec de mai mulți congeneri și este greu să se stabilească periculozitatea potențială a acestui amestec.

Se folosește pentru aceasta factorul toxic echivalent internațional, care compară toxicitatea unui congener dat cu cea a TCDD.

Termenul de **Dioxina Seveso** este dat după locul accidentului care a avut loc în 1976 la întreprinderea chimică Icmesa în Italia pornind de la un reactor de fabricare a 2,4,5-triclorofenolului când în urma unei explozii s-a emis în atmosferă un amestec de gaze toxice care conținea TCDD.

Se apreciază că au fost dispersate în mediu 1-5 kg TCDD cu efecte catastrofale. 193 persoane (copii) s-au îmbolnăvit de cloracnee, iar mai târziu au apărut cancere și alte malformații.

3300 animale moarte, sol agricol contaminat (cea mai mare catastrofă de după Hiroșima)

Dioxine - expunere umană – efecte

Dioxinele emise în aer se depun apoi în ape și pe sol. În ape se leagă de plancton, se depozitează pe plante și se leagă de sol (nu ajung în apele subterane). Expunere umană este 90% prin hrană de origine animală, iar în lanțul trofic are loc procesul de biomagnificare.

În țările industrializate se ingerează zilnic 1-3 pg-TEQ/kgcorp/zi, iar după WHO TDI este 1-4 I-TEQ/kgcorp/zi.

La niveluri ridicate din hrană dioxinele pot produce cancere, iar la niveluri scăzute au efecte cardiovasculare, diabet și modifică compoziția sângelui.

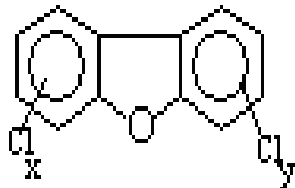
Copiii prin consum de laptele matern ce conține dioxine au probleme neurologice.

Dioxinele se biotransformă în organismele umane lent și ca atare se elimină greu. Se acumulează în ficat și grăsime, alterează funcția celulelor și afectează activitatea hormonală.

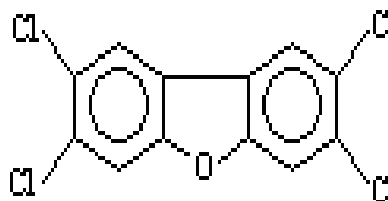
PCDF (policloro-dibenzo-furani)

Sunt compuși chimici foarte toxici care apar în timpul combustiei amestecului de PCB la temperaturi scăzute (sub 700°C) în prezența oxigenului:

Au formula structurală și au o toxicitate comparabilă cu a PCDD.



PCDF



TCDF

Cazuri de intoxicare datorate PCB și implicit a PCDD și PCDF s-au semnalat în Japonia încă din 1968 datorită consumului de ulei de orez contaminat, când s-au intoxicat mai mult de 1500 de persoane.

Peste 90% din expunerea umană la dioxine, policlorobifenil și PCDF este prin dietă (hrană).

Valorile TEF pentru 17 congeneri ai PCDD și PCDF (după Haiduc Iv., 2006)

PCDD	TEF	PCDF	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	2,3,4,7,8-P ₄ CDF	0,5
1,2,3,7,8,9-H ₇ CDD	0,1	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0,1	1,2,3,7,8,9-H ₇ CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1
OCDD	0,0001	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01
		OCDF	0,0001

Trihalometanii (THM)

Trihalometani se referă patru compuși halogenați derivați de la metan și anume:

- cloroform, CHCl₃,
- bromoform CHBr₃,
- dibromclor metan CHBr₂Cl
- bromdielclor metan CHBrCl₂,

Apar ca poluanți secundari în procesul de dezinfecție a apei cu clor în cazul prezenței în apă a materiei organice.

Formarea THM depinde de mai multi factori, cum ar fi temperatura, pH-ul, timpul de reacție, concentrația de clor, etc.

Trihalometanii au efecte adverse asupra sănătății și se recomandă ca valoare limită pentru cloroform în apa potabilă să fie de sub 30 ppb.

Conform WHO (World Health Organization) trihalometanii sunt cancerigeni din grupul B de cancer (dovedit a provoca cancer la animalele de laborator).

Cloroformul este cel mai des întâlnit în majoritatea sistemelor de apă, iar Dibromoclorometanul are cel mai ridicat risc de cancer, (0,6 μg /L pentru a provoca o creștere a riscului de cancer de 10-6) urmat în ordine de bromoform (4 ug /L) și cloroform (6 ug /L).

Datorită omniprezenței lor în toate sistemele de alimentare cu apă potabilă unde s-a folosit clorul ca și agent de dezinfecție, monitorizarea acestor compuși este prioritară.

În cazul poluării mediului cu substanțe chimice se face adesea referire la două denumiri și anume:

- **poluanți organici persistenți (POP)** ce se caracterizează prin:

- Persistență
- Toxicitate
- Rezistență la biodegradare
- Bioacumulabile (crește concentrația în lanțul trofic)
- Greu solubile în apă și mai solubile în grăsimi și uleiuri
- Semivolatile și supuse efectului Grasshopper

și **poluanți persistenți, bioacumulabili și toxici (PBT)** care cuprind următoarele clase de substanțe chimice

1. Metale grele
2. POP
3. BFR- retardanți de flacără bromurați
4. Parafinele clorurate
5. Plastifianți ai maselor plastice (ftalați)

Acești poluanți fac obiectul Convenției de la Stockholm (POP) care reglementează și limitează utilizarea acestor compuși chimici sau fac obiectul obiectul programelor de monitorizare fiind incluși în standardele de calitate ale mediului.

Curs nr. 12

Conținut: Efectele poluării apelor. Eutrofizarea. Hipoxia. Acidifierea oceanelor

Nutrienții

Un nutrient este un produs chimic necesar unui organism să trăiască și să crească sau o substanță utilizată în metabolismul unui organism care trebuie să fie luată din mediul în care aceasta trăiește.

Nutrienții sunt folosiți pentru a construi și repara tesuturile, reglează procesele corpului și sunt convertiți și utilizați ca sursă de energie.

Metodele prin care organismele vii își completează aportul de nutrienți variază de la un organism la altul, fie prin sistem digestiv propriu, fie direct din sol prin rădăcinile lor, din apă sau din atmosferă.

O cantitate insuficientă de nutrient este o deficiență în timp ce un surplus de nutrienți pentru plante în mediul poate provoca creșterea excesivă a plantelor și algelor → eutrofizare

Toxicitatea nutrienților apare atunci când un exces de nutrient face rău la un organism. În funcție de natura lor nutrienții se pot clasifica în:

Nutrienți anorganici

- CO₂, Apă
- Azotat
- Fosfat
- Sulfat

Nutrienți organici

- Carbohidrați
- Lipide
- Proteine
- Vitamine

Eutrofizarea apelor:

Este un fenomen datorat creșterii nutrienților (azot și fosfor) în ape ce are ca efect proliferarea vegetației acvatice sau a fitoplanctonului (bloom al algelor).

Dezvoltarea algelor duce la scăderea transparenței apei și la scăderea concentrației oxigenului dizolvat în apă, fenomene însoțite de dispariția faunei acvatice și în final, poate duce la formarea unei mlaștini.

Duce de asemenea la modificarea severă calității a apei (culoare, gust, miros, creșterea concentrației de fier, mangan, bioxid de carbon, amoniu, metan, hidrogen sulfurat etc.).

Eutrofizare, poate provoca dezechilibre în numărul de populații și alte elemente nutritive care pot fi dăunătoare pentru anumite specii.

Surse de poluare antropice cu nutrienți sunt utilizarea îngrășămintelor, a detergenților cu fosfat, apele reziduale sau de scurgerile de la ferme.

Surse de poluare naturale includ lacurile și apele stătătoare.

Efecte ecologice se manifestă prin scăderea biodiversității, schimbări în dominanța speciilor, efecte datorate toxicității.

Răspunzători pentru producerea fenomenului de eutrofizare sunt compușii cu azot și fosfor. Aceștia constituie cel mai frecvent factor de limitare a creșterii plantelor, dar și cel mai probabil factor, de declanșare a eutrofizării atunci când sunt introduși în mod artificial în mediu

Compușii cu azot (amoniacul, azotații și azoții) și fosfor (ortofosfații, polifosfații și fosfații organici) sunt compuși esențiali dezvoltării plantelor, dar în același timp sunt compuși toxici pentru celelalte organisme vii.

În mediu ei provin din procesul de degradare a materiei vegetale, dar și datorită utilizării îngrășămintelor cu azot și fosfor în agricultură sau a detergenților.

Fosfați organici se formează în primul rând prin procese biologice. Ei provin din materiale fecale și reziduuri alimentare și sunt un bun indicator al poluării apelor de suprafață sau freatice cu ape uzate menajere.

Compușii cu azot

Azotul este unul dintre elementele principale pentru susținerea vieții, intervenind în diferite faze de existență a plantelor și animalelor.

Formele sub care apar compușii azotului în apă sunt azot molecular (N_2), azot legat în diferite combinații organice (azot organic), amoniac (NH_3), azotiți (NO_2^-) și azotați (NO_3^-).

Amoniacul, nitriții și nitrații constituie etape importante ale prezenței azotului în ciclul său biogeochimic din natură și implicit din apă.

Amoniacul constituie o fază intermediară în ciclul biogeochimic al azotului.

Amoniacul NH_3

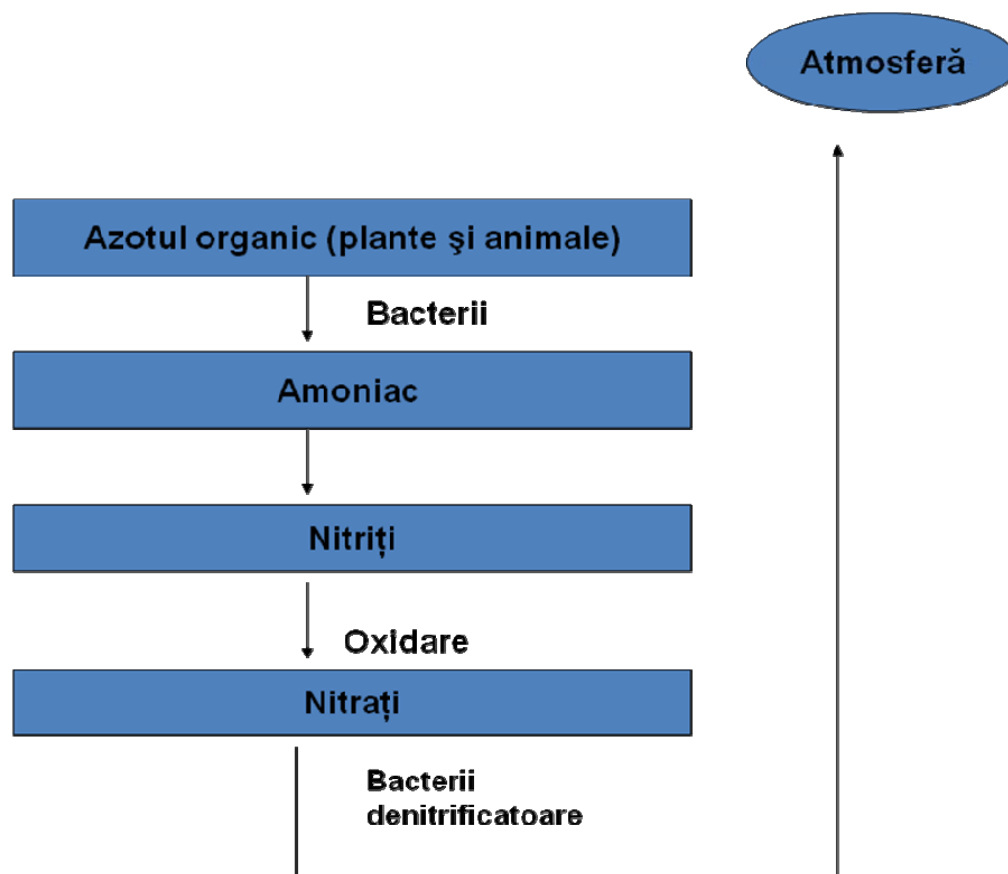
Poate proveni în cursurile de apă dintr-un mare număr de surse precum:

- din ploaie și zapadă, care pot conține urme de amoniac ce variază între 0,1 - 2,0 mg/l;
- în apele de profunzime, curate din punct de vedere biologic și organic, amoniacul poate apare prin reducerea nitriților de către bacteriile autotrofe sau de către ioni feroși conținuți;
- în apele de suprafață apar cantități mari de azot amoniacal prin degradarea proteinelor și materiilor organice azotoase din deșeurile vegetale și animale conținute în sol. Această cantitate de azot amoniacal este în cea mai mare parte complexată de elementele aflate în sol și numai o mică cantitate ajunge în râuri.
- un număr mare de industrii (industria chimică, cocserie, fabrici de gheață, industria textilă etc.) sunt la originea alimentării cu azot amoniacal a cursurilor de apă.

