

Tema 1. El impacto humano en el medioambiente.

- 1.1 Desarrollo histórico
- 1.2 La extracción de los elementos.
- 1.3 Reservas de elementos
- 1.4 Contaminación medioambiental
- 1.5 Elementos radioactivos y radiación ionizante.

- Todos los seres vivos realizan algún impacto sobre el medioambiente.
- La influencia de la química redox en la vida es muy importante (producción de oxígeno libre por procesos fotosintéticos).
- La evolución natural tiene lugar de modo muy lento, mientras que el progreso acelerado de los riesgos tecnológicos provoca cambios a velocidades muy superiores.
- de los riesgos tecnológicos provoca cambios a velocidades muy superiores.
- En el presente tema discutimos sobre el entorno medioambiental en la medida en que concierne al uso de los elementos y sus compuestos.

1.1 Desarrollo histórico

- La fabricación de herramientas, armas y ornamentos ha sido siempre una característica de la actividad humana → uso deliberado particular de los elementos.
- Algún tipo de metalurgia muy antigua se desarrolló de forma independiente en América, China, India y Oriente Medio → recuperación de horquillas/alfileres de *cobre* datadas en el año 8000 a.c. También se han encontrado utensilios de *oro* datados con varios miles de años.
- Los elementos de grupo 11 de la Tabla Periódica fueron los primeros en utilizarse (tienen baja afinidad por el oxígeno, bajas temperaturas de fusión, son elementos dúctiles y fáciles de trabajar sin fundir)
- Uso extensivo del cobre a partir del año 3500 a.c. requiere el desarrollo de técnicas de fundición para su extracción a partir de sus minerales. Carbonatos, como la malaquita, se sometieron a un proceso de reducción con *carbón* vegetal (elemento muy importante en la tecnología primaria):



- Posteriormente se utilizaron minerales de azufre, que requieren ciclos de calentamiento en aire (para convertirlos en óxidos) y la reducción con carbón vegetal. Los minerales con una concentración significativa en *arsénico* fueron favorecidos. Parte de éste se encontraba en el cobre obtenido final y mejoraba sus propiedades de manejabilidad, aunque también se producía un parte del compuesto tóxico y volátil As_2O_3 .
- Otro aditivo que facilita el trabajo con el cobre es el *estaño*, que se obtiene por reducción de la casiterita, SnO_2 , con carbón vegetal. Las aleaciones de cobre con estaño para producir *bronce* se utilizaron de forma extensa en Oriente Medio (2000 a.c.) → se eliminaba el uso de minerales de arsénico y su toxicidad.
- El *latón*, aleación de cobre y *zinc*, se utilizó por vez primera en China (200 a.c.) y su uso se extendió a Egipto y el Imperio Romano. Otros metales utilizados en tiempos de los romanos fueron el *plomo* y la *plata*, extraídos en yacimientos de *galena*, PbS .
- El uso del *hierro* resulta más sorprendente, pues es muy reactivo y tiene un elevado punto de fusión → difícil de extraer de sus minerales. Aunque es difícil de trabajar, su mayor dureza lo hizo popular para su uso en herramientas y armas. Su extracción a partir de sulfuros se realiza de modo amplio en los años 1200 – 1000 a.c.
- Otros elementos utilizados no requieren la extracción química a partir de sus minerales:
 - 📖 Así, la manufactura de vidrio comenzó en Egipto en el año 2000 a.c. al fundir sílice (SiO_2), cal (CaO o calcinando $CaCO_3$) y sosa ($NaOH$).
 - 📖 La cal se utilizó como mortero de construcción, y la sosa como agente de limpieza antes que el jabón.
 - 📖 Los nitratos, como el KNO_3 , abundantes en la naturaleza como el *S*, son agentes oxidantes, y se utilizaban junto a éste y el carbón para obtener una mezcla altamente combustible. Cuando no se disponía de fuentes naturales de nitratos se utilizaba un sistema de producción biotecnológica.

