

Cursul 11

Poluanții atmosferici (oxidanți) și impactul lor asupra ecosistemelor. Poluanți atmosferici primari și activități economice care generează poluanții atmosferici. Poluanți atmosferici secundari. Influența negativă a ozonului troposferic asupra proceselor biologice necesare menținerii funcționalității solurilor. Ploile acide și degradarea solurilor. Soluții tehnologice de reducere a emisiilor de agenți oxidanți.

Poluanții atmosferici (oxidanți) și impactul lor asupra ecosistemelor. Se vorbește despre poluarea atmosferică atunci când “una sau mai multe substanțe sau amestecuri de substanțe poluante sunt prezente în atmosferă în cantități sau pe o perioadă care pot fi periculoase pentru om, animale sau plante și contribuie la punerea în pericol sau vătămarea activității sau bunăstării persoanelor” (definiție OMS / WHO).

Poluarea atmosferică (și în special prin **poluanții atmosferici oxidanți**) afectează și solul, care este implicit menționat în definiția de mai sus (așa cum s-a arătat deja solul este indispensabil pentru creșterea și dezvoltarea plantelor, iar existența umana, inclusiv activitatea și bunăstarea persoanelor, depinde și de sol)

Substanțele poluante din atmosfera sunt substanțe gazoase, lichide sau solide. Gazele sunt substanțe care, în condiții normale (temperatura locală, presiune 1013 hPa) sunt în stare gazoasă, lichifiindu-se la temperatura joasă (condensare), de ex.: CO₂, SO₂, ozonul (O₃). Vaporii sunt gaze care se condensează în condiții normale, de ex.: vaporii de apă, substanțe organice volatile. Presiunea de vapori a unei substanțe reprezintă presiunea la care un lichid sau un sistem lichid se află în echilibru cu vaporii formați din respectivul lichid ca urmare a tranziției de fază.

Ceata, fumul, praful sunt particule foarte fine de materii (aerosoli) de un diametru de 0,001-100 μm. Ceata este formată din picături/ particule de mărime variabilă. Dacă diametrul particulelor nu depășește 10 μm avem de a face cu o ceață fină (eng. *mist*), iar dacă diametrul este mai de 10 μm, ceață se numește ceață deasă (eng. *fog*). Cuvântul smog este format pornind de la două cuvinte englezești *smoke* (fum) și *fog* (ceață deasă).

Fumul este un amestec de particule solide și coloidale cu picături lichide. Praful (pulberi în suspensie gazoasă) provine din diviziunea materiei fine în particule aproape coloidale, de 10-100 nm.

Emisiile sunt substanțe eliberate în atmosfera de către instalațiile industriale (puncte fixe de emisie) sau de către autovehicule (puncte mobile de emisie). Fixarea unei valori limită pentru emisii se bazează pe baza experienței acumulate în timp. Criteriile referitoare la: (i) calitatea aerului, (ii) parametrii măsurați pentru aprecierea calității aerului (iii) interpretarea parametrilor considerați definitorii pentru calitatea aerului au variat de la o țară la alta. Faptul că poluarea atmosferică este o poluare globală impune însă armonizarea standardelor de calitate a atmosferei (parametrii măsurați și metode de lucru).

O categorie aparte de emisii o reprezintă emisiile atmosferice ale surselor naturale (vulcan, incendii de păduri) care afectează de semnificativ (deși pe perioade limitate) parametrii de calitate ai atmosferei.

Poluanții atmosferici au un impact negativ asupra solurilor, pentru că afectează: (i) structura solului și disponibilitate nutrienților (prin depuneri pe sol) și (ii) calitatea materiei organice, prin modularea negativă a proceselor metabolice din plante și microorganisme esențiale pentru starea de sănătate a “țestului viu” din sol.

Poluanți atmosferici primari și activități economice care generează poluanții atmosferici. În fig.1 este prezentată o clasificare generală a tipurilor și surselor de poluare, iar în fig. 2 sunt ilustrate sursele de poluare a aerului și principalii poluanți atmosferici.

Din fig. 2 reiese că sunt două tipuri de poluanți, poluanții atmosferici primari (în primul rând oxizi de azot și sulf, dar și compuși organici volatili) și poluanți atmosferici secundari (ozonul și ploile / pulberile acide). Între cele două tipuri de poluanți există o continuă inter-corelare. Ozonul troposferic se formează prin reacții fotochimice mediate de oxizii de azot și compușii organici volatili (vezi mai departe). Specie moleculară foarte reactivă, ozonul poate (re)forma oxizi de azot în anumite condiții și poate produce (ca urmare a per-oxidării grupărilor duble din resturile de acizi grași din componența fosfolipidelor incluse în membrana plasmatică) compuși organici volatili (izopren, etenă = etilen). Ozonul contribuie de asemenea la oxidarea bioxidului de sulf (anhidridă sulfuroasă) la trioxid de sulf (anhidridă sulfurică). Trioxidul de sulf reacționează cu apa din nori și formează acid sulfuric. Acidul sulfuric (ca și ozonul) mediază transformarea oxizilor de azot în acid azotic (prin combinare cu apa în nori). Cei doi acizi din nori determină formarea de ploii acide, iar sărurile lor cu bazele slabe din componența atmosferei (baze organice de obicei) reprezintă pulberi acide (pentru că în hidrolizează la solubilizarea în apă, fiind săruri ale acizilor tari cu baze slabe). Ozonul și ploile acide sunt principalii poluanți atmosferici care afectează solul.