Prezența amoniacului în apele potabile este limitată de normele recomandate de Organizația Mondială a Sănătății, la cantități foarte mici (*sub 0,05 mg/l*) datorită efectelor nocive pe care le poate avea asupra consumatorilor

Azotul este un component de bază al aerului și se găsește în diverse combinații chimice atât de natură organică cât și anorganică. Mecanismul prin care formele de azot se transformă din unele în alte în natură sub acțiunea factorilor de mediu poartă numele de circuitul azotului în natură

Transformările azotului include următoarele procese chimice și biochimice:



Fosfații

Fosfații provin în apă din poluarea cu ape reziduale industriale ce conțin pesticide, îngrășăminte și detergenți.

Fosfații favorizează eutrofizarea bazinelor naturale prin rolul pe care îl au în dezvoltarea algelor

Din punct de vedere al chimiei mediului fosforul este exprimat prin doi parametri și anume prin conținutul de ortofosfați și prin fosforul total.

Ortofosfații descriu fosfații de origine minerală care provin din utilizarea îngrășămintelor cu fosfor din agricultură sau a detergenților.

Fosforul total este un parametru ce descrie toate formele de fosfor (ortofosfați, polifosfați, fosfații organici).

Fosfați organici se formează prin procese biologice și provin din materiale fecale și reziduuri alimentare constituind un bun indicator al poluării apelor cu ape uzate menajere. Fosforul total este un parametru obligatoriu pentru apele de suprafață și apele uzate.

Sursele de azot și fosfor pentru lacuri pot fi cuantificate astfel:

Surse	Azot	Fosfor
Surse controlabile (localizate)		
încărcare specifică urbană	12,5 g/locuitor·zi	1,5 g/locuitor·zi
detergenți casnici	-	0,2 g/locuitor·zi
canalizare urbană	15-100 mg/l	5-20 mg/l
ape uzate după treapta 2-a de epurare	8-50 mg/l	3-10 mg/l
ape uzate industriale	variabil	variabil
Surse necontrolabile (difuze)		
râuri afluate	-	0,01-1 mg/l
ape subterane	variabil	variabil
spălarea suprafețelor cultivate	0,11 g/m ² ·an	0,135 g/m ² ·an
spălarea pășunilor	0,85 g/m ² ·an	0,071 g/m ² ·an
spălarea suprafețelor împădurite	0,24 g/m ² ·an	0,008 g/m ² ·an
spălarea suprafețelor necultivate	0,18 g/m ² ·an	0,006 g/m ² ·an
specii animale lacustre	480 g/cap·an	90 g/cap·an
precipitații deasupra lacului	0,58 g/m ² ·an	0,044 g/m ² ·an

Eutrofizarea lacurilor

Este un fenomen datorat poluării apelor cu nutrienți care s-a conștientizat începând din mijlocul secolului XX.

La un moment dat 54% din lacuri Asiatice, 53% din Europa, 48% din America de Nord, 41% din America de Sud și 28% din Africa s-a recunoscut ca eutrofe.

Inflorirea algelor este un fenomen natural și ca atare intervenția la eutrofizare trebuie să aibe ca rezultat doar creerea unui echilibru care menține sau îmbunătățește un ecosistem sănătos.

Clasificarea lacurilor

Troficitate - Proprietate a materiei vii de a-și păstra structura normală prin asigurarea nutriției necesare

Din acest punct de vedere lacurile se împart în cinci categorii:

- Ultraoligotrofe
- Oligotrofe
- Mezotrofe
- Eutrofe
- Hipereutrofe

Lacurile Ultraoligotrofe – sunt caracterizate de o troficitate foarte scăzută, o transparență ridicată (plancton puțin dezvoltat), o productivitate biologică slabă datorită concentrațiilor scăzute de nutrienți (substanțe organice și compuși minerali cu azot și fosfor). Caracteristici specifice lacurilor glaciale.

Lacurile Oligotrofe - prezintă un deficit de substanțe nutritive pentru plante și conțin, în general, o mare cantitate de oxigen dizolvat. Sunt cele mai stabile în timp deoarece au o troficitate foarte scăzută. Au o productivitate biologică slabă (biomasa până la 5 mg/L) determinată de conținutul scăzut în substanțe organice și compuși minerali cu azot și fosfor. Au o transparență ridicată, deoarece

planctonul este puțin dezvoltat, și permit pătrunderea luminii până la adâncimi mari. Oligotrofia se întâlnește în special la lacurile alpine.

Lacurile Mezotrofe - ocupă un loc de tranziție între lacurile eutrofe și lacurile oligotrofe, atât prin caracterul alimentației cu nutrienți, cât și prin cel de mineralizare a apei și vegetației. Au o productivitate biologică moderată (biomasa până la 5 mg/L) determinată de conținutul moderat în substanțe organice și compuși minerali cu azot și fosfor. Au o transparență moderată, deoarece permit dezvoltarea unei cantități moderate de planctonul și o transparență mai scăzută decât lacurile oligotrofe.

Lacurile Eutrofe – caracterizate de o mare cantitate de substanțe nutritive și de materiale de origine biologică, ca și prin prezența fitoplanctonului în abundență în timpul verii. Sunt caracterizate de o troficitate ridicată, o transparență scăzută (plancton bine dezvoltat), o productivitate biologică mare datorită concentrațiilor ridicate de nutrienți (substanțe organice și compuși minerali cu azot și fosfor). Se disting prin culoarea verde dată de cantitatea mare de fitoplancton. Sunt asociate cu apele stătătoare poluate.

Lacurile Hipereutrofe – conțin în stare dizolvată o cantitate mare de substanțe nutritive ceea ce determină o dinamică intensă a biocenozelor acvatice. Se caracterizează printr-o cantitate mare de biomasă fitoplanctonică (peste 10 mg/) și o cantitate mică de oxigen dizolvat => procese de reducere. Prezintă o cantitate mare de materie organică în descompunere => prezența CH_4 , H_2S , CO_2 . Sunt specifice zonelor tropicale foarte calde.



Lac curat - oligotrof

Lac eutrofizat

Indicatori pentru procesul de eutrofizare-lacuri naturale și de acumulare

Indicatorul	U/M	Ultraoligo-trof	Oligo-trof	Mezo-trof	Eutrof	Hiper-eutrof
Fosfor total (P)	mg P/l	0.005	0.01	0.03	0.1	>0.1
Azot mineral total (N)	mg N/l	0.2	0.4	0.65	1.5	>1.5
Biomasa fitoplanctonică	mg/l	1	3	5	10	>10
Clorofila "a"	mg/m ³	1	2.5	8	25	>25
Saturația oxigenului dizolvat	%	>70		10-70	<10	

(sursa: Haiduc Iv., 2006)

Hipoxia

Hypoxia este un fenomen datorat poluării apelor ce are ca rezultat scăderea oxigenului dizolvat din ape până la valori ce periclitează viețuitoarele acvatice.

Oxigenul dizolvat este cel mai important parametru de calitate al apei din râuri și lacuri, deoarece oxigenul are o importanță vitală pentru ecosistemele acvatice.

Conținutul de oxigen din apele naturale trebuie să fie de cel puțin **2 mg/L**, în timp ce în lacuri, în special în cele în care funcționează crescătorii de pește, conținutul de oxigen dizolvat trebuie să fie de **8 – 15 mg/L**.

Cantitatea de oxigen dizolvată în apă depinde direct de condițiile de mediu fiind influențată de temperatura apei, presiunea aerului, conținutul de substanțe oxidabile și de microorganisme prezente în apă.

Stratificarea termică, conduce, în perioada de vară și toamnă, la excluderea aproape completă a circulației apei pe verticală.

Acest lucru atrage după sine scăderea concentrației oxigenului dizolvat în zona de fund și apariția proceselor de oxidare anaerobă.

Scăderea cantității de oxigen din apă duce la producerea fenomenului de hipoxie și prin urmare la scăderea capacității de autoepurare a apelor naturale favorizând persistența poluării cu toate consecințele ce decurg din acest lucru.

În funcție de saturația în oxigen avem:

- sistem acvatic anaerob, anoxic sau reducător (0% DO)
- sistemul hipoxic (1-30%) (mulți pești nu rezistă sub 30% DO).
- mediul acvatic sănătos (la peste 80% DO)

Poluarea marină

Poluarea marină reprezintă pătrunderea în oceane a chimicalelor și aluviunilor. Sursa principală de poluare o reprezintă râurile, deversarea de ape reziduale, transportul maritim, exploatarea petroliere etc.

Consecințe: eutrofizarea zonelor costiere, efecte pe ecosistemele acvatice – poluări cu produse petroliere.

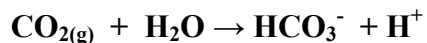
Exemplu elocvent este Platforma Deepwater Horizon - British Petroleum care s-a scufundat în 22 aprilie 2010 și circa 800.000 de litri de petrol brut s-au deversat, zilnic în Golful Mexic.



Acidifierea oceanelor

Termenul de “Acidifiere a apelor oceanice” a fost introdus în 2003 de către Caldeira și Wicket. Acesta se referă la scăderea pH-ului oceanului Planetar prin preluarea de CO₂ din atmosferă.

Dizolvarea CO₂ în apă are loc conform legii lui Henry și reacția chimică este:



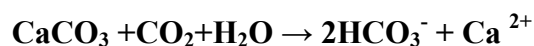
După cum se vede apar ionii de hidrogen și de aici modificarea chimismului din apele oceanice.

Intre 1751 și 2004, pH-ul apelor oceanice a scăzut de la 8,25 la 8,14 și se estimează că în 2100 va mai scădea cu 0,3-0,4 unități.

De la 8,25 la 8,14 înseamnă doar 0,11 unități de pH, dar ca și aport al ionilor de hidrogen, acesta este de 30% în plus.

Observație: pH-ul apelor oceanice de suprafață rămâne peste 7, și deci putem spune mai explicit că prin acest fenomen apele oceanice devin mai puțin alcaline.

Scăderea pH-ului oceanelor poate duce la decalcifierea adică la scăderea saturației carbonatice:



Impacte biologice care pot apărea se referă la efectele schimbării chimismului oceanelor asupra organismelor și populațiilor.

Astfel acidifierea va afecta corali, alge coraline, foraminifere, moluște, echinoderme și plancton calcifiant.