Tabla 1.1: Historia de la utilización de los elementos (no se tiene en cuenta las materias naturales sin procesar).

Aplicación	Era de primer uso mayoritario del elemento			
	Prehistoria (< 2500 a.c.)	Pre-industrial (2500 a.c.- 1750)	Industrial (1750 – 1940)	Tecnológica (> 1940)
<i>Metales: vasos, herramientas, monedas, etc</i>	Cu, Au	Fe, Zn, Ag, Sn, Pb	Ni, Mo, W	Zr, Nb
<i>Metales: construcción, transporte</i>			Al, Cr, Mn, Fe	Be, Mg, Ti
<i>Combustibles, explosivos</i>	C	N, S		U, Pu
<i>Vidrio, cerámica, refractarios</i>		Na, Ca, Si, Pb	Mg, Zr, Th	Li, B, La-Lu
<i>Pigmentos y tintas</i>		Al, Fe, Co, Cu, Cd, Hg, Pb	N, Zn, As, Se	Ti
<i>Fármacos</i>		S, As, Sb, Hg	C, Bi, Br, I, Ra	Li, Pt
<i>Fertilizantes y pesticidas</i>			N, K, P, Cl, As, Br, Hg	Sn
<i>Sustancias químicas y catalizadores</i>			N, F, Na, S, Cl, K, Hg, Pt	Ar, Rh, Ba, La-Lu, Re
<i>Electricidad, electrónica</i>			Cu, In, Pb, W	Si, Ga, Ge, As, Se, Ta, Ir
<i>Enseres domésticos</i>			C, N, Na, Cl	B, P, Br, Sn

- En los dos últimos siglos el progreso ha desarrollado extraordinariamente la química moderna y la tecnología.
- La era de la revolución industrial no trajo consigo la aplicación de nuevos elementos, sino el incremento de la utilización del carbón procedente de los combustibles fósiles → una obtención más fácil de hierro y en mayores cantidades → *Civilización de energía intensiva*
- Nuevas ideas y procesos de producción → rápido descubrimiento de muchos nuevos elementos durante el siglo XIX:
 - Incorporación a los nuevos materiales (acero)
 - Uso como constituyentes de las sustancias químicas industriales (ácidos, bases, disolventes, catalizadores, etc.).
 - La provisión de alimentos a las grandes ciudades estimuló el uso de los fertilizantes, que contienen lo elementos esenciales N, P y K.
- Durante el siglo XX se han utilizado elementos que sólo se pueden extraer o explotar mediante el uso de avanzados métodos tecnológicos (Electrolisis de metales muy electropositivos, Al, Ti y Mg).

- En la era de alta tecnología, y en contraste con la era anterior en la que se extraían grandes volúmenes de material, se realiza la extracción de pequeñas cantidades de material y con procesos mucho más sofisticados.