Sursele principale de poluanți atmosferici primari antropici (oxizi de sulf și de azot, compușii organici volatili –VHC, VOCx) sunt prezentate în tab.1

Tab. 1. Procese generatoare de poluanți atmosferici

Nr. crt.	Agentul nociv	Activități umane generatoare
1	Bioxid de sulf	Arderea combustibililor, topitorii, turnătorii, industria chimică.
2	Oxizi de azot	Explozivi, îngrășăminte, curățare metale, combustii la temperaturi ridicate (inclusiv motoare Diesel)

3	Hidrocarburi volatile (VHC)	Gaze de eșapament, prelucrarea combustibililor.
4	Aldehide (VOC)	Descompunerea termică a grăsimilor și a glicerinei.
5	Compuși organici volatili (VOCx)	Agricultură (cultivarea plantelor, creșterea animalelor)

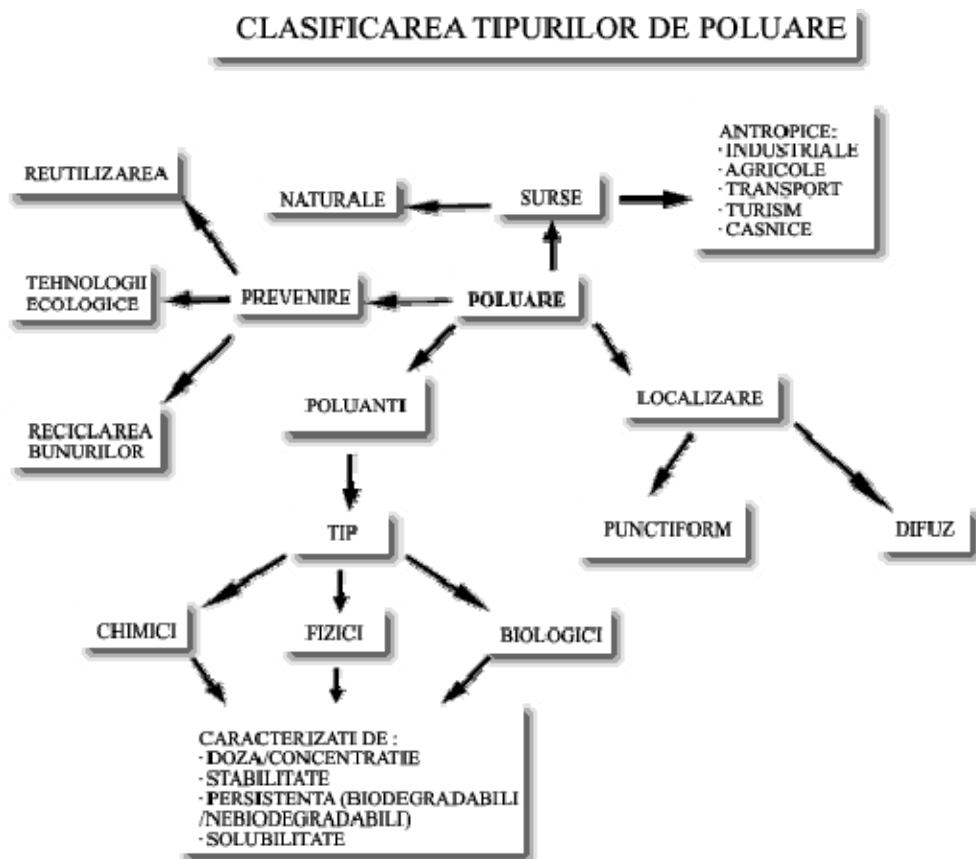


Fig. 1. Clasificarea surselor și a tipurilor de poluare

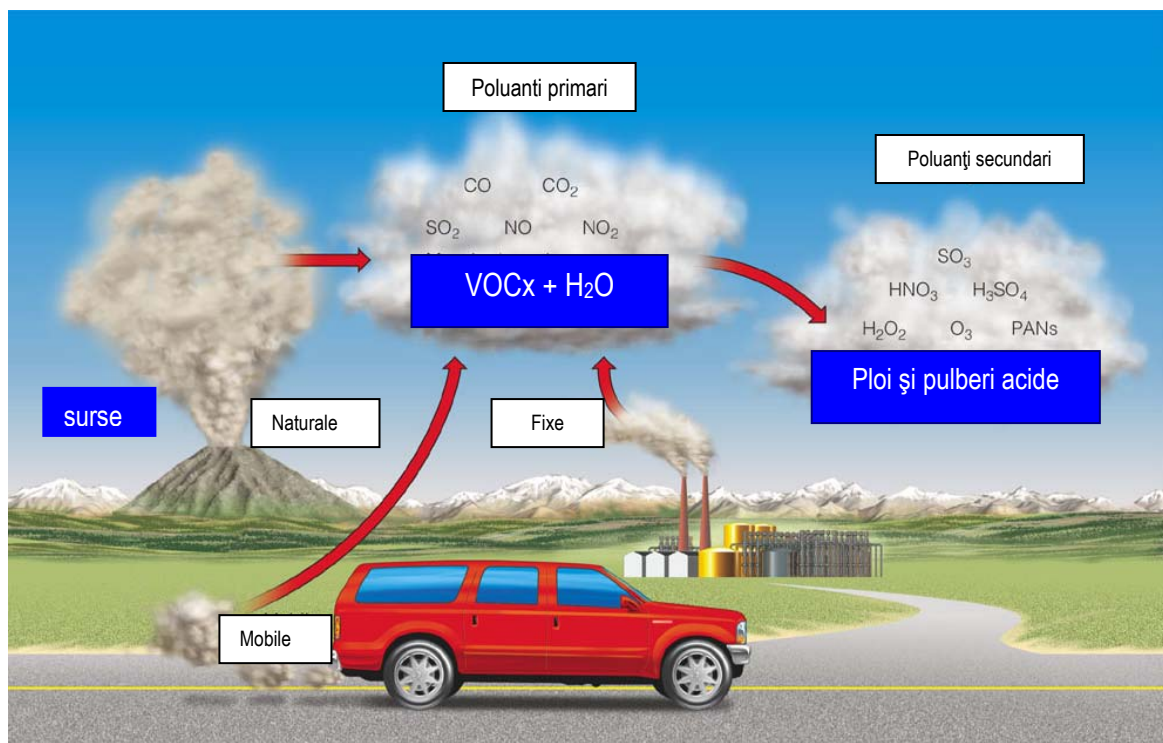


Fig. 2. Ilustrarea surselor de poluați atmosferici și a tipurilor de poluanți atmosferici .