Efecte socio-economice pot fi redate prin efectele asupra pescuitului oceanic, efectele asupra industriei de corali, scăderea locurilor de muncă.



Recifi de corali afectați de acidifierea oceanelor

Curs nr. 13

Conținut: Chimia solului. Procese chimice și biochimice în sol.
Poluanții solului. Metale grele. Poluanții organici. Substanțe humice.

Compoziția solului

Din punct de vedere fizic, solul este un sistem polidispers, structurat și poros, alcătuit din trei faze: solidă, lichidă și gazoasă.

Un cm. de sol, în grosime se formează în zeci și chiar sute de ani.

Solul și humusul se pot pierde într-un an, prin antrenarea lor în cazul unor precipitații puternice, a vânturilor și defrișărilor de păduri.

În absența poluării un kg. de sol conține în general:

- 0,78 kg substanțe minerale, humă, argilă, cuarț, carbonați, oxizi de fier
- 0,015 kg aer
- 0,15 kg apă
- restul, substanțe organice: humus, lignină, celuloză, grăsimi, rășini, antibiotice, vitamine, hidrocarburi, enzime

Procese chimice în sol

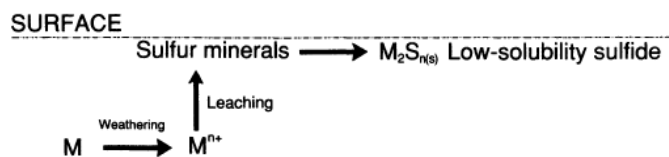
Sunt influențate de prezența apei și a aerului și depind de solubilitatea mineralelor în apă, de compoziția lor, de pH, potențialul redox, capacitatea de umectare a solurilor.

Principalele procese chimice care au loc în sol sunt:

- Hidroliză
- Redox
- Dizolvare
- Precipitare

(a) Abiotic

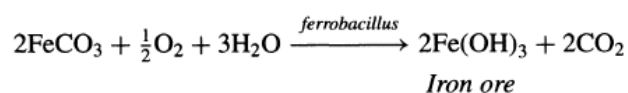
1. Oxidation



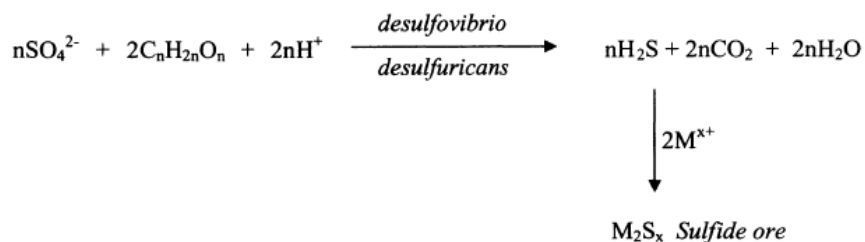
2. Reduction

(sursa: Ibanez si colab., 2007)

1. Oxidation



2. Reduction



(Sursa: Ibanez si colab., 2007)

Sursele de poluare a solurilor cuprind:

- îngrășămintele și pesticidele folosite în agricultură
- sistemele de irigații folosite în agricultură care duc la creșterea conținutului de săruri în sol
- depozitarea deșeurilor solide prin aglomerare sau aruncare la întâmplare pe sol
- depunerile atmosferice de substanțe toxice
- eroziunea solului
- defrișarea pădurilor
- supraexploatarea solului
- expansiunea agriculturii

Metalele grele în solul urban

Solul urban este consecința activităților umane. Cele mai vizibile sunt construcțiile cu tot ce ține de ele (pregătirea terenului și construcția propriu zisă), gazele de eșapament, praful urban, emisiile din fabrici și din clădiri.

Metalele grele din sol provin din trei surse majore:

- din rocile din care este format solul
- din atmosfera care transportă particule fine de metal din gazele de eșapament, emisii, și alte soluri ce le depozitează pe pământ mai târziu.
- depunerea materialelor contaminate cu metale grele.

Comportamentul metalelor în sol este controlat de oserie de reacții chimice ca:

- reacții de schimb cationic
- adsorbție specifică
- co-precipitare
- chelatizare organică

Metalele în sol pot fi legate puternic adică complexate și slab legate. Factorii majori ce dirijează procesele biogeochimice în sol sunt pH-ul, capacitatea de schimb cationic (CEC) și potențialul redox.

Suma tuturor formelor constituie metalul total, iar cel legat slab forma disponibilă. Raportul acestor forme din sol depinde de natura solului, pH-ul solului dar și de prezența materiei humice.

Unele metale sunt toxice pentru plantele care le extrag din sol și devin periculoase prin consumul acestor plante contaminate, sau a solului și prafului ingerat de copii și prin contact direct cu pielea.

Pot produce poluarea resurselor de apă făcându-le impropriei consumului pe perioade îndelungate de timp.

Relația sol - plantă poate fi apreciată prin doi indicatori și anume: factorul de transfer sol-plantă (t_f), respectiv coeficientul de transfer (t_c):

t_f **sol-plantă** = concentrație metal din plante / concentrație metal din sol

t_c = creșterea concentrației de metal în plante / creșterea concentrației de metal în sol.

Factorii de transfer a unor metale în plantele cultivate pe soluri contaminate cu metale sunt date în tabelul următor (după Haiduc IV., 2006).

Sol(mg/kg)				Factor de transfer			
Element	Interval		Medie	Cereale	Legume	Rădăcină/ tuberculi	Fructe
As	0.1	40	6	0.004	0.037	0.004	0.003
Cd	0.01	2	0.35	0.036	0.223	0.008	0.09
Pb	<1	300	19	0.002	0.0016	2E-5	14E-5
Hg	0.01	0.5	0.06	0.085	0.009	0.002	0.009
Se	0.01	1.2	0.4	0.002	0.015	0.042	0.021

Pentru caracterizarea solului s-a propus un **indice de contaminare /poluare (C/P)**. Valorile acestui indice sub 1, reprezintă contaminare și peste 1 reprezintă poluare, vezi tabelul următor (după Haiduc Iv., 2006).

Indice C/P	Gradul de afectare al solului
< 0,1	Contaminare foarte slabă
0,1-0,25	Contaminare slabă
0,26-0,5	Contaminare moderată
0,51-0,75	Contaminare gravă
0,76-1	Contaminare foarte gravă
1,1-2	Poluare slabă
2,1-4	Poluare moderată
4,1-8	Poluare gravă
8,1-16	Poluare foarte gravă
>16	Poluare excesivă

Poluanții organici în sol

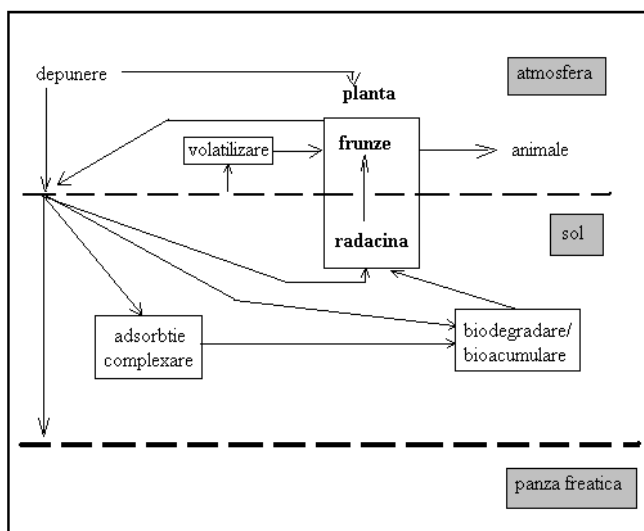
Spre deosebire de metalele grele concentrația de fond a poluanților organici nu are surse naturale ci numai antropogene și are sens doar pentru poluanți organici persistenți (POP). Poluanții organici ajung în sol prin următoarele căi:

- depunere atmosferică (dioxine, pesticide organoclorurate, ftalați)
- din trafic (particule)
- agenți de protecție a plantelor (pesticide)
- suplimente agricole: îngrășăminte, pesticide, agenți pentru condiționarea
- scurgeri de produse petroliere etc.

Persistența poluanților organici în sol este caracterizată prin timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) adică timpul în care 50% din contaminant este degradat

Pentru unii compuși precum: ftalați, fenoli, benzen este mică și este cuprinsă între o săptămână și o lună. Pentru alte substanțe chimice precum dietilhexil ftalatul (DEHP) policlorodobezodioxinele (PCDD), policlorobifenilii (PCB) sau hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) $t_{1/2}$ este cuprins între 1 și 10 ani, iar a pesticidelor organoclorurate este de 10 ani.

Principalele procese ale transferului compușilor organici (Raport Final E.U. iulie 2004) pot fi redate astfel:



Substanțele humice

Substanțele humice sunt produsul final al materiei descompuse, și, de obicei conține cantități mari de minerale. Substanțele humice sunt componentele principale ale materie naturale organice în sol și apă, precum și în depozite geologice organice, cum ar fi sedimentele lacutre, cărbuni maro și șisturi.

Ele formează o mare parte din culoarea caracteristică brună de descompunere a resturilor de plante și contribuie la culoare maro sau negru, în solurile de suprafață.

Substanțe humice sunt omniprezente în mediul înconjurător. Importanța acestora în agricultură și științele solului a fost recunoscută de mai mult de 150 de ani.

Substanțele humice pot interacționa într-un fel sau altul cu peste 50 de elemente din tabelul periodic, acestea includ elemente nutritive, metale toxice, radionuclizi (inclusiv seria transuranice) și halogeni.

Metalele toxice și micronutrienții sunt sechestrate, astfel încât să-și reducă toxicitate sau să aibă o valoare benefică. În plus, substanțele humice care sunt capabile de a reduce specii anorganice, cum ar fi Hg (II), Cr (VI), și Pu (VI).

Pot interacționa cu compuși organici, cum ar fi hidrocarburile aromatice policiclice, inclusiv benzo(a)pirenul.

Mecanismele multora dintre aceste interacțiuni sunt neclare motivul fiind cunoașterea componentelor structurale ale substanțelor humice.

O dilemă o reprezintă natura compușilor organici produși prin procese biologice și geochimice care conțin structuri care pot complexa metalele, sechestra compușii organici antropogeni, oxida și reduce elementele la și de la forme toxice, reacții chimice fotosensibile, și de a spori sau întârzia absorbția de substanțe toxice, compuși sau micronutrienți de către plante și organisme microbiene.

Clasificare

Materia humică poate fi împărțită în trei categorii în funcție de solubilitatea componentelor în apă, soluții acide sau alcaline după cum urmează:

- acizi humici,
- acizi fulvici
- humide.

Acizii humici

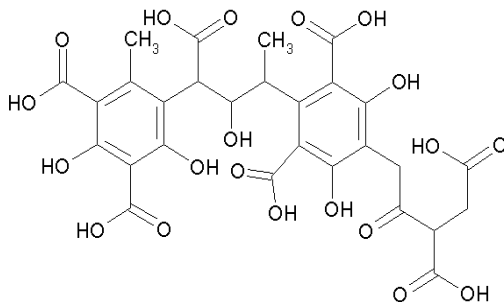
Reprezintă fracția din materia humică care nu este solubilă în apă sau soluții acide, dar este solubilă în soluții alcaline. Acizii humici sunt un amestec de acizi organici aromatici. Ei sunt produsul final al degradării microbiene al resturilor de plante și animale și este unul dintre cei mai importanți constituenți ai solului. Sunt compuși rezultați în procesul de humificare, și au un grad ridicat de polimerizare.