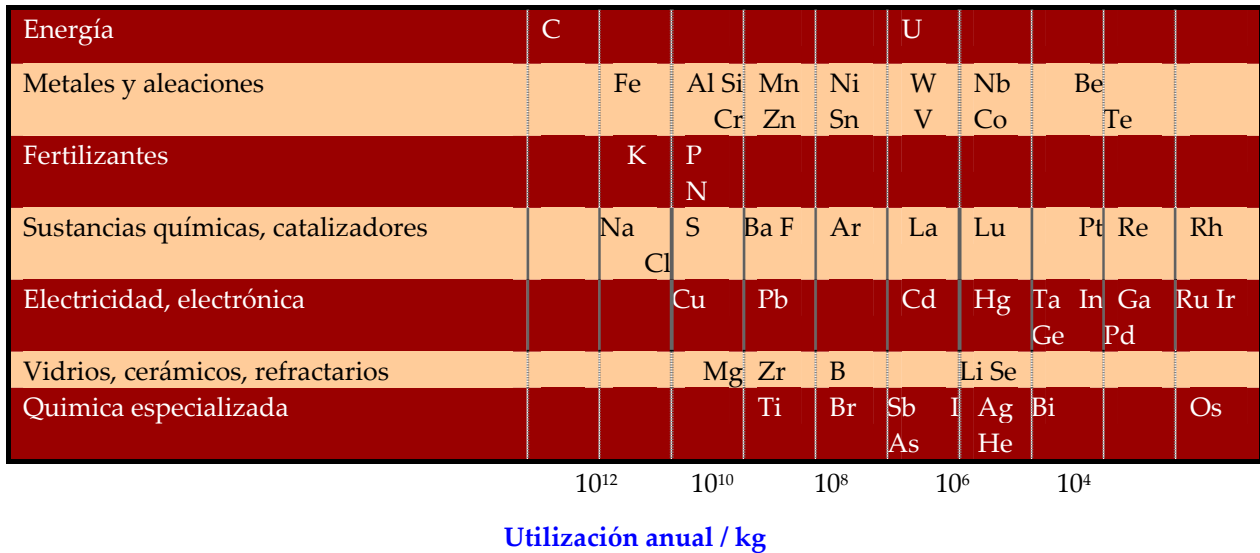


Figura 1.1: Utilización habitual de los elementos, bien extraídos o en compuestos purificados.

1.2 La extracción de los elementos

- En muchos usos, como es el caso de los metales, los elementos se extraen químicamente de sus minerales, pero no siempre es necesario este proceso de extracción.
- Los primeros metales utilizados fueron aquellos cuyo proceso de extracción era sencillo → *Proceso reducción con C.*
 - Fácil obtención de carbón vegetal.
 - El producto de oxidación, CO₂ gas, escapa a la atmósfera y no contamina el producto. $C(s) + 2 MO(s) \rightarrow CO_2(g) + 2 M(s)$
 - La reacción de reducción se hace termodinámicamente más favorable al incrementar la temperatura.
 - Aunque a bajas temperaturas el C tiene menor afinidad por el oxígeno que el Fe o S, a altas temperaturas se convierte en un buen agente reductor.
- Esta reacción no es posible para la extracción de elementos muy electropositivos, Mg o Al, o elementos como el W cuya forma estable son carburos → método adecuado de reducción, con hidrógeno, sodio o mediante procesos electrolíticos.

Tabla 1.2: Extracción de los elementos a partir de sus compuestos

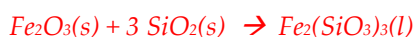
Método	Elementos
Reducción de óxido con C	Si, P, Mn, Fe, Sn
Conversión del sulfuro a óxido y posterior reducción con C	Co, Zn, Pb, Bi
Reducción del sulfuro con O ₂	Cu, Hg
Electrolisis de disolución o sal fundida	H, Li, Be, B, F, Na, Ca, Al, Cl, Ni, Cu, Ga, Sr, In, Ba, La-Lu, Tl
Reducción de haluro con sodio u otro metal electropositivo	Be, Mg, Si, K, Ti, V, Cr, Rb, Zr, Cs, La-Lu, Hf, U
Reducción de haluro u óxido con H ₂ Oxidación del compuesto con Cl ₂	B, Ni, Ge, Mo, Ru, W, Re Br, I

- La extracción de cobre del sulfuro → *Pirometalurgia* o *hidrometalurgia*.

- 📖 La mena concentrada se tuesta con un abasto limitado de aire.



- 📖 Se añade arena a la mezcla fundida:

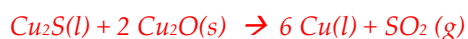


- 📖 Este líquido flota en la superficie y se puede decantar.

- 📖 Se añade otra vez aire para oxidar el sulfuro de cobre(I)



- 📖 El abasto de aire se interrumpe una vez que se han oxidado las dos terceras partes del sulfuro de cobre (I). La mezcla de óxido y sulfuro sufre después una reacción redox:



- Los metales muy electropositivos, Grupos 1 y 2, se extrajeron por vez primera utilizando un *proceso electrolítico*.