Principalele surse de poluare industrială sunt:

- *Industria siderurgică și metalurgică.*

Industria de prelucrare a minereurilor în vederea extragerii componentilor feroși sau neferoși se bazează în special pe procedee de topire și înobilare la temperaturi înalte în urma cărora rezultă cantități extrem de mari de gaze nocive și pulberi.

- *Industria petrochimică.*

În rafinările din industria petrochimică apar emisii de hidrocarburi, dioxid de sulf, hidrogen sulfurat, oxizi de carbon alături de alți componente nocivi mai puțin importanți. Pe perioada depozitării produselor, în special a celor rafinate, datorită tensiunii de vapori ridicate sunt posibile emisii, cel mai frecvent de propan și butan.

- *Industria materialelor de construcții.*

Industria materialelor de construcții elimină mari cantități de praf și mai puțin gaze nocive.

- *Industria chimică.*

Procesele tehnologice ce se desfășoară în industria chimică conduc la poluarea atmosferei cu diverse substanțe: oxizi de sulf, hidrogen sulfurat, oxizi de azot, clor, etc.

- *Industria minieră.*

Ritmul ridicat de exploatare la minele deschise înseamnă dislocarea unor cantități mari de pământ și eliminarea de pulberi solide (inclusiv compuși organici volatili).

- *Industria energetică și transporturile.*

Industria energetică și transporturile, sub aspect cantitativ, se situează pe primul loc al surselor de emisii de gaze nocive datorită faptului că toate industriile necesită cantități mari de energie, iar obținerea ei prin combustie este legată de generarea de cantități imense de gaze reziduale (dioxid de sulf, oxizi de azot, oxizi de carbon), praf și fum.

Soluția clasică de control a emisiilor de gaze în cazul instalațiilor industriale a fost cea a diluării emisiilor prin injectarea lor la înălțime (coșuri de zeci și sute de metri). În funcție de înălțimea coșurilor și de condițiile atmosferice, gazele poluante provenind din procesele industriale se propagă local sau la distanțe medii / mari. În cazul marilor termocentrale de exemplu propagarea gazelor poluante este pe distanțe mari (transfontaliere) efectele fiind întinse la scară regională (zone continentale – poluarea aerului indusă de termocentralele din Germania se propagă la nivelul întregii Europe centrale).

O situație deosebită este cea a motoarelor de autovehicule, din ce în ce mai numeroase. Mai ales motoarele diesel produc cantități semnificative de bioxid de sulf (din sulful din motorină), oxizi de azot (datorită temperaturii ridicate de ardere) și particule de hidrocarburi nearse (fum). O prezentare comparativă a principalelor surse de poluare atmosferică este prezentată în fig. 3,4,5. Concluzia care reiese din aceste figuri este că bioxidul de sulf rezultă din impuritățile combustibililor, iar VOCx și oxizii de azot din specificul proceselor de combustie la temperaturi înalte.

Surse de oxizi de azot

- ✓ Cele mai importante surse sunt mijloacele de transport cu ardere internă (motoarele)
 - Particularitățile procesului de ardere la temperaturi ridicate

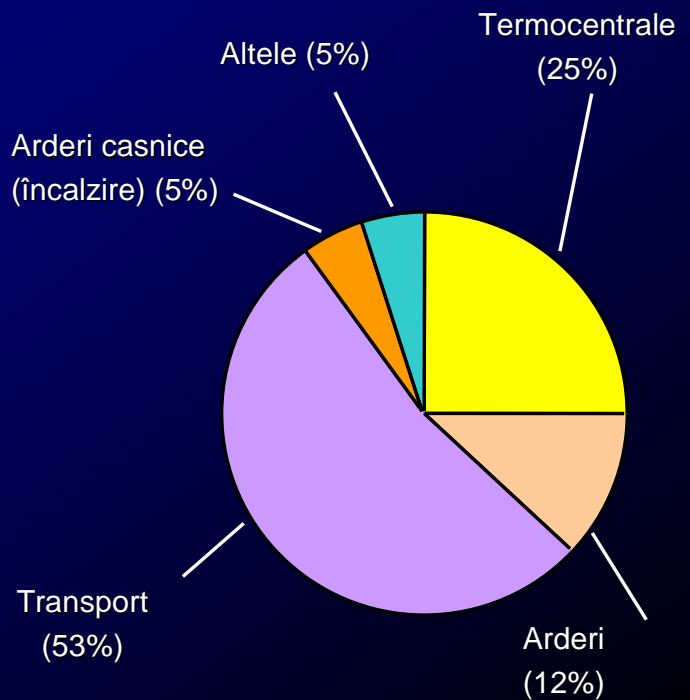


Fig. 3. Principalele surse de poluare cu oxizi de azot în atmosferă

Sursele de oxizi de sulf

- ✓ Emisiile maxime sunt datorită arderilor în termocentrale
 - Impuritățile din combustibili