În cadrul acizilor huminici deosebim următoarele grupe funcționale: COOH (carboxil), OH (oxidril), CO (carbonil), OCH₃ (metoxil), NH, NH₂, SO₃H.

Se cunosc trei grupe de acizi huminici:

- acizi huminici cenușii,
- acizi huminici bruni
- acizi huminici himatomelanici.

O structură moleculară ipotetică a unui acid humic este prezentată mai jos:



Acizi fulvici

Acizii fulvici reprezintă fracțiunea de substanțe humice care este solubilă în apă în toate condițiile de pH. Ele rămân în soluție după îndepărtarea acidului humic prin acidificare. Acizii fulvici sunt de culoare galben deschis până la galben-maroniu. Acizii fulvici sunt substanțele humice cu gradul de polimerizare cel mai mic. Greutatea moleculară este mai mică de 2000, au culoare gălbui, brun-gălbui și un conținut de carbon de 42-52%.

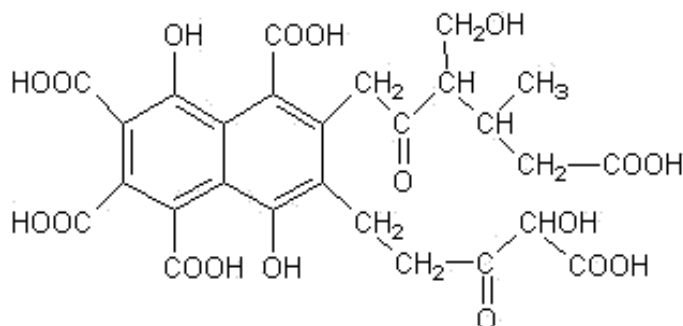
Se formează pe seama descompunerii resturilor organice provenite de la vegetația lemnoasă din zona de silvostepă și pădure, cu un conținut redus de substanțe proteice și elemente bazice.

Predomină în cazul solurilor acide sau slab acide. Într-un climat mai umed și mai rece, unde mediul este acid, în absența calciului liber, acționează preponderent microflora de tipul ciupercilor.

Acizii fulvici sunt de două feluri:

- acizi crenici
- acizi apocrenici

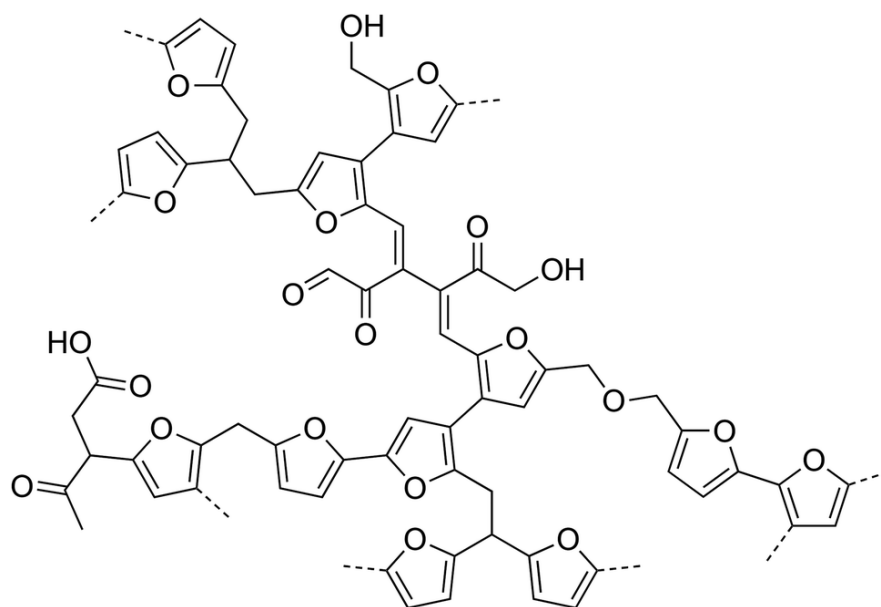
Acizii fulvici prezintă o greutate moleculară mică, pentru că polimerizează slab și au o capacitate mică de schimb cationic. Prin combinare cu cationii din solurile acide formează compuși ușor solubili (crenați și apocrenați) care determină procese de eluviere. Structura moleculară ipotetică a unui acid fulvic este prezentată în continuare:



Huminele

Huminele reprezintă fracțiunea cea mai stabilă a humusului, fiind insolubile în soluții alcaline sau acide. Ele sunt strâns legate de partea minerală a solului, mai ales de argilă.

Sunt alcătuite din substanțe asemănătoare materiei organice proaspete nedescompuse. Sunt prezente în sol în proporție de circa 25% din totalul substanțelor humice. Structura ipotetică a unei humine arată în felul următor:



Cu toate că are o structură neelucidată încă materia humică este foarte importantă în chimia solului, ea fiind responsabilă de multe procese chimice ce fac ca anumite elemente chimice să fie mobile în sol sau nu. Mai mult prin capacitatea ei de chelatizare poate duce la fixarea unor elemente chimice precum metalele grele în sol, existând numeroase studii care confirmă eficiența materiei humice în procesele de depoluare a solurilor.

Curs nr. 14

Conținut: Calitatea și poluanții aerului de interior

Termenul de calitate a aerului de interior (*Indoor air quality*) (locuințe, birouri, instituții, spații comerciale sau industriale, etc.) se referă la anumite caracteristici fizice, chimice și biologice ale aerului de interior.

Se estimează că oamenii petrec în medie 90% din timp în interior și ca atare riscurile asupra sănătății care depind de calitatea aerului din interior pentru ocupanții acestor interioare sunt mai mari în comparație cu cele de la aerul din exterior (ambiental).

Nivelul unor poluanți în aerul de interior este uneori de câteva ori mai mare față de aerul din exterior și în situații speciale poate ajunge chiar la peste o sută de ori mai mare.

Calitatea aerului de interior depinde și de condițiile de viață și ca atare există diferențe între calitatea aerului de interior din țările dezvoltate și calitatea aerului de interior din țările în curs de dezvoltare ca de altfel și între zonele urbane și cele rurale.

În țările în curs de dezvoltare spre deosebire de țările dezvoltate, zonele rurale sunt mai expuse datorită utilizării combustibililor tradiționali (lemn, cărbune, biocombustibili) pentru pregătirea hranei și pentru încălzire, femeile și copii sunt grupa cea mai vulnerabilă datorită timpului petrecut în interior și expunerii în primul rând la fumul rezultat în urma combustiei.

În fumul provenit din biocombustibili s-au identificat sute de chimicale, din care patru sunt considerate ca poluanți cei mai periculoși: particule materiale (PM), monoxidul de carbon (CO), compuși organici policiclici (PAC), formaldehida (H_2CO)

În zonele urbane riscurile sunt de altă natură și anume: construcții foarte etanșe, materiale sintetice de la mobilier, diverse produse chimice ca pesticide, agenți de curățire pentru întreținerea interioarelor, pot duce la niveluri de concentrație a nenumăraților poluanți chimici și biologici mult mai mari în aerul de interior decât în aerul ambiental.

Principalele cauze ale deprecierii calității aerului de interior sunt:

- sursele de poluare din interior
- ventilația inadecvată
- temperatura și umiditatea ridicată

Sursele de poluare din interiorul locuințelor includ:

- sursele de combustie (lemn, cărbune, gaz, kerosen, tutun)
- materialele de construcții, materialele de izolare, materialele de mobilier, carpetele și covoarele în special cele sintetice
- produsele de întreținere ale interioarelor
- produse de uz personal
- sistemul de încălzire centrală precum și cel de răcire
- sursele exterioare (radon, pesticide)
- poluanții aerului din exterior

Poluanții aerului de interior

Calitatea aerului de interior prezintă o importanță deosebită având în vedere faptul că cea mai mare perioadă din timp o petrecem în interior. Diferite studii au arătat că concentrația poluanților de interior sunt cu câteva ordine de mărime mai mari decât concentrațiile poluanților din aerul de exterior ceea ce duce la o creștere a expunerii umane la acești tip de poluanți și implicit la efecte pe sănătate mai grave.

Concentrațiile poluanților de interior sunt influențate atât de intensitatea sursei de poluare cât și de volumul incintei și rata de schimb a aerului de interior cu cel de exterior. În funcție de sursa de poluare poluanții aerului de interior se pot clasifica în (Samet și Spengler, 1991):

- produși de combustie (monoxid de carbon, dioxid de azot, dioxid de sulf, particule de funingine)
- produși specifici fumului de țigară (monoxid de carbon, dioxid de azot, acid cianhidric, nitrozamine, benzen, hidrocarburi aromatice policiclice etc.)
- particule materiale (praf, azbest, polen)
- aldehidă formică
- compuși organici volatili (solvenți organici, produși de dezinfecție, aldehide, cetone, esteri etc.)
- organisme biologice (fungi, bacterii, viruși, protozoare)
- radon

Studiile toxicologice efectuate arată că acești poluanți au toxicitate diferită și prin urmare efectele pe sănătate sunt diferite.

Principalele boli cauzate de expunerea la acești poluanți sunt boli respiratorii (tuse cronică, respirație șuierătoare, senzație de sufocare, astm, reducerea capacității pulmonare etc.) la copii și persoane sensibile, diverse cazuri de cancer (cancer pulmonar, leucemie, cancer hepatic, cancer de piele etc.) sau boli ale aparatului cardiovascular.

Unii dintre poluanți au acțiune iritantă (NO_2 , SO_2 , NH_3 etc.) provocând afecțiuni ale căilor respiratorii superioare sau ale plămânilor, la concentrații ridicate pot provoca edem pulmonar sau bronhopneumonie, iar la concentrații mai scăzute bronșite, bronhiolite, pneumonie sau infecții respiratorii.

Un poluant des întâlnit în aerul de interior este monoxidul de carbon (CO). Acest compus are o acțiune toxică acută și poate fi considerat ca și un antimetabolit al

oxigenului. Odată inhalat el se leagă puternic de hemoglobină rezultând carboxihemoglobina un compus care blochează transportul oxigenului în organism. Intoxicația cu monoxid de carbon poate fi fatală, existând nenumărate decese datorate intoxicației cu monoxid de carbon. Expunerea cronică la CO poate accelera procesele de ateroscleroză favorizând depunerea colesterolului pe pereții arterelor sau poate crește riscul producerii de tromboembolism în inimă sau creier. Studii referitoare la expunerea la concentrații scăzute de CO au arătat că acesta poate provoca o întârziere a dezvoltării fătului, în creșterea copiilor, sau hipoxemie cronică, boli cardiovasculare, efecte neurocomportamentale sau anormalități ale hemoglobinei.

Unul dintre cei mai toxici poluanți ai aerului de interior este formaldehida. Ea este emisă din diverse surse cum ar fi materiale de construcții, materiale folosite pentru izolații (spumă pe bază de uree și formaldehidă, UFFI), mobilă, pardosele, tapet de perete, materiale celulozice etc. fiind unul dintre cei mai comuni poluanți ai aerului de interior. Efectele expunerii la formaldehidă sunt dintre cele mai grave și pot fi asociate cu iritații nazale, boli respiratorii cronice, astm bronșic, deficit neuropsihologic, efecte adverse asupra sistemului nervos central și al sistemului de reproducere. Efect cancerigen a fost demonstrat experimental, formaldehida fiind răspunzătoare de cancerul buconazal. Totodată Institutul Național pentru Cancer din USA stipulează că expunerea îndelungată la formaldehidă crește riscul leucemiei și al cancerului de creier.