- 📖 El Na se extrae de una disolución muy concentrada de NaCl; y el Al a partir de la electrolisis de *criolita* (Na₃AlF₆) fundida.

- 📖 La criolita actúa como electrolito. El óxido de aluminio se disuelve en la criolita fundida a alrededor de 950°C. El aluminio fundido se produce en el cátodo, y el oxígeno que se forma en el ánodo oxida el carbono a monóxido de carbono (y un poco de dióxido de carbono):



- Este proceso es muy caro pues necesita mucho consumo de electricidad → se produce en países ricos (Canada, Noruega).
- Una alternativa es el uso de metales todavía más electropositivos, para realizar por sí mismos la electrolisis y reducir el compuesto → El Ti se produce a partir de $TiCl_4$ y Mg ó Na.
- En muchos casos, el método de obtención depende del último uso del elemento.
- Los elementos que se utilizan para la fabricación de aceros no se preparan en forma pura, sino que sus óxidos se reducen junto con el Fe, utilizando C.
- Los elementos más puros para aplicaciones como la electrónica requieren de procedimientos más “limpios”.
- Obtención de silicio ultrapuro:

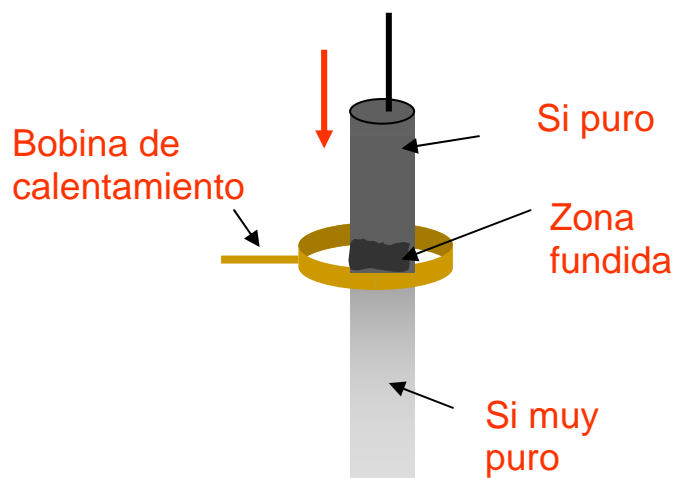


El triclorosilano se destila una y otra vez hasta que los niveles de impurezas sean inferiores a una parte en mil millones.

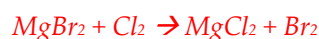
La reacción inversa es espontánea a $1000^\circ C$:

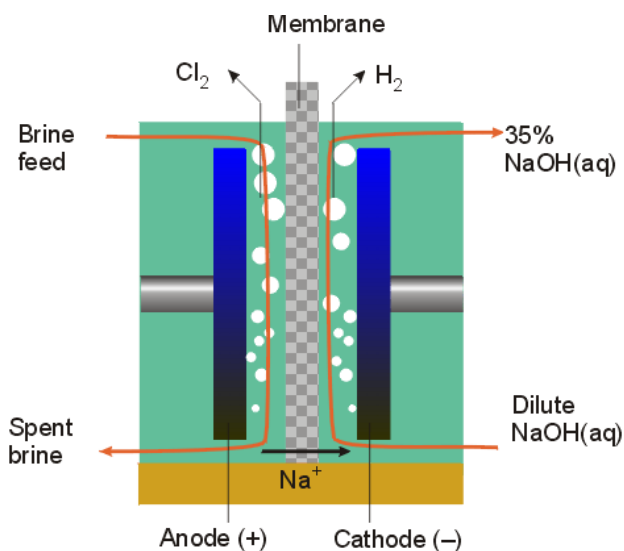
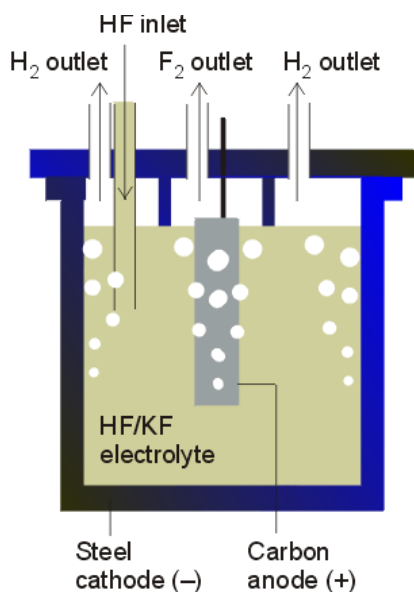


