

CZU: 504.3.054 + 54:574

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.3953789>

POLUAREA ATMOSFEREI ȘI PARTICIPAREA POLUANȚILOR ÎN PROCESELE ECOCHIMICE DIN AER

Viorica GLADCHI

Universitatea de Stat din Moldova

Din punct de vedere chimic, aerul atmosferic reprezintă un reactor redox de tip deschis, în care permanent pătrund diferite substanțe gazoase, lichide și solide de origine naturală și antropogenă, care sunt considerați poluanți primari. Sursele principale de poluare naturală a aerului sunt erupțiile vulcanice, procesele biochimice vitale, putrefacția organismelor moarte și altele. Printre sursele de poluare antropogenă se evidențiază industria energetică, chimică, de prelucrare, mineritul; transportul, defrișarea pădurilor, creșterea exponențială a numărului de populație, agricultura extensivă etc.

După pătrunderea în aer, poluanții se supun transformărilor chimice cu participarea componentelor redox ai troposferei – oxigenul, peroxidul de hidrogen, radicalii liberi, ca specii active ale acestuia. Preponderent, transformările redox în troposferă sunt inițiate de radiațiile solare din domeniul ultraviolet apropiat și sunt de natura reacțiilor fotochimice. Ca rezultat, se obțin poluanți secundari care, deseori, au un impact negativ mai sporit asupra ecosistemelor și populației, comparativ cu poluanții primari. Printre consecințele nefaste ale acestor procese pot fi nominalizate intensificarea efectului de seră, apariția ozonului troposferic „agresiv”, a ploilor acide, a smogului de diferit tip, perturbările în dezvoltarea ecosistemelor, care afectează considerabil starea de sănătate a populației Terrei. Prin urmare, pentru ameliorarea și îmbunătățirea situației create sunt necesare măsuri concrete de prevenire, minimalizare sau înlăturare a proceselor de poluare antropogenă a aerului la nivel local, regional și global.

Cuvinte-cheie: aer atmosferic, poluant, dioxid de sulf, dioxid de azot, hidrocarburi, transformări redox.

ATMOSPHERIC POLLUTION AND THE PARTICIPATION OF POLLUTANTS IN AIR CHEMICAL PROCESSES

From a chemical point of view, the atmospheric air, is an open top redox reactor, in which various gases, liquids and solid substances of natural and anthropogenic origin, which are considered to be a partial pollutant constantly penetrate. The main sources of natural air pollution are eruptions on volcanoes, vital biochemical processes, putrefaction of dead organisms and others. Among the anthropogenic pollution sources are highlighted the energy, chemical, processing industry, mining; transport, deforestation, exponential chalk of the population, extensive agriculture, etc.

Once the primary pollutants reach the air, they can be chemically transformed with the participation of the redox components of the troposphere - oxygen, hydrogen peroxide, free radicals, as active species of others. Mostly, redox transformations in the troposphere are initiated by solar radiation in the near ultraviolet range and are photochemically accessible. As a result, secondary pollutants can be obtained and they have an increased negative impact on ecosystems and population, compared to primary pollutants. Among the harmful consequences of the processes can be named the intensification of the greenhouse effect, the appearance of "aggressive" tropospheric ozone, a rain acid, a different smog peak, disturbances in foreign ecosystems, considerable diseases of the health of a population of the earth. Therefore, concrete measures to prevent, minimize or eliminate anthropogenic air pollution processes at local, regional and global level are needed to improve and create the necessary conditions.

Keywords: atmospheric air, pollutant, sulfur dioxide, nitrogen dioxide, hydrocarbons, redox transformations.

Introducere

În prezent, poluarea chimică a aerului atmosferic capătă proporții tot mai însemnate și, datorită mișcării continue a maselor de aer, afectează practic bazinul aerian al tuturor țărilor de pe glob, având deci un caracter global. Poluanții ce se dispersează în aer (poluanții primari) participă în numeroase reacții chimice, catalitice și fotochimice cu participarea oxigenului, vaporilor de apă, altor poluanți, ceea ce deseori contribuie la formarea produselor mai periculoase (poluanți secundari), care au un impact sporit asupra ecosistemelor și asupra sănătății umane.

Poluanții aerului și principalele surse de poluare

Înainte de a analiza reactivitatea poluanților în aer, este necesar a defini noțiunea de *poluant*, a clasifica poluanții și sursele de poluare a aerului.

Dicționarul explicativ al limbii române definește *poluantul* ca produs sau factor care poluează aerul, apa, mediul de viață [1]. Noțiunea de poluant este reglementată și la nivel legislativ, ca fiind orice substanță în stare

solidă, lichidă, gazoasă (de vapori) sau energie (radiantă, electromagnetică, ionizantă, termică, fonică sau vibranta), prezentă în aer, care poate exercita o acțiune negativă asupra sănătății oamenilor și/sau a mediului [2].