Compușii organici volatili sunt o altă clasă de poluanți de interior extrem de toxici. Studii efectuate în diverse țări ale lumii (Germania, Olanda, SUA) au semnalat concentrații ridicate de benzen, cloroform, dicloretan, stiren, xilen, toluen, diclorbenzen sau limonen și care excede concentrațiile din aerul de exterior. Principalele surse o constituie lacurile mobilierului, agenții de curățenie sau de dezinfecție, vopsele, adezivi respectiv fumatul. Principalele efecte pe sănătate datorate acestor compuși se manifestă prin afectarea sistemului imunitar și neurocomportamental sau efecte cancerigene (benzenul, cloroformul).

Sursele de poluanți ai aerului din interior pot fi sistematizate astfel:

Contaminant	Sursa
Azbest, crizolit, crocidolit, amozit, tremolit	Material izolan în construcții de locuințe industriale, izolarea conductelor. Este în momentul de față interzisă folosirea în scopurile de mai sus.
<i>Produse de combustie</i> CO, NO ₂ , SO ₂ Particulele de funingine Compuși organici cu azot	Combustia gazului natural, propanului, butanului, biomasei, cărbunelui, etc.
Fum de la tutun CO, NO ₂ , CO ₂ , HCN, Nitrozamine, PAH, Benzo(a)piren Particule, benzeni, Formaldehida, nicotina	Țigări, pipă
Formaldehida (CH ₂ O) <i>Organisme biologice</i> Fungi, bacterii, viruși, polen Artropode, protozoare	Mobilier, pardoseli și covorașe, unele soluții de curățire, combustia (gaz, tutun, lemn) cosmetice, etc. Mucegai, apă stătută pentru umectarea aerului, agenți de răcire din frigider, aerului, animale, insecte, rozătoare, oameni.
Radon Radon și produse de dezintegrare	Emanații de radon din sol, roci și ape. Radon din gazul natural unele materiale din construcții pe baza de granit.
Compuși organici volatili (VOC) Alcani, hidrocarburi aromatice Esteri, alcooli, aldehide, cetone	Solvenți și agenți de curățire, zugrăveli, rășini, agenți de spray-ere, deodoranți, combustie, fabrici de mobilier, depozite de gazolină, materiale de construcție, plastifianți, centrale termice și garaje de sub locuințe.

Poluanți	Surse	Efecte asupra sănătății
CHCl ₃	Apa tratată cu clor	Cancer
1,1,1 tricloretan Oxizi de azot	Spray-uri cu aerosoli Sobe cu lemne, sisteme de încălzire pe baza de kerosen	Amețeală, tulburări respiratorii Iritații la nivelul plămânilor, răceală la copii, dureri de cap
Azbest	Țevi, folii pe baza de vinil	Boli pulmonare, cancer pulmonar
Monoxid de carbon (CO)	Sobe defecte, sobe cu lemne și sisteme de încălzire pe baza de kerosen	Dureri de cap, tulburări respiratorii, stare accentuată de oboseală
Clorura de metilen	Vopsit	Tulburări ale sistemului nervos, diabet
Fum de țigară	Țigări	Cancer pulmonar, afecțiuni ale căilor respiratorii, boli cardiace
Paradichlorobenzen	Deodorizante de apartament, substanțe pentru uciderea moliiilor	Cancer
Tetracloroetilena (Cl ₂ CHCHCl ₂)	Curățătoare chimice, vapori din haine	Tulburări ale sistemului nervos, afecțiuni ale ficatului și rinichilor, posibil cancer
Formaldehida	Componente ale mobilierului, lambriuri, spuma izolatoare	Iritații la nivelul ochilor, gâtului, pielii și plămânilor, stare de amețeală
Benzo-α-piren	Fum de țigară, sobe cu lemne	Cancer pulmonar
Stiren	Covorașe, materiale plastice	Afecțiuni ale rinichilor și ficatului
Radon 222	Solul și rocile radioactive din jurul fundației, surse de apă	Cancer pulmonar

(sursa: Haiduc Iv., 2006)

Impactul poluării aerului de interior asupra sănătății

Pentru redarea gradului de expunere al populației la diverși poluanți, se folosește relația lui Smith:

$$\textit{Expunere} = \textit{concentrația} \times \textit{populația} \times \textit{durata}$$

Efectele care pot apărea datorită calității scăzute a aerului de interior se pot clasifica în:

Efecte acute: efecte care apar imediat după expunere (24 h) și care dispar o dată cu încetarea expunerii la agentul poluant. Printre efectele acute des întâlnite se numără: dureri de cap, iritații ale ochilor, boli respiratorii, etc.

Efecte cronice: sunt efectele care apar după o expunere de lungă durată la produși poluanți. Dintre efectele cronice frecvent întâlnite se numără cancerul, în special cancerul pulmonar, care se datorează în special expunerii de lungă durată la fum de țigară, ruteniu, azbest, benzen, etc.

Adesea expunerea la poluanții aerului de interior a fost corelată cu diminuarea performanțelor fizice și psihice ale ocupanților.

Boli asociate cu clădirile:

- sindromul clădirilor bolnave (SBS)
- bolile datorate clădirii propriu-zise (BRI)
- sensibilități chimice multiple (MCS).

Calitatea aerului de interior poate fi îmbunătățită prin:

- controlul surselor de poluare: eliminarea surselor sau micșorarea emisiilor de poluanți (folosirea vopselelor cu nivel scăzut de VOC, îndepărtarea spumei uretanice din construcția clădirii, etc.)
- controlul umidității în scopul eliminării igrasiei și deci apariției mucegaiului, umiditatea interioară ideală pentru majoritatea oamenilor fiind între 30-60%

- evitarea producerii CO și a altor poluanți din combustie
- instalarea detectoarelor de CO
- interzicerea fumatului în clădiri
- alegerea corectă a mobilierului din lemn masiv
- folosirea agenților de întreținere puțin toxici
- filtrarea aerului

Radonul

Radonul este un gaz inodor, incolor și care este produs de Radiul (Ra-226) distribuit în sol și roci cu o viteză medie de 40 Bq/kg. Concomitent se produce și thoron.

Cantitatea medie de radon acumulată în sol este de ordinul de mărime de 55 kBq/m³ pentru aerul din sol la o adâncime de sub 3m.

Măsurători efectuate pe raza municipiului Cluj-Napoca la adâncimea de 1m în ultimii ani au dat o valoare medie de 50 kBq/m³. La suprafața sol-aer concentrația în sol este mult mai mică și anume de aproximativ 1kBq/m³, iar concentrația în aer de 8 Bq/m³ la distanța de 1m față de sol.

În atmosferă, în condiții de staționaritate, ținând seama că în aer coeficientul de difuzie este 5x10⁴ cm²/s înălțimea la care concentrația de radon scade la jumătate este de 1000 m. Pentru thoron valorile similare sunt de 1,5 cm adâncime și respectiv 14 cm înălțime.

Rn din interior

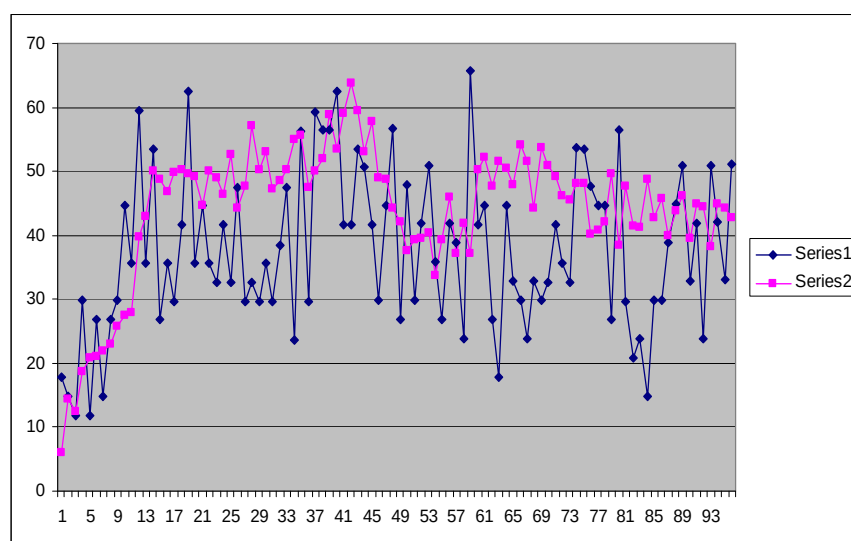
În locuințe și alte clădiri concentrația medie a radonului este mai mare față de cea din exterior și poate varia de la 12-300 Bq/m³ și chiar câteva mii de Bq/m³.

Principala sursă de radon din locuințe este dată de materialul de construcție utilizat, valorile concentrațiilor radioactive din materialele de construcție (Bq/Kg)

Valori ale Rn, Th, K, in materiale de construcții

Materialul	Ra - 226	Th - 232	K - 40
Cărămidă	36	32	493
Ciment	33	18	152
Beton	28	20	201
Faianță	64	41	236
Fosfogips	715	23	67
Zgură	119	42	548

Variatie Rn într-o încăpere



Limite maxime admise

Poluantul	CMA 8 ore	CMA 1 oră
CO	9 ppm	35 ppm
Azbest	lipsă	lipsă
Aldehida formica	0,3 ppm	0,1 ppm
Plumb	nenormat	nenormat
Rn	4 pC/l	-
NOx	0,053 ppm	-
PM	nenormate	

Material pentru seminarii și lucrări practice

Conținut:

1. Soluții. Prepararea soluțiilor. Constanta de solubilitate.
2. Modalități de exprimare a concentrațiilor compusilor chimici în factorii de mediu
3. Proprietățile de bază ale poluanților chimici. Oxidare, Reducere, Neutralizare, Precipitare, Complexare
4. Poluanți primari. Poluanți secundari. Determinarea instrumentală a CO, NO_x, SO₂, O₃
5. Ciclul CO₂. Studiul variației diurne a CO₂.
6. Încălzirea globală. Vizionare documentare.
7. Procese chimice în ape. Hidroliza sărurilor
8. Compoziția chimică a apelor. Identificarea anionilor
9. Compoziția chimică a apelor. Identificarea cationilor
10. Compoziția chimică a apelor. Determinarea durtății
11. Efectele poluării. Hipoxia. Determinarea oxigenului dizolvat.
12. Colocviu de laborator. Lucrare scrisă

Bibliografie:

1. Sergiu Mănescu și col. – „*Chimia sanitară a mediului*”, Editura Medicală, București, 1978.
2. Cristina Roșu – „*Bazele chimiei mediului: Îndrumător de lucrări practice de laborator*”, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 2007.
3. M.S. Beldean-Galea – „*Chimia mediului - Caiet de lucrări practice de laborator*”, material nedat.

Soluții. Prepararea soluțiilor. Constanta de solubilitate

Generalități

Soluțiile - sunt amestecuri omogene formate din două sau mai multe componente care se găsesc dispersate unele în altele la nivelul particulelor chimice iar componentele nu se pot separa prin filtrare sau centrifugare.

Alcătuire:

- Componenta care dizolvă (dizolvant, solvent, mediu dispersie) – exces
- Componente care se dizolvă (corp solubil, solut, solvat, substanță dizolvată sau dispersată) – cantitate mai mică

Stare de agregare

Soluții gazoase (amestecuri de gaze)

Soluții lichide

- Gaz în lichid
- Lichid în lichid
- Solid în lichid

Soluții solide (aliajele)

Solvatare - procesul prin care o substanță solubilă trece în soluție

Coeficientul de solubilitate

Solubilitatea este proprietatea unei substanțe de a se amesteca cu moleculele unei alte substanțe numită solvent

Depinde de natura substanței și de natura solventului și de temperatură

Se exprimă prin coeficient de solubilitate $[\alpha]$

α - cantitatea maximă exprimată în grame a unui corp care se poate dizolva la o anumită temperatură în 100 g apă

Clasificare

Substanțe ușor solubile- $\alpha > 10$ g

Substanțe greu solubile – $\alpha < 1$ g

Substanțe insolubile – $\alpha < 0,01$ g

După cantitatea de corp solvit:

- ☐ Soluții diluate
- ☐ Soluții saturate
- ☐ Soluții suprasaturate
- ☐ Soluții concentrate

Pentru exemplificarea acestei proprietăți se prepară prin cântărire la balanța analitică diverse soluții luându-se în studiu clorura de sodiu, bicarbonatul de sodiu, sulfatul de fier și clorura de fier.