- Método de refinación por zonas:



- Unos pocos elementos, como F, Cl, Br y I, aparecen de forma natural en formas reducidas más que oxidadas.
- Se pueden extraer por electrolisis, y se liberan en el ánodo y no en el cátodo, o por oxidación con otro elemento.
- El bromo y yodo se preparan por reacción de sus sales con cloro.





1.3 Reservas de elementos

- La extracción de los elementos se realiza a partir de minerales específicos y otros depósitos, en donde se encuentran concentrados por procesos geológicos.
- Para que la extracción de un elemento sea económicamente viable, se requieren menas con un factor suficiente de concentración respecto a la abundancia promedio en la corteza terrestre.
- Estos factores de concentración no son elevados para elementos comunes, como Fe o Al, en cambio, si son muy altos para los elementos más raros como Cr, W o Pb.

Tabla 1.3. Reservas de algunos elementos: factor de concentración para hacer viable su extracción, vida de explotación y localización (Datos del año 1992).

Elemento	Factor de concentración	Reservas (10 ⁹ kg)	Explotación (años)	Localización
Al	4	20000	220	Australia, Guinea, Brasil y otros
Fe	6	66000	120	Rusia, Australia, Canadá
Mn	350	800	100	Surfrica, Rusia, Gabon
Cr	3000	400	100	Surfrica, Zimbabwe, Rusia
Cu	160	300	36	Chile, EEUU, Rusia, Zaire
Ni	125	47	55	Cuba, Rusia, Canada
Zn	600	150	21	Canada, Australia, EEUU
Sn	5000	5	28	China, Brasil, Indonesia, Malasia
Pb	3000	71	20	Australia, EEUU, Rusia, Canada
U	500	2,8	58	Australia, Rusia, Surfrica, EEUU

- Algunos datos son muy alarmantes → ¿el consumo total de algunos elementos (Zn, Sn, Pb) podría ocurrir en pocos años?
- Históricamente, la aparición de reservas de muchos elementos se ha incrementado de modo proporcional con su producción, si bien esto no ocurrirá de manera indefinida.
- La localización de estas reservas obedece a diversos procesos geológicos y en función del tipo de roca que constituye la superficie terrestre en áreas particulares del planeta.
- Estas reservas han influido en el desarrollo de nuestra historia → Conquista de las Américas, la Revolución Industrial, la geopolítica internacional.
- La extracción y producción de los elementos es una cuestión muy importante en el comercio mundial.
- Los países importadores son los altamente industrializados: EEUU, Japón y Comunidad Europea.
- Para muchos países este tipo de exportación ocupa la mayor fracción de su economía.
- Finalmente, el precio de los elementos no está directamente relacionado con sus reservas, sino que muchas de las veces se rige por fluctuaciones del mercado, conflictos políticos, cambios tecnológicos y manipulaciones en el producto almacenado.

Tabla 1.4. Principales países exportadores de elementos (1992).