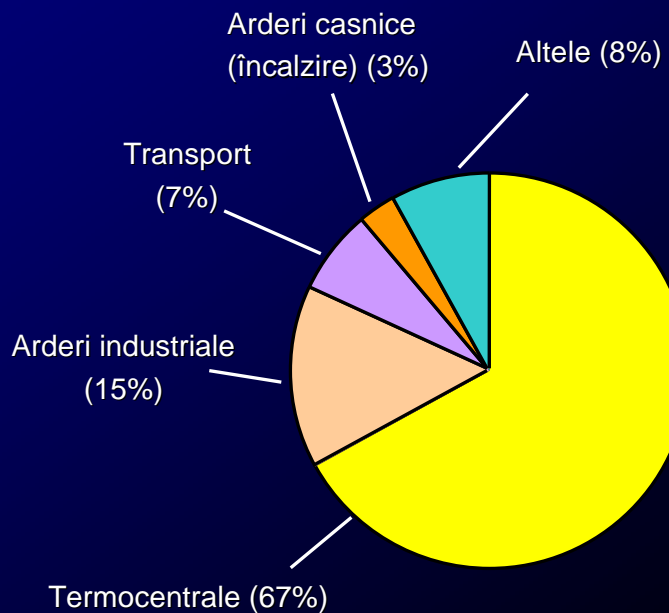


Fig. 4. Principalele surse de poluare cu oxizi de sulf în atmosferă

Surse de compusi organici volatili (VOCs)

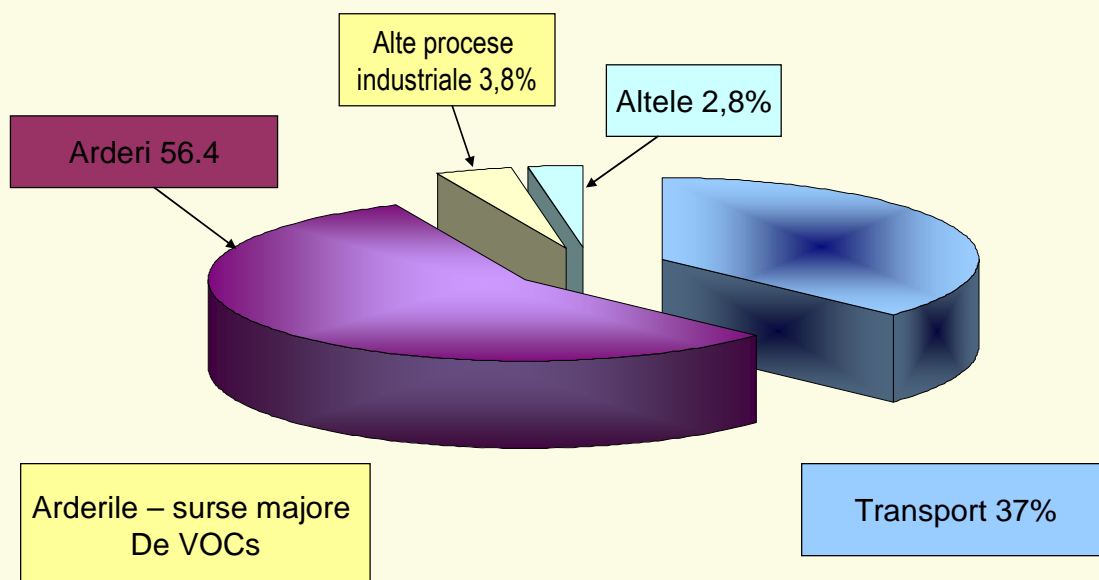


Fig.5. Principalele surse de compusi organici volatili din atmosferă.

Poluanți atmosferici secundari. Un caz aparte de poluare atmosferică este cel al smogului fotochimic. Ozonul, oxizii de azot și hidrocarburile sunt substanțe precursorale ale smogului fotochimic (tip Los Angeles). Acest tip de smog se formează deasupra marilor orașe cu circulație intensă, și cu grad mare de însorire. Încă de la primele ore ale zilei, aerul se îmbogățește în oxid de azot (NO și NO_2) într-un amestec de numeroase hidrocarburi (alcani, hidrocarburi aromatice), provenind din gaze de eșapament ale vehiculelor și din emisiile instalațiilor industriale. Din aceste gaze se formează ozonul, care se acumulează și formează apoi cu particulele în suspensie un smog dens, iritant, cu acțiune distrugătoare asupra organismelor.

Acest tip de smog a fost primul tip de fenomen dăunător care a permis înțelegerea formării poluanților atmosferici secundari și a efectelor dăunătoare ale acestor poluanți atmosferici (mai dăunătoare decât cele ale poluanților atmosferici primari).

Ozonul troposferic (cel situat în stratul de atmosferă cuprins între 0 și 10 km) se formează ca urmare a acțiunii combinate a oxizilor de azot și a hidrocarburilor ciclice aromatice. Ozonul troposferic (spre deosebire de cel stratosferic, situat la înălțimea de 40 km, care este indispensabil vieții pe pământ, reținând radiațiile ultraviolete dăunătoare) este un compus foarte dăunător, datorită reactivității sale ridicate (potențial oxidant foarte pronunțat).

Reacțiile fotochimice implicate în formarea ozonului sunt prezentate în fig. 6.

Poluanții atmosferici secundari - Ozonul troposferic

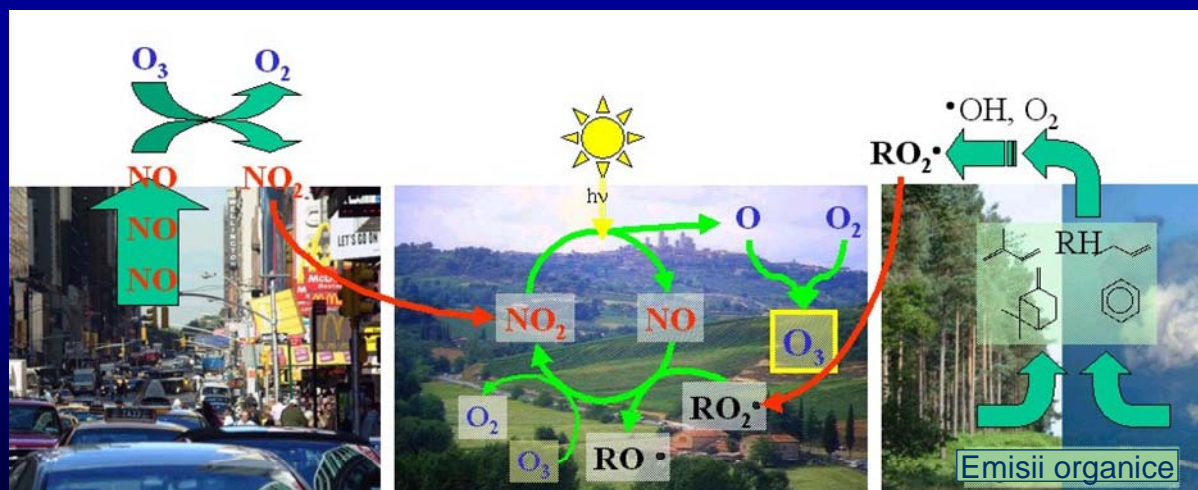
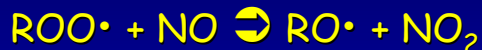
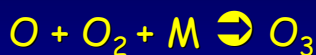