Se măsoară 100 de game de apă distilată și cantități diferite de substanțele luate în studiu (10, 50, 100, 200 grame de substanță). Se adaugă pe rând fiecare substanță în pahare berzelius de 250 mL și se agită cu o baghetă de sticlă pentru dizolvare. Se urmărește timpul de dizolvare și cantitatea maximă de substanță solidă ce poate fi dizolvată în 100 g de soluție. Se calculează coeficientul de solubilitate al fiecărei soluții obținut practic și se compară cu cel stabilit în condiții experimentale standard.

Modalități de exprimare a concentrațiilor compușilor chimici în factorii de mediu

Concentrațiile soluțiilor

Concentrația reprezintă raportul dintre corpul solubil și solvent

Concentrația - cantitatea de corp solvit raportată la unitatea de volum de soluție.

Exprimarea concentrației:

Concentrația procentuală de masă - numărul de grame de corp solubil la 100 g soluție –

$$C_p (\%) = [m_d/m_s] \times 100$$

Concentrația procentuală volumetrică - numărul de grame de corp solubil la 100 ml soluție

$$C_{pv} (\%) = [m_d/V_s] \times 100$$

Concentrația molară sau molaritatea - numărul de moli de corp solubili exprimați în grame într-un litru de soluție

$$C_M = n / V_s$$

n - numărul de moli

V_s – volumul soluției exprimat în litri

$$n = m_d / M$$

M- masa moleculară

Concentrația molală sau molalitatea - numărul de moli de corp solubil din 1000 g soluție

$$C_M = n / m_s$$

m_s – masa soluției exprimată în kilograme

Concentrația normală sau normalitatea -numărul de echivalenți gram de corp solubil într-un litru de soluție

$$C_N = e / V_s$$

e – numărul de echivalenți gram

V_s - volumul soluției exprimat în litri

$$E = m_d / E_g$$

m_d – masa dizolvată

E_g – echivalentul gram

E_g acizi = (masa moleculară) / (numărul ionilor de hidrogen)

E_g bază = (masa moleculară) / (numărul ionilor hidroxil)

E_g sare/oxid = (masa moleculară) / (numărul ionilor de metal $\times$ sarcina ionului)

Titrul soluțiilor (T) - cantitatea de corp solubil exprimată în grame existentă la 1 ml de soluție

Probleme de rezolvat

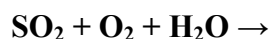
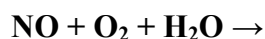
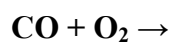
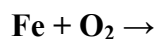
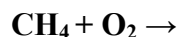
1. Care este concentrația procentuală obținută prin dizolvarea a 50 g NaCl în 100 mL apă. Dar în 250 mL apă
2. Care este concentrația molară a unei soluții obținute prin dizolvarea a 75 g NaCl în 250 mL apă. Dar în 500 mL apă.
3. Ce volum de apă este necesar pentru a obține o soluție de concentrație 0,25 M dacă se cântăresc 75 g NaCl.
4. Care este concentrația unei soluții obținute prin dizolvarea a 250 g NaOH în 750 mL apă.
5. Ce cantitate de NaOH este necesară pentru prepararea a 600 mL soluție de concentrație 0,50 M

6. Ce cantitatea de NaOH este necesară pentru prepararea unui volum de 650 mL de concentrație 0,25 N.
7. Ce cantitatea de HCl este necesară pentru prepararea unui volum de 500 mL de concentrație 0,75 N.
8. Ce cantitatea de CaCl_2 este necesară pentru prepararea unui volum de 250 mL de concentrație 0,50 N.
9. Ce volum de apă este necesar pentru a prepara o soluție de concentrație 0,50 N dacă s-au cântărit 325 g NaNO_3 .
10. Ce volum de apă este necesar pentru a prepara o soluție de concentrație 0,25 N dacă s-au cântărit 170 g CaO .

Proprietățile de bază ale poluanților chimici. Oxidare, Reducere, Neutralizare, Precipitare

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și egalați-le.

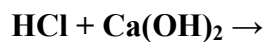
Oxidare: reacția speciilor chimice cu oxigenul din aer sau apă



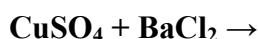
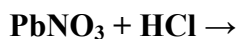
Reacții de oxido-reducere reacții care au loc cu modificarea numerelor de oxidare ale unuia sau a mai multor elemente din compoziția reactanților:



Reacții de neutralizare: reacția dintre un acid și o bază în urma căreia rezultă o sare și apă



Reacții de precipitare: Reacții în urma cărora rezultă un compus cu o solubilitate scăzută (precipitat)



Probleme de rezolvat

1. Ce volum de soluție de HCl de concentrație 0,1 M este necesar pentru a neutraliza 250 mL de soluție de NaOH de concentrație 0,25 M.
2. Ce volum de soluție de HCl de concentrație 0,5 mM este necesar pentru a neutraliza 150 mL de soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentrație 0,1 M.
3. Ce volum de soluție de H_2SO_4 de concentrație 0,1 mM este necesar pentru a neutraliza 200 mL de soluție de NaOH de concentrație 0,25 M.
4. Ce volum de soluție de H_3PO_4 de concentrație 10 mM este necesar pentru a neutraliza 150 mL de soluție de NaOH de concentrație 0,15 M.
5. Ce volum de soluție de HCl de concentrație 1 N este necesar pentru a neutraliza 150 mL de soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentrație 0,25 N.
6. Ce volum de soluție de H_3PO_4 de concentrație 1 N este necesar pentru a neutraliza 150 mL de soluție de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de concentrație 0,25 N.

7. Ce volum de soluție de HCl de concentrație 1 N este necesar pentru a neutraliza 250 mL de soluție de Ca(OH)_2 de concentrație 0,25 M.
8. Ce volum de soluție de H_3PO_4 de concentrație 1 N este necesar pentru a neutraliza 150 mL de soluție de Mg(OH)_2 de concentrație 0,25 M.
9. Ce volum de soluție de AgNO_3 de concentrație 1 N este necesar pentru a precipita 150 mL de soluție de NaCl de concentrație 0,25 M.
10. Ce volum de soluție de NH_4OH de concentrație 0,25 M este necesar pentru a precipita 250 mL de soluție de FeCl_3 de concentrație 0,5 N.

Poluanți primari. Poluanți secundari. Determinarea instrumentală a CO, NO_x, SO₂

Generalități

Poluanții primari sunt poluanții rezultați din procese naturale (vulcani, incendii) și mai ales din activități umane, emiși direct în atmosferă: CO, SO₂, NO și NO₂, majoritatea hidrocarburilor și particulelor materiale

Poluanții secundari sunt poluanții rezultați din reacții ale poluanților primari cu alți poluanți sau componenți comuni ai aerului: SO₃, HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂, O₃, PAN, majoritatea sărurilor provenite de la azotat și sulfat.

Scopul lucrări de laborator este acela de însușire de către cursanți a modului de funcționare și utilizare a analizoarelor de gaze echipate cu senzori electrochimici precum și cu modul de prelucrare și de exprimare a rezultatelor măsurărilor.

Materiale necesare

Analizor de gaze cu senzori electrochimici model OLDHAM MX21



Analizor de gaze model OLDHAM MX21 echipat cu senzori electrochimici

Modul de exploatare al analizorului de gaze

Se apasă tasta On/Off a aparatului moment la care se aude un piuit prelung. Se lasă aparatul în repaus timp de 2-3 minute timp în care aparatul își verifică configurația și își calibrează senzorii. După verificarea configurației și calibrare pe ecranul aparatului apar simbolurile gazelor configurate în aparat. Alternativ, aceste simboluri dispar și în locul lor apar valorile concentrațiilor măsurate în ppm.

Pentru începerea unei măsurători se apasă tasta meniu moment în care apare data și ora măsurătorii. Se apasă tasta enter și apoi tasta cu săgeata de la stânga la dreapta. În acel moment a început măsurătoarea, iar aparatul memorează și afișează fiecare moment al măsurătorii. Pentru oprirea măsurătorii se apasă din nou tasta meniu și apoi tasta enter. Pentru oprirea completă a aparatului se apasă timp de trei secunde tasta On/Off.

Înainte de deplasarea în teren, studentul va studia modul de operare al analizorului și va face simulări în laborator pentru a deprinde modul de operare al acestuia. Caracteristicile tehnice ale senzorilor folosiți sunt date în tabelul următor.

Caracteristicile senzorilor folosiți în aplicația practică.

Senzor	CO	NO ₂	SO ₂
Domeniul de măsură (ppm)	300	30	30
Precizie(ppm)	1	0,1	1
Timp de răspuns(s)	<30	<30	<25

Aplicație practică

Se vor efectua deplasări în câteva intersecții din oraș și se va măsura nivelurile de CO, NO_x și SO₂ cu ajutorul analizorului de gaze OLDHAM.

Determinările se vor face la 1,5 metri de sol în imediata apropiere a intersecției timp de 60 de minute.

Prezentarea rezultatelor lucrării

Studentii vor nota din minut în minut valorile măsurate de analizorul de gaze.

Rezultatele obținute de studenți se vor reprezenta grafic în excel.

Se va reprezenta variația de concentrație a celor trei gaze măsurate în funcție de timp. Rezultatele reprezentărilor se vor compara cu cele înregistrate în memoria aparatului pentru a se verifica corectitudinea reprezentărilor.

Concentrațiile medii ale măsurărilor vor fi comparate cu concentrațiile maxime admise pentru aerul urban.

Ciclul CO₂. Studiul variației diurne a CO₂.

Generalități

Bioxidul de carbon este un important gaz ce intră în compoziția atmosferei, concentrația acestuia fiind în strânsă legătură cu activitățile antropice, cu schimbul dintre atmosferă și hidrosferă precum și cu procesul de fotosinteză. De asemenea o serie de parametri meteorologici precum temperatura sau umezeala relativă influențează în mod direct variația concentrației de CO₂ din atmosferă. Mai mult ultimele studii arată că CO₂ este un gaz cu efect de seră și prin urmare măsurarea concentrației acestuia în atmosferă devine un obiect de cercetare foarte important.

Scopul lucrării este însușirea de către studenți a modalității de măsurare a CO₂, de variație diurnă a acestuia precum și corelațiile dintre variația parametrilor meteorologici (temperatură, umezeală relativă, viteză a vântului) și concentrațiile de CO₂.

Materiale necesare

Analizor nondispersiv în IR de CO₂ model TELAIRE, termohigrometru electronic model AMEX, anemometru de laborator, calculator, program EXCEL.

Mod de lucru

Având în vedere faptul că analizorul de CO₂ nu este capabil să memoreze toate valorile memorate, măsurarea acestuia se va face din 30 în 30 de minute pe durata a 12 ore în vederea observării variației CO₂ în cele trei momente ale zilei și anume dimineața, la amiază și seara.