<i>País</i>	<i>Elementos</i>
Albania, Zimbabwe	Cr
Alemania	K, U
Australia	Li, Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn, Se, Zr, Ag, La-Lu, Ta
Bolivia	Sb
Brasil	Be, Mn, Fe, Nb, Sn, La-Lu, Ta
Canadá	K, Ti, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ta, U
Chile	Li, Cu, As, Se, Mo, Ba, Re
China	Ba, Sb, La-Lu, W, Hg, Bi
Chequia, Eslovaquia, Namibia, Nigeria	U
Gabón	Mn
Guinea, Jamaica	Al
Indonesia	C (petróleo), Ni, Sn
Irán, Irak, Kuwait, Libia, Arabia, Emiratos, Venezuela	C (petróleo)
Israel	P, K
Jordania	P
Malasia	Ti, Sn, La-Lu
Méjico	C (petróleo), Cu, As, Mo, Ag, Pb, Bi
Marruecos	P, Ba
Noruega	Al, Ti
Perú	Cu, Zn, Mo, Ag, Pb, Bi
Filipinas	As
Polonia	S, Cu
Surafrica	Ti, V, Cr, Mn, Zr, Pt, Au
Suecia	As, Pb
Turquía	B, Cr, Cu
Zaire, Zambia	Co, Cu

1.4 Contaminación ambiental

- El término contaminación es bastante amplio y abarca varios conceptos.
- Discutiremos las formas de contaminación que se origina por el uso tecnológico de los elementos.

Tabla 1.5. Elementos que originan contaminación ambiental.

Elemento	Especie química	Fuente antropogénica	Contaminación
C	CO ₂	Uso de combustibles	Calentamiento global
	CH ₄	Agricultura	Calentamiento global
	CO, hidrocarburos	Automóviles, industria del petróleo	Contaminación del aire
	Residuos orgánicos	Aguas fecales	Contaminación del agua, demanda biológica de O ₂ .
N	Nitratos, nitritos	Fertilizantes	Contaminación del agua
	NO, NO ₂	Automóviles	Contaminación del aire, lluvia ácida
F	Fluoruros	Industria	Tóxico
Al	Al ³⁺ soluble	Lixiviado por la lluvia ácida	Tóxico
P	Fosfatos solubles	Fertilizantes y detergentes	Eutrofización de lagos
	Compuestos orgánicos	Pesticidas, gas venenoso	Muy tóxico
S	SO ₂	Uso combustibles fósiles, industria	Contaminación del aire, lluvia ácida
Cl	Compuestos orgánicos	Industria, pesticidas	Tóxico
	CFC	Refrigerantes, aerosoles	Daño capa de ozono
Ni	Cualquiera	Extracción minera	Polvos y suelos tóxicos
Cu	Cualquiera	Extracción minera	Tóxico
As	Cualquiera	Industria, pesticidas	Tóxico
Br	Compuestos orgánicos	Extintores de fuego	Daño capa de ozono
Kr	⁸⁶ Kr	Energía nuclear	Radioactivo
Cd	Cualquiera	Industria	Muy tóxico
Sn	Compuestos orgánicos	Pinturas marinas	Tóxico
Sb	Cualquiera	Industria	Tóxico
I	¹³¹ I	Energía nuclear	Radioactivo
Cs	¹³⁷ Cs	Energía nuclear	Radioactivo
Hg	Cualquiera	Industria, pesticidas	Muy tóxico
Pb	Cualquiera	Industria, pintura, automóviles,	Muy tóxico
		suministro de agua	
Pu	Cualquiera	Energía nuclear	Radioactivo

- La utilización intensiva de un elemento para una aplicación determinada supone una perturbación potencial en el entorno natural.
- También es importante la movilidad general del elemento en el medioambiente.
- Otros factores incluyen la toxicidad de los elementos, y la forma química en que se utilizan, que puede ser muy diferente a la original y mucho más nociva.