În aerul atmosferic pătrunde o cantitate impunătoare de poluanți, care au proveniență naturală sau antropogenă. Printre sursele de poluare naturală a atmosferei pot fi nominalizate erupțiile vulcanice, furtunile de praf, arderea spontană a vegetației și altele.

Poluarea antropogenă este provocată de arderea combustibilului de diferit tip, de industria energetică, chimică, de alte activități tehnogene. Dacă pentru poluarea naturală a atmosferei este caracteristic aspectul local sau regional, atunci poluarea antropogenă capătă o caracteristică globală. Pe teritoriul așezărilor urbane nivelul de poluare este mult mai evident, dar, din cauza vânturilor, aceasta se deplasează și pe teritoriile adiacente sau chiar îndepărtate.

La fel, este de menționat că sursele de poluare antropogenă pot fi fixe (staționare) sau mobile. În mare parte, sursele potențiale de poluanți ai aerului sunt similare în majoritatea țărilor, diferența fiind în existența și intensitatea diferitor ramuri ale economiilor naționale și în unele particularități ale acestora. Este cunoscut că poluarea aerului este mai avansată în așezările urbane în comparație cu sectorul rural, fapt determinat de existența mai multor întreprinderi, unități de transport, de activitatea sectorului energetic și altele. În Republica Moldova, de exemplu, în atmosferă pătrunde o cantitate considerabilă de poluanți la producerea energiei electrice și termice, în transport (auto, feroviar, fluvial și aerian), de la industria națională. Poluanții cei mai importanți rezultați din aceste activități sunt oxizii de carbon, oxizii de sulf și de azot, particulele în suspensie, praful, formaldehida, hidrocarburile, benz(a)pirenul etc. [3].

În general, producerea de energie contribuie la deteriorarea sănătății umane și a tuturor organismelor vii, precum și a mediului ambiant, deoarece metodele de obținere a energiei presupun folosirea cărbunilor, păcurii, gazelor naturale sau a centralelor nucleare. Termocentralele ce funcționează pe bază de cărbune reprezintă surse de emisii de dioxid de sulf în atmosferă, care sunt o cauză a apariției smogului sau a ploilor acide, iar în cazul în care în calitate de combustibil se folosește gazul natural, emisiile nocive se micșorează considerabil. Printre sursele de poluare a aerului de la acest tip de activități în țara noastră se enumeră cele peste 5 mii de întreprinderi înregistrate, 3 centrale termoelectrice și peste 3 mii de cazangerii. Reieșind din datele Inspectoratului Ecologic de Stat, în ultimii 10 ani volumul emisiilor nocive în aer de la aceste surse nu se schimbă esențial și se estimează la nivel de 20-25 mii tone pe an.

O altă sursă importantă de emisii nocive în atmosferă de la sursele fixe este industria. În prezent, cele mai active ramuri ale industriei din Republica Moldova sunt cele agroalimentare, întreprinderile ce fabrică diferite substanțe cu destinație agrochimică, care, deseori, în urma diferitelor emisii periodice, eliberează în aer poluanți în concentrații sporite [3].

Principala sursă mobilă de poluare a aerului, după cum a fost menționat și anterior, reprezintă transportul auto, feroviar, fluvial și aerian. Pentru funcționarea acestuia în calitate de combustibil cel mai des se folosește benzina, gazul lampant, combustibilul Diesel, păcura, cărbunii, biomasa etc. În rezultatul arderii combustibilului în atmosferă pătrund produse ale arderii incomplete, hidrocarburile care nu au reușit să ardă, substanțele organice și anorganice ce reprezintă compușii care s-au format în rezultatul arderii impurităților – compușii sulfului, azotului, clorului, ai metalelor grele etc. Printre poluanții principali se enumeră monoxidul de carbon, dioxizii de azot și de sulf, hidrocarburile, aldehidele și substanțele solide. În Republica Moldova transportul auto reprezintă o sursă principală de noxe atmosferice, care constituie cca 93% din totalitatea emisiilor de toate tipurile de transport, pe locul doi fiind transportul aerian (cca 6,4%), pe locul trei – transportul feroviar (cca 0,6%), ponderea transportului fluvial fiind foarte neînsemnată (cca 0,004%) [3].

Mai multe cercetări denotă influența negativă sporită a poluanților antropogeni asupra calității aerului atmosferic și asupra sănătății populației [4,5].

Analiza poluanților primari ai aerului permite a-i clasifica în câteva tipuri.

1. Gazele ce contribuie la apariția și intensificarea efectului de seră [4]

Gazul care cel mai mult duce la formarea efectului de sera reprezintă *vaporii de apă*, care în troposferă absorb radiațiile IR ce se reflectă de la suprafața Terrei și prin aceasta reglează bilanțul termic. Alte gaze importate cu efectul de sera sunt prezentate de dioxidul de carbon, metan, freoni și altele.