Pentru măsurări se alege un loc situat la cel puțin 10 m de orice clădire pentru a evita erorile care ar putea să apară datorită efectului radiativ al acestora. Se pornesc simultan cele doua aparate (analizorul de CO₂ și termohidrometru) prin apăsarea tastelor “*power*”. Se așteaptă circa 5 minute pentru echilibrarea aparatelor după care se notează în caiet datele obținute.

Atenționare: În momentul măsurătorilor aparatele vor fi montate pe un suport, iar cel care efectuează măsurătoarea nu va respira în direcția analizorului de CO₂.



Analizor CO₂ model TELAIRE

Pe durate celor 12 ore de măsurători, la fiecare 30 de minute se citesc valorile parametrilor de interes și se trec în tabelul următor:

Ora	CO ₂ (ppm)	T (°C)	RH (%)	Vant (m/s)	Fenomene
8,00					
9,00					
n					

Datele obținute pe durata celor 12 ore de monitorizare se vor introduce în calculator, iar prin utilizarea programului excel se vor face reprezentări grafice după cum urmează:

1. Variație CO_2 și T în funcție de timp
2. Variație CO_2 și RH în funcție de timp
3. Variație CO_2 și viteză vânt în funcție de timp

Graficele obținute vor fi discutate, și se va încerca să se stabilească corelații între valorile CO_2 și valorile celorlalți parametri metorologici.

Procese chimice în ape. Hidroliza sărurilor

Generalități

În mediul înconjurător valoarea pH-ului este influențată de prezența unor specii acide sau bazice precum și de prezența unor săruri care pot da o reacție de hidroliză cu apa.

În funcție de acizii și bazele din care provin sărurile se împart în:

- săruri nehidrolizabile (provenite de la acizi tari și baze tari)
- săruri hidrolizabile (celelalte săruri)

Sărurile hidrolizabile vor influența în mod direct valoarea pH-ului apei dându-i acesteia valori acide sau alcaline în funcție de tăria acidului și a bazei din care provin.

Principiul metodei

Metoda de determinare a pH-ului se bazează pe măsurarea diferenței de potențial existentă între un electrod **indicator** (de sticlă) și un electrod de **referință** (calomel – clorură de potasiu, soluție saturată) introduși în proba de apă de analizat, și care variază liniar cu pH-ul probei.

Scopul lucrării: Familiarizarea cursanților cu aspectele teoretice și practice ale noțiunii de pH, și consolidarea noțiunii de hidroliză a sărurilor și a modului în care sărurile hidrolizabile pot influența pH-ul probelor de mediu.

Materiale necesare

- pH-metru și hârtie indicatoare de pH
- pahare Berzelius de 150 mL
- baloane cotate de 250 mL

- balanță analitică
- clorură de sodiu
- sulfat de fier
- bicarbonat de sodiu
- acetat de amoniu
- apă distilată

Mod de lucru

În patru baloane cotate de 250 mL se prepară soluții diferite de concentrație 0,5 M prin dizolvarea sărurilor stabilite în apă distilată. Pentru experiment s-au ales săruri provenite de la acid tare și bază tare, de la acid tare și bază slabă, de la acid slab și bază tare și de la acid slab și bază slabă

Din fiecare probă se iau 50 mL și se introduc în câte un pahar Berzelius de 150 mL. Se măsoară pH-ul fiecărei soluții cu ajutorul pH-metrului sau a hârtiilor indicatoare de pH.

Interpretarea rezultatelor

Pentru o mai bună înțelegere a noțiunii de hidroliză se realizează următorul tabel luându-se în discuție și reacția dintre cele două specii chimice:

Sare dizolvată	Acidul și baza din care provine	Valoare pH
NaCl		
FeSO ₄		
NaHCO ₃		
Acetat de amoniu		

!!! Se notează în caiet cele observate

Compoziția chimică a apelor. Identificarea anionilor

Generalități

Compoziția chimică a apelor depinde de substratul geologic pe care apa îl parcurge, de dizolvarea unor gaze și de o serie de reacții chimice ale apei cu solide, lichide sau gaze cu care intră în contact pe durata ciclului ei în natură. De asemenea, depinde de compoziția chimică a rocilor, de chimismul componentelor rocilor, de regimul de dezagregare, condițiile climatice și de procesele biogeochimice.

Principalii ioni care definesc calitatea apelor sunt ionul carbonat și bicarbonat, ionul clorură, ionul sulfat din categoria anionilor și ionul de sodiu, potasiu, calciu, magneziu și fier din categoria cationilor. Acești ioni provin în ape din dizolvarea sărurilor, proporția în care aceștia se află definind caracteristicile fizico-chimice ale apei.

Lucrarea de față are ca scop însușirea de către studenți a principalelor metode chimice de identificare a ionilor majoritari din ape, precum și a modului de scriere și egalare a ecuațiilor chimice implicate în aceste identificări. Se pune accent pe identificarea ionului clorură, a ionului sulfat și a ionului nitrit.

Materiale necesare

Eprubete, baloane cotate de 250 mL, cilindru gradat, pahare Berzelius, pahare Erlenmeyer, Sticle pentru reactivi, suport pentru eprubete, pâlnii

Soluții de azotat de argint, clorură de sodiu, sulfat de cupru, azotit de sodiu, clorură de bariu, reactiv Szaltzman.

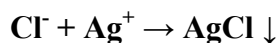
Pentru exemplificare se va identifica prezența ionilor în probe de apă diferite: apă de rețea, apă de suprafață, apă de fântână, apă sărată.

Mod de lucru

Identificarea ionului clorură (Cl^-)

Intr-o eprubetă se iau se iau cu o pipetă de plastic aproximativ 2 mL de soluție de clorură de sodiu (NaCl). Se toarnă peste soluția de clorură de sodiu cu o altă pipetă de plastic picătură cu picătură 2 mL azotat de argint (AgNO_3). Se observă apariția unui precipitat alb lăptos de clorură de argint.

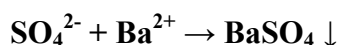
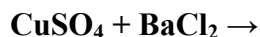
Reacția care stă la baza acestei identificări este:



Identificarea ionului sulfat (SO_4^{2-})

Intr-o eprubetă se iau se iau cu o pipetă de plastic aproximativ 2 mL de soluție de sulfat de cupru (CuSO_4). Se toarnă peste soluția de sulfat de cupru cu o altă pipetă de plastic picătură cu picătură 2 mL clorură de bariu (BaCl_2). Se observă apariția unui precipitat alb lăptos de sulfat de bariu (BaSO_4).

Reacția care stă la baza acestei identificări este:



Reacția de precipitare este una lentă motiv pentru care se realizează la cald. Pentru aceasta eprubeta care conține soluția de sulfat de cupru se încălzește la flacăra de gaz, cu grijă după care în soluția caldă de adaugă reactivul de precipitare.

Identificarea ionului nitrit (NO_2^-)

Intr-o eprubetă se iau se iau cu o pipetă de plastic aproximativ 2 mL de soluție de azotit de sodiu (NaNO_2). Se toarnă peste soluția de azotit de sodiu

cu o altă pipetă de plastic 2 mL reactiv Szaltzman. Se lasă eprubeta la întuneric circa 5 minute pentru dezvoltarea complexului azoic. Apariția unei colorații violete indică prezența ionului nitrit.

Identificarea ionilor Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- în probe de apă.

Într-un pahar Erlenmayer de 250 mL se măsoară 100 mL probă de apă. Se adaugă circa 10 mL soluție de azotat de argint. Apariția precipitatului alb ne indică prezența ionului clorură. Se repetă experimentul pe probe diferite de apă.

Într-un alt pahar Erlenmayer de 250 mL se măsoară 100 mL probă de apă. Se aduce proba la fierbere după care se răcește la o temperatură de 70°C . Se adaugă circa 10 mL soluție de clorură de bariu. Se lasă proba în repaus pentru formarea precipitatului. Apariția precipitatului alb ne indică prezența ionului sulfat. Se repetă experimentul pe probe diferite de apă.

Într-o eprubetă se măsoară 2 mL probă de apă. Se adaugă 2 mL reactiv Szaltzman și se lasă eprubeta la întuneric circa 10 minute. Apariția unei colorații violet ne indică prezența ionului nitrit. Se repetă experimentul pe probe diferite de apă.

Fenomenele observate se trec în caiet.

Compoziția chimică a apelor. Identificarea cationilor

Lucrarea de față are ca scop însușirea de către studenți a principalelor metode chimice de identificare a ionilor majoritari din ape, precum și a modului de scriere și egalare a reacțiilor chimice implicate în aceste identificări.

Se pune accent pe identificarea ionului Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

Materiale necesare

Eprubete, baloane cotate de 250 mL, cilindru gradat, pahare Berzelius, pahare Erlenmeyer, Sticle pentru reactivi, suport pentru eprubete, pâlnii

Soluții de sulfat de cupru, azotat de zinc, clorură de fier, hidroxid de amoniu, dimetil gloxină 1% în alcool etilic.

Pentru exemplificare se va identifica prezența ionilor în probe de apă diferite: apă de rețea, apă de suprafață, apă de fântână, apă sărată.

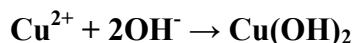
Mod de lucru

Identificarea ionului de cupru (Cu^{2+})

Intr-o eprubetă se iau se iau cu o pipetă de plastic aproximativ 2 mL de soluție de sulfat de cupru (CuSO_4). Se toarnă peste soluția de sulfat de cupru cu o altă pipetă de plastic picătură cu picătură 2 mL hidroxid de amoniu (NH_4OH). Se observă apariția unui precipitat de culoare albastru lăptos după care dacă se agită eprubeta apariție unei colorații albatru intens.

Atenționare: Hidroxidul de amoniu este o substanță volatilă și iritantă pentru ochi și nas. Se va manipula cu grijă!!

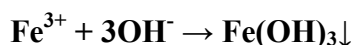
Reacția care stă la baza acestei identificări este:



Identificarea ionului de fier (Fe^{3+})

Intr-o eprubetă se iau se iau cu o pipetă de plastic aproximativ 2 mL de soluție de clorură ferică (FeCl_3). Se toarnă peste soluția de clorură ferică cu o altă pipetă de plastic picătură cu picătură 2 mL hidroxid de amoniu. Se observă apariția unui precipitat brun roșcat de hidroxid de fier ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Reacția care stă la baza acestei identificări este:



Identificarea ionului de nichel (Ni^{2+})

Intr-o eprubetă se iau se iau cu o pipetă de plastic aproximativ 2 mL de soluție de azotat de nichel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$). Se toarnă peste soluția de azotat de nichel cu o altă pipetă de plastic 2 mL soluție dimetilglioxină 1%. Se observă apariția unui precipitat de culoare roz intens specific complexului de nicle format.

Identificarea ionilor de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} în probe de apă.

Într-un pahar Erlenmayer de 250 mL se măsoară 100 mL probă de apă. Se adaugă circa 10 mL soluție de hidroxid de amoniu. Apariția precipitatului de culoare roșu brun ne indică prezența ionului de Fe^{3+} . Apariția unei colorații albastre ne indică prezența ionului Cu^{2+} . Se repetă experimentul pe probe diferite de apă.

Într-un alt pahar Erlenmayer de 250 mL se măsoară 100 mL probă de apă. Se adaugă circa 10 mL soluție de dimetilgliuioxină 1%. Apariția precipitatului roz intens ne indică prezența ionului de Ni^{2+} . Se repetă experimentul pe probe diferite de apă.

Fenomenele observate se trec în caiet.

Compoziția chimică a apelor. Determinarea ionilor de calciu și magneziu

Generalități

Prezența tuturor cationilor din apă în afară de cationii metalelor alcaline dau apei o proprietate specifică numită duritate. **Duritatea** apei este dată de ionii de calciu și magneziu se găsesc în apă în cantitate mult mai mare față de ceilalți cationi, iar determinarea durității va ilustra concentrația acestor ioni.