- La mayoría de los elementos contaminantes se localizan en los últimos grupos de la Tabla Periódica → Química más versátil.
- El carbono es el elemento más intensamente utilizado, tanto en términos absolutos como relativos a su abundancia general.
 - Se usa en forma de combustibles fósiles, para industria, transporte y usos domésticos.
 - Origina varias formas de contaminación (CO₂, CO, compuestos orgánicos, y partículas, movilizan algunos otros elementos).
- Otra fuente de contaminación es el procesado y utilización de metales.
 - Los elementos de los grupos 10 a 14 son muy utilizados en relación a su abundancia, y presentan diferentes grados de toxicidad.
 - Estos elementos se pueden liberar al entorno en forma soluble o como polvo.
 - El Cd origina una contaminación muy tóxica y se libera durante la extracción de Zn, ambos elementos se suelen encontrar asociados.
- La agricultura utiliza altas proporciones de algunos elementos, especialmente N y P.
 - El uso intensivo de fertilizantes y pesticidas crea problemas medioambientales → Contaminación de los suministros de agua.
 - El incremento creciente de la concentración en la atmósfera de gases como el metano (CH₄) y óxido nítrico (N₂O), *gases invernadero*, es un efecto relacionado con una fertilización creciente.
- Utilización de compuestos que no existen en la naturaleza → el cloro y el bromo son constituyentes de moléculas orgánicas tóxicas persistentes en la misma.
- El uso de compuestos fluoroclorocarbonados y similares para el bromo se relaciona con la destrucción de la capa de ozono.
- Los elementos radioactivos artificiales, que originan perturbaciones químicas en el entorno, se producen en cantidades muy inferiores.

1.5 Elementos radioactivos y radiación ionizante

- Las sustancias radioactivas suponen un peligro para la vida debido a la gran energía de radiación que emiten.
- Los radicales, muy reactivos, inician reacciones químicas que pueden destruir o modificar los constituyentes bioquímicos de las células vivas.
- El efecto más dañino de la radiación ionizante ocurre en el aparato genético, y especialmente en el mismo ADN → proliferación sin control de células.

- El daño que realiza la radiación ionizante depende de la energía que se deposita en los tejidos del cuerpo, modificado por un denominado *factor de calidad* que depende del poder de ionización particular del tipo de radiación.
- Los rayos X, la radiación γ y los electrones tienen un factor de calidad de 1, y las partículas α de 20.
- Las dosis absorbidas se miden en unidades *Grays (Gy)* = 1 Julio/kilogramo.
- Cuando se multiplica por el factor de calidad, el resultado es la *dosis equivalente* medida en *sieverts (Sv)*.
- La radiotoxicidad de un elemento no depende sólo de su vida media y del tipo de radiación producida, sino también de factores químicos y biológicos.
- Los elementos de mayor actividad radiotóxica son el estroncio, radio y plutonio, y no sólo se concentran en los huesos por muchos años, sino que desde allí irradian a las células sensibles de la médula ósea.
- La principal fuente natural de radiación para las personas suele ser el *radon* radiactivo, que se origina de forma natural a partir de Th y U. Esto es más habitual en vecinos de zonas rocosas, particularmente rocas graníticas.
- La mayor fuente de radiación artificial son los rayos-X utilizados en medicina.
- Unos de los problemas de la generación de energía en centrales nucleares resulta del almacenaje de los residuos radioactivos.

Tabla 1.6. Fuentes de radiación ionizante y dosis recibidas por un ciudadano. (Datos del año 1992).

<i>Fuente</i>	<i>Dosis (mSv/año)</i>
<i>Rayos cósmicos</i>	0.25
<u><i>Elementos radioactivos naturales:</i></u>	
<i>Tierra y edificios</i>	0.35
<i>Alimentos y bebidas</i>	0.3
<i>Radon en el aire</i>	1.3
<i>Total fuentes naturales</i>	2.2
<i>Rayos-X usados en medicina</i>	0.3
<i>Isótopos radioactivos usados en medicina</i>	0.02
<i>Ensayos de pruebas nucleares</i>	0.01
<i>Generación de energía nuclear</i>	0.001
<i>Fuentes artificiales (TV, aeronaves, etc)</i>	0.01
<i>Total fuentes antropogénicas</i>	0.34