Fig. 6. Reacțiile fotochimice din atmosferă care duc la formarea ozonului

Este de subliniat încă o dată că formarea ozonului implică existența / acumularea concomitentă a trei factori: (i) oxizi de azot (care pot fi generați și natural datorită energiei descărcărilor electrice), (ii) compuși organici volatili (care de asemenea se formează natural din plante) și radiații solare intense. Creșterea concentrației de ozon troposferic în ultimii ani se datorează faptului că activitățile umane au crescut concentrația de NOx și de VOCx din atmosferă.

Alți poluanți atmosferici secundari care se formează în atmosferă sunt "ploile acide". Sub termenul de "ploi acide" sau "precipitații acide" se includ toate tipurile de precipitații - ploaie, zăpada, lapovița, ceata, ale căror pH este mai mic decât pH-ul apei naturale de ploaie (care este de obicei 5,6). pH-ul slab acid al apei de ploaie se datorează faptului că particulele de ploaie înglobează și bioxid de carbon (CO_2 - anhidridă carbonică), Bioxidul de carbon intră în reacție cu apa din precipitațiile atmosferice: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, dar fiind un acid foarte slab nu poate determina reducerea semnificativă a pH-ului al apei de ploaie .

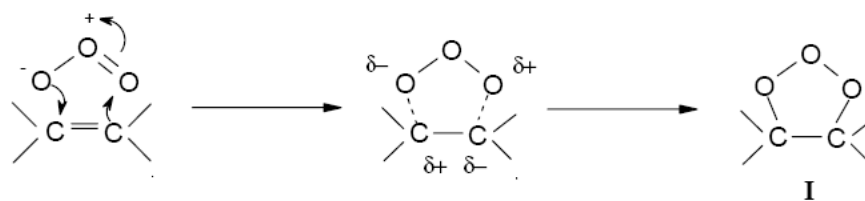
Ploaia acida se formează ca rezultat al reacțiilor din nori în care sunt implicați oxizii de azot și de sulf. Așa cum s-a arătat deja ozonul contribuie la oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf și la formarea în final de ploi acide.

Așa cum s-a arătat solul este afectat mai ales de poluanții atmosferici secundari, ozon și ploi acide/pulberile acide. În cele ce urmează vor fi discutate unele din mecanismele implicate în aceste efecte.

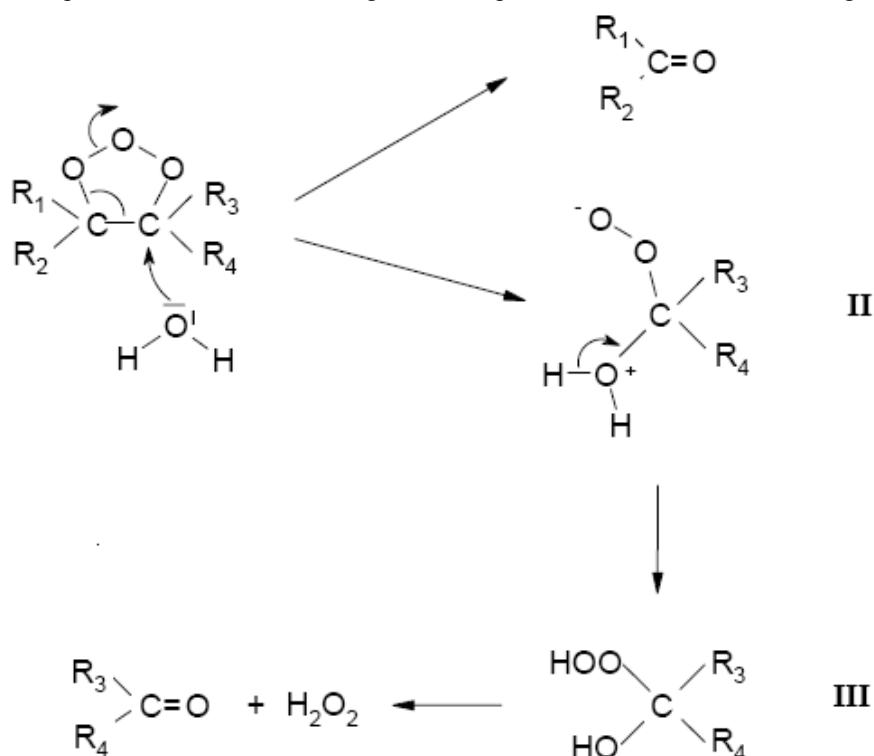
Influența negativă a ozonului troposferic asupra proceselor biologice necesare menținerii funcționalității solurilor. Ozonul este o formă alotropică a oxigenului înalt reactivă datorită unei structuri instabile cu electroni singlet:



Această structură foarte reactivă generează în reacțiile sale o serie întreagă de forme activate ale oxigenului (ROS – reactive oxygen species = specii de oxigen reactiv, denumite impropriu și radicali liberi). În sistemele biologice ozonul reacționează cu toate legăturile duble din lanțurile de carbon:



Peroxidul format este instabil în solvenți protonați (ca apa) și se descompune cu formarea unor ceto-derivați și a apei oxigenate (prima specie moleculară dintr-o lungă serie de specii moleculare reactive ale oxigenului):



Deci ozonul este foarte distrugător pentru structurile celulare cu care conțin legături duble în lanțurile de carbon (și în special membrane celulare și acizi nucleici). Pentru a contracara acțiunea distrugătoare a ozonului (și a ROS generate din acțiunea ozonului) sistemele biologice și-au dezvoltat o serie întreagă de mecanisme de protecție, în care sunt folosiți anti-oxidanți specifici. În tab. 2 sunt prezentate acești anti-oxidanți

Tab. 2 Speciile reactive de oxigen si principalii antioxidanti specifici din sistemele biologice

Specii reactive	Antioxidant
Oxigen singlet 1O_2	vitamina A, vitamina E
Radical Superoxide $O_2^{\bullet-}$	superoxiddismutaza, vitamina C
Apa oxigenata H_2O_2	catalaza, glutathionperoxidaza
Radical peroxil ROO^{\bullet}	vitamina C, vitamina E
Radical lipo-peroxil LOO^{\bullet}	vitamina E
Radical hidroxil OH^{\bullet}	vitamina C

Creșterea concentrației de ozon troposferic în ultimele decenii a depășit însă capacitatea de apărare împotriva ROS a sistemelor biologice. Afectarea sistemelor membranare face ca ozonul să influențeze negativ procesele de fotosinteză și de fixare biologică a azotului (procese dependente de structuri membranare).

Procesele de fotosinteză și de fixare a azotului sunt procese fundamentale pentru ciclurile fundamentale din sol (de carbon și energie și de azot), inclusiv pentru formarea și menținerea unei materii organice de calitate în sol. În final funcționalitatea solurilor (pentru asigurarea creșterii și dezvoltării plantelor) devine necorespunzătoare.

Reducerea fertilității solurilor agricole, alături de daunele directe asupra plantelor produc pagube importante culturilor agricole. Studiile în camere de câmp deschise (open top field chambers) cu atmosferă controlată, ca și tratamentele de câmp cu etilen-tiouree (substanță care reduce efectul ozonului) au arătat că ozonul troposferic determină pierderi ale culturilor agricole din SUA de aproape 1 miliard de dolari.

Ploile acide si degradarea solurilor. Ploile acide își exercită acțiunea dăunătoare asupra solului pe diferite căi (care sunt ilustrate în fig. 7);

- acțiuni directe asupra frunzelor (arsuri, reducerea cuticulei și creșterea pierderilor de apă) care duc la reducerea fotosintezei și încetinirea creșterii;
- spălarea nutrienților din sol ca urmare a acidifierii; blocarea schimbului ionic ca urmare a reducerii pH-ului;
- reducerea biodisponibilității apei legate de argile;
- solubilizarea elementelor toxice din sol (Al, Hg);
- reducerea activității bacteriilor utile din sol
- stimularea activității ciupercilor fitopatogene.

Dezechilibrele induse de ploile acide în ecosisteme (în special în ecosistemele forestiere) duc la distrugerea copacilor pe suprafețe mari (germ. *waldsterben* = pierirea pădurii). Denumirea germană a fenomenului se datorează faptului că fenomenul ploilor acide a fost semnalat pentru prima dată în Germania la începutul anilor '70 ai secolului trecut. În fig. 8 este prezentat aspectul unei păduri afectate de ploile acide.



Fig. 8. Pădure afectată de ploile acide în Slovacia.

Pădurile sunt cele mai afectate de fenomenele de degradare a solului sub acțiunea ploilor acide pentru că: (i) sunt formate din plante perene, care integrează în ciclul lor de viață impactul toxicelor și (ii) solurile formate de păduri sunt general caracterizate prin aciditate, ploile acide împing pH-ul solului până dincolo de valoarea care mai permite desfășurarea optimă a proceselor biologice din sol. Fenomenul degradării solului sub acțiunea ploilor acide este prezent însă și în cazul culturilor agricole, dar în aceste situații amendamentele / amelioratorii de sol îmbunătățesc situația sub raportul pH-ului.

Acțiunea nefavorabilă a poluanților atmosferici (și mai ales a celor secundari) asupra solului și a mediului a determinat stabilirea unor limite maxime admisibile ale concentrațiilor acestor poluanți în aer și a impus anumite standarde de emisie poluatorilor antropici (instalații industriale și mijloace de transport).

Soluții tehnologice de reducere a emisiilor de agenți oxidanți. Aceste soluții tehnologice sunt în esență următoarele: (i) de precombustie (ca de ex. înlăturarea sulfului din cărbunii arși în termocentrale sau din motorină); de control al combustiei (pentru a reduce formarea oxizilor de azot și compușilor organici volatili) sau de post-combustie (ca de ex. tobele catalitice ale autoturismelor.).

Înlăturarea sulfului din cărbuni, înainte de ardere, se realizează prin gazeifiere. Cărbunii sunt transformați în gaz de sinteză prin tratare cu apă:



Sulful se separa prin răcire, iar gazul de sinteză se arde în turbine cu gaz pentru a se genera curent electric. Căldura reziduală de la turbinele cu gaz se folosește pentru producere de abur, iar aburul se apoi se folosește pentru producerea de energie electrică.

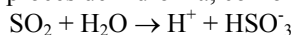
Schema unei astfel de instalații, de producere de energie electrică prin gazeifiere cărbunilor este prezentată în fig.9.

Procedeele de desulfurare a gazelor de ardere (postcombustie) sunt la temperaturi ridicate (prin adsorbție pe site moleculare zeolitice) și la temperatură joasă.

Procedeele la temperaturi joase se caracterizează prin absorbția oxizilor de sulf într-o soluție alcalină (pe bază de hidroxid de calciu, magneziu, sodiu, amoniu), obținându-se ca produși finali sulfații corespunzători.

Solubilitatea dioxidului de sulf în apă este mică, ea scăzând cu creșterea temperaturii.

În timpul absorbției în apă are loc un proces de hidroliză, conform ecuației:



Pentru a crește gradul de absorbție al SO_2 în soluții apoase este necesară introducerea în sistemul de absorbție a unei substanțe care să îndepărteze protonul (H^+), sau să lege anionul bisulfitic (HSO_3^-). Pentru aceasta se folosesc soluțiile unor substanțe cu caracter bazic.

Procesul de absorbție a SO_2 în soluții alcaline este un proces heterogen, în majoritatea cazurilor, reacția chimică are loc în faza lichidă, iar cel puțin unul din reactanți provine din faza gazoasă.

Pentru hidrocarburile cu un conținut ridicat de sulf s-au utilizat diverse metode de îndepărtare a sulfului în vederea obținerii emisiilor reduse de oxizi de sulf. Printre acestea se numără:

1. Aditivitatea motorinei prin folosirea aditivilor de combustie care au rolul de a reacționa cu dioxidul de sulf din gazele de ardere și de a forma produse slab active sub raport coroziv;
2. Metoda petrochimică, de îndepărtare a compușilor cu sulf prin rafinare.

Reducerea oxizilor de azot se realizează fie prin proiectarea specială a camerelor de ardere din motoare, fie prin intermediul unor tobe catalitice,

În cadrul tobelor catalice are loc un proces combinat redox, de reducere a oxizilor de azot la azot și de oxidare a monoxidului de carbon și a compușilor organici volatili la bioxid de carbon și apă

Etapa 1: reducerea $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$

Etapa 2: oxidare $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$; $\text{VOC}_x \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Pentru ca toba catalitică să funcționeze în condiții optime este necesar ca amestecul de gaze care intră în cilindrii motorului cu ardere internă să fie în raport stoichiometric. Din acest motiv în toba catalitică se regăsește o sondă lambda (un senzor de oxigen) care informează sistemul de management al motorului despre conținutul de oxigen din gazele de ardere. Microprocesorul controlează procesul de ardere / respectarea stoichiometriei reacției prin injectarea unor cantități precis determinate de combustibil.

Îmbunătățirea proceselor de ardere este o preocupare continuă a proiectanților de instalații industriale energetice și de motoare pentru autoturisme. În cazul motoarelor pentru autoturisme soluțiile de îmbunătățirea combustiei (pentru creșterea randamentului motoarelor și pentru reducerea emisiilor de gaze poluante) includ: supraalimentarea cu aer (cu ajutorul unor turbine antrenate de gazele de ardere sau a unor compresoare mecanice antrenate de motor); creșterea presiunii de injecție (până la 2100 bari în cazul motoarelor cu pompă-duză și până la 1600 bari în cazul motoarelor cu rampă comună); modificarea geometriei camerelor de ardere; creșterea numărului de supape și îmbunătățirea formei lor. Una din dezvoltările motorului Diesel este arderea la temperaturi mai joase, la care formarea oxizilor de azot este redusă.

Aplicarea în practică a tuturor acestor măsuri a dus la reducerea poluării atmosferice cu anumiți compuși (bioxid de sulf, pulberi în suspensie) sau la plafonarea tendinței de creștere (oxizi de azot, VOC_x , ozon). Implicit în ultimii ani impactul poluării atmosferice asupra solurilor s-a redus semnificativ, evidențiindu-se o tendință ușoară de refacere a solurilor degradate sub impactul ploilor acide. Problema ozonului troposferic rămâne actuală, fiind necesare noi eforturi pentru soluționare.

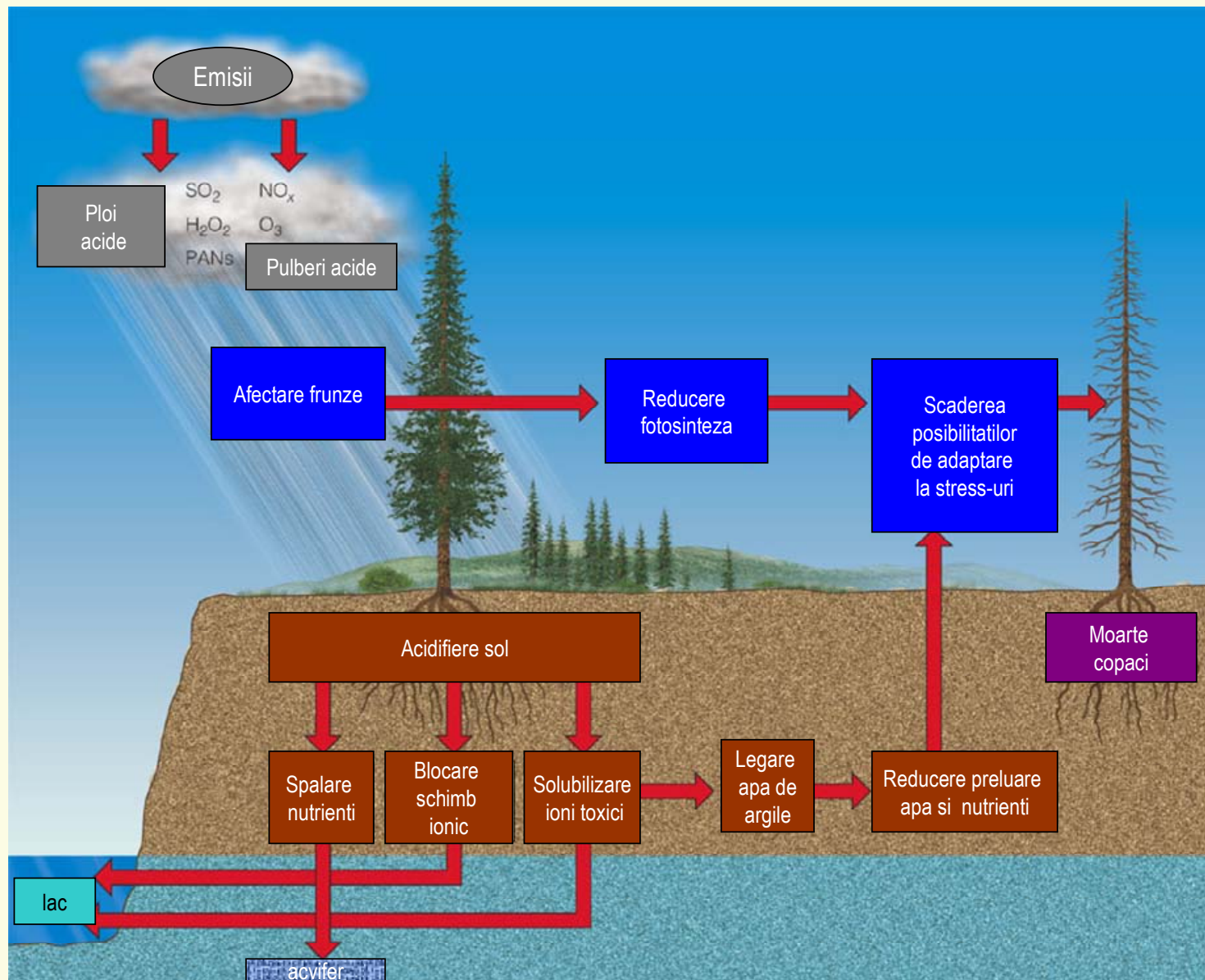


Fig.7. Afectarea solului și a plantelor ca urmare a precipitațiilor acide și a depunerilor acide

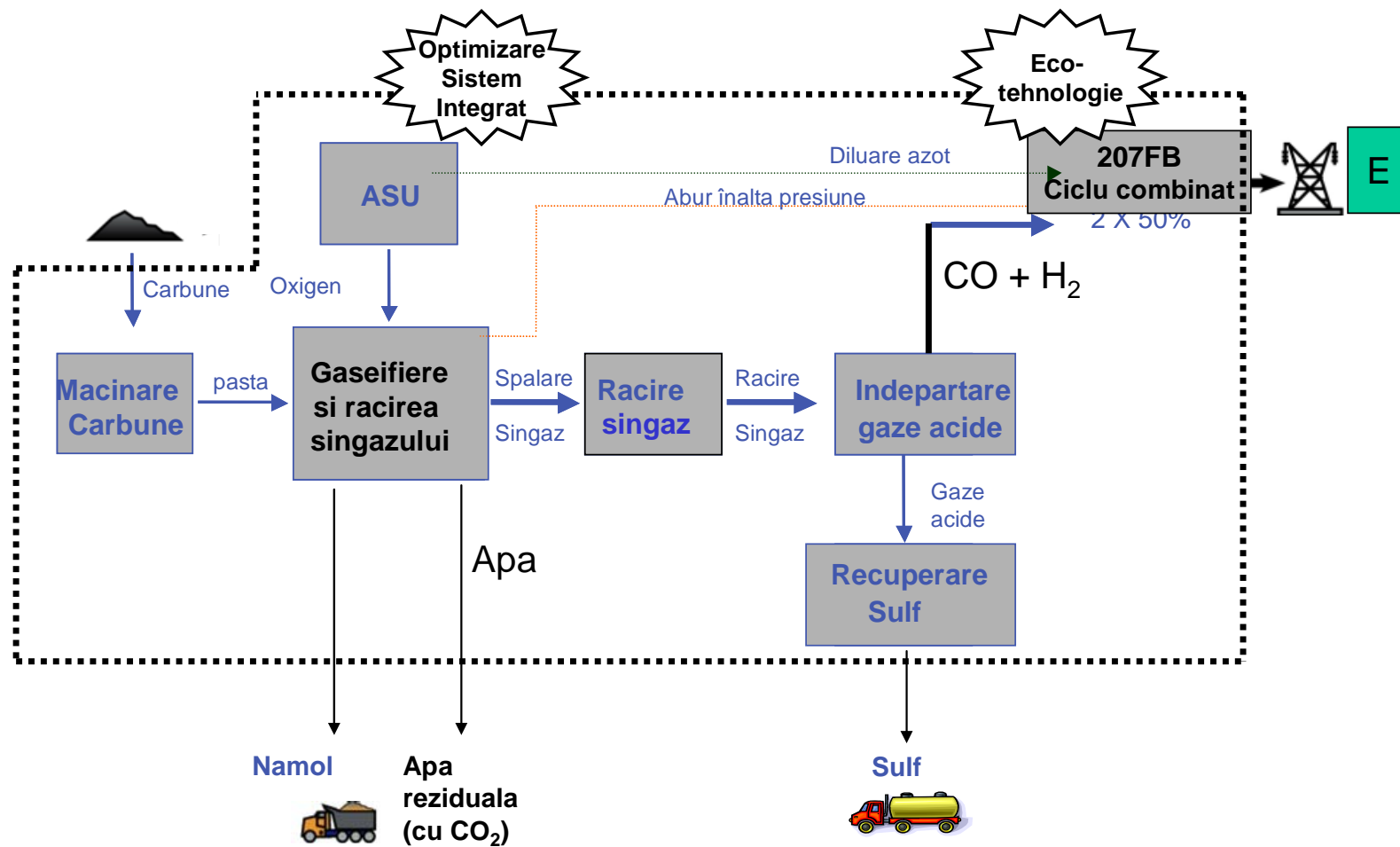


Fig. 8. Înălăturarea sulfului din cărbunii energetici prin gaseifiere.