În funcție de anionii de care sunt legați cationii de calciu și magneziu, duritatea apei se poate clasifica în două categorii:

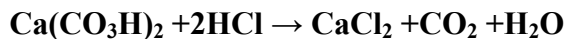
- ***duritate temporară sau carbonatată*** care este dată de bicarbonații de calciu și magneziu prezenți în apă
- ***duritate permanentă sau necarbonatată*** care este dată de celelalte săruri de calciu și magneziu (azotați, sulfați, cloruri, fosfați etc.)

Conventional, duritatea se exprimă în grade de duritate care pot fi grade germane (1grad = 10 mg CaO) sau grade franceze (1 grad = 10 mg CaCO₃).

În Romania, exprimarea durității se face în grade germane, iar suma celor două durități determină duritatea totală.

Duritate temporară sau carbonatată

Este dată de bicarbonații de calciu și magneziu prezenți în apă. Principiul metodei se bazează pe neutralizarea bicarbonaților și carbonaților de calciu și magneziu prin titrare cu acid clorhidric în prezența unui indicator de culoare. Neutralizarea se realizează conform reacțiilor (Mănescu și colab., 1978):



Materiale necesare

- pahare Erlenmayer de 250 mL, cilindru gradat de 100 mL, biuretă de 50 mL, sticlă picurătoare,
- soluții de HCl 0,1 N, soluție de metiloranj 0,1%,
- probe de apă de proveniență diferită (de suprafață, subterană).

Mod de lucru

Se măsoară cu un cilindru gradat 100 mL de apă care se transvazează într-un pahar Erlenmayer de 250 mL. În paharul cu proba de apă se adaugă apoi 2 picături de metiloranj 0,1% și se amestecă pentru omogenizare. Se obține o probă de culoare galben-pai. Se titrează proba de apă cu o soluție de HCl 0,1 N (picătură cu picătură) până se obține virajul de la galben-pai la galben portocaliu. Pentru o mai bună precizie a determinării, pentru fiecare probă se fac trei determinări, iar pentru calculul durtății se utilizează valoarea medie.

Interpretarea rezultatelor

Duritatea temporară a probei de apă se exprimă în grade germane și se calculează cu expresia:

$$\text{Grade duritate} = (V_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times 2,8 \times 1000) / (V_{\text{apă}} \times 10)$$

unde: - V_{HCl} - mL de HCl 0,1N folosiți la titrare

- f_{HCl} - factorul soluție de HCl 0,1N

- 2,8 - echivalentul în mg CaO al unui mL de HCl 0,1 N

- $V_{\text{apă}}$ - mL de probă de apă luată în lucru

- 10 - mg CaO corespunzătoare unui grad de duritate

Analiza probelor de apă

În cele două tipuri de apă luate în lucru se determină prin titrare duritatea temporară, și se calculează valoarea ei conform expresie descrise anterior. Rezultatele se trec în tabelul următor.

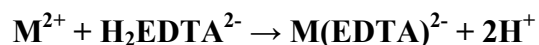
Probă	Volum probă apă (mL)	Volum HCl folosit la titrare (mL)	Volum mediu HCl (mL)	Grade duritate
Apă de suprafață	100			
	100			
	100			
Apă subterană	100			
	100			
	100			

Duritatea permanentă sau necarbonată

Este dată de celelalte săruri de calciu și magneziu și caracterizează acele săruri care nu dau depuneri albe la evaporarea la sec (azotați, sulfati, cloruri, fosfați etc.).

Metoda de determinare utilizează o reacție de complexare a ionilor metalici, cu sarea disodică a acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA). În analizele curente aceasta este cunoscută sub numele de Complexon III .

Reacția de complexare este următoarea:



Sfârșitul reacției este marcat cu indicatori specifici de tipul Negru de Eriocrom T.

Materiale necesare

- pahare Erlenmayer 250 mL, cilindru gradat de 100 mL, biuretă de sticlă de 50 mL, sticlă picurătoare,
- soluții de complexon III 0,01 M, soluție tampon de clorură de amoniu
- bec de gaz sau plită electrică, spatulă
- indicator Negru de Eriocrom T sub formă de pulbere,
- probe de apă de proveniență diferită (de suprafață, subterane).

Preparare soluții:

Soluția de complexon III 0,01 M se obține astfel:

Se cântăresc 3,7226 g de sare disodică a EDTA și se transvazează într-un balon cotat de 1000 mL. Se adaugă circa 500 mL de apă distilată și se agită balonul până ce întreaga cantitate de EDTA s-a dizolvat. Se completează cu apă distilată până la cotă rezultând o soluție cu o concentrație de 0,01 M.

Soluția tampon se prepară astfel:

Se cântăresc 5,40 g de clorură de amoniu și se dizolvă în 100 mL de apă respectând procedura menționată anterior. Rezultă o soluție de concentrație 0,01 M clorură de amoniu.

Mod de lucru

Într-un pahar Erlenmayer de 250 ml se măsoară 100 mL de apă. Se fierbe proba pe becul de gaz timp de 5 minute pentru descompunerea bicarbonaților. După răcire, se adaugă un vârf de spatulă de Negru de Etiocrom T și 2 mL de soluție tampon. Se agită proba de apă până se obține o soluție colorată în roșu Bordeaux.

Sărurile de calciu și magneziu altele decât carbonații și bicarbonații din probele luate în lucru se titrează cu soluția de complexon III, picătură cu picătură, până la virajul de culoare de la roșu Bordeaux la albastru închis.

Interpretarea rezultatelor

Duritatea permanentă a probelor de apă se exprimă în grade germane și calculează cu expresia:

$$\text{Grade duritate} = (V_{\text{complexon}} \times f_{\text{complexon}} \times 0,561 \times 1000) / (V_{\text{apă}} \times 10)$$

unde: - $V_{\text{complexon}}$ - mL de Complexon III 0,1N folosiți la titrare

- f - factorul soluție de Complexon III 0,1N

- 0,561 - echivalentul în mg CaO al unui mL de complexon III 0,1 N

- $V_{\text{apă}}$ - mL de probă de apă luată în lucru

- 10 - mg CaO corespunzătoare unui grad de duritate

Analiza probelor de apă

În cele două tipuri de apă se determină prin titrare duritatea permanentă, și se calculează conform expresie descrise anterior. Pentru o mai bună precizie a determinării, pentru fiecare probă se fac trei determinări, iar pentru calcule se utilizează valoarea medie. Rezultatele se trec în tabelul următor

Probă	Volum probă apă (mL)	Volum Complexon III de titrare (mL)	Volum mediu Complexon (mL)	Grade duritate
Apă de suprafață	100			
	100			
	100			
Apă subterană	100			
	100			
	100			

Efectele poluării. Hipoxia. Determinarea oxigenului dizolvat.

Generalități

Oxigenul dizolvat este cel mai important parametru de calitate al apei din râuri și lacuri, deoarece oxigenul are o importanță vitală pentru ecosistemele acvatice.

Conținutul de oxigen din apele naturale trebuie să fie de cel puțin 2 mg/L, în timp ce în lacuri, în special în cele în care funcționează crescătorii de pește, conținutul de oxigen dizolvat trebuie să fie de 8 – 15 mg/L.

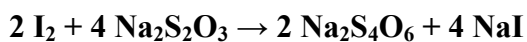
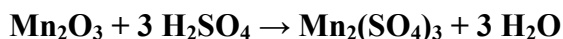
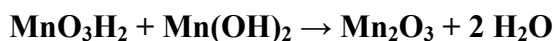
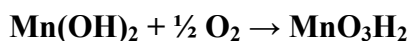
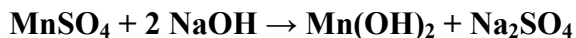
Cantitatea de oxigen dizolvată în apă depinde direct de condițiile de mediu fiind influențată de temperatura apei, presiunea aerului, conținutul de substanțe oxidabile și de microorganisme prezente în apă.

Scăderea cantității de oxigen din apă duce la producerea fenomenului de hipoxie și prin urmare la scăderea capacității de autoepurare a apelor naturale favorizând persistența poluării cu toate consecințele ce decurg din acest lucru.

Principiul metodei

Metoda titrimetrică de determinare a oxigenului dizolvat se bazează pe faptul că oxigenul dizolvat în apă oxidează hidroxidul manganos la oxid manganic, care în mediul acid eliberează iodul din iodura de potasiu în cantitate echivalentă cu oxigenul dizolvat în apă și care apoi se titrează cu tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Reacțiile care stau la baza acestei metode sunt (Mănescu și colab., 1978):



Materiale necesare

- soluție 50% de sulfat manganos hexa hidratat ($\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- amestec alcalin de iodură de potasiu și azidă, soluție amidon 0,5%
- acid sulfuric diluat cu apă distilată (1:3)
- soluție de tiosulfat de sodiu 0,25 N
- sticle Winckler de 250 mL sau pahare Erlenmayer, biurete de 50 mL
- probe de apă de proveniență diferită (de suprafață, subterană, uzată)

Prepararea soluțiilor

Preparare amestec alcalin de iodură și azidă:

Într-un balon cotat de 100 mL se dizolvă 30 g NaOH, 15 g KI și 1 g azidă de sodiu în 50 ml de apă distilată. Se agită bine balonul până la dizolvarea completă a solidelor după care se completează la semn cu apă distilată.

Preparare soluție de amidon 0,5%:

Se cântăresc 0,5 g amidon și se amestecă cu 5 mL apă distilată până se obține o pastă. Peste aceasta se adaugă 95 mL apă distilată și se fierbe soluția timp de 5 minute până la obținerea unei soluții omogene, amestecând soluția cu bagheta pentru o mai bună dizolvare a amidonului. După răcire, soluția se conservă cu 2 picături de toluen sau alcool etilic.

Modul de lucru

În fiecare probă de apă se introduc 2 mL soluție de sulfat manganos și 2 mL de amestec alcalin de iodură și azidă. Se pune dopul și se amestecă conținutul flaconului. Dacă se observă formarea unui precipitat brun-roșcat acesta ne indică prezența oxigenului, iar dacă precipitatul rămâne alb oxigenul este absent.

Se așteaptă circa 20 de minute pentru depunerea precipitatului după care în fiecare pahar Erlenmayer se adaugă 5 mL de soluție de H_2SO_4 , și se amestecă bine până la dizolvarea completă a precipitatului.

Se adaugă în paharul Erlenmayer 1 mL de soluție de amidon 0,5% și se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,25 N până la decolorarea completă a probei.

Interpretarea rezultatelor

Conținutul de oxigen dizolvat se exprimă în mg O₂ pe litru de apă și se calculează cu următoarea formulă:

$$\text{mg O}_2/\text{L} = [(V_{\text{tiosulfat}} \times f \times 0,2) / (V_{\text{apă}} - 4)] \times 1000$$

unde: - $V_{\text{tiosulfat}}$ - volumul de Na₂S₂O₃ 0,25N exprimat în mL folosit la titrare

- f - factorul soluție de Na₂S₂O₃ 0,25N

- 0,2 - echivalentul în mg O₂ al unui mL de soluție de Na₂S₂O₃ 0,25N

- $V_{\text{apă}}$ - volumul de apă exprimat în mL supus analizei

- 4 - volumul de reactivi exprimat în mL introdus pentru fixarea oxigenului.

Valorile măsurărilor efectuate se trec în tabelul următor:

Probă	Volum Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Oxigen dizolvat (mg/L)
Apă de suprafață		
Apă subterană		
Apă uzată		

Se notează în caiet cele constatate!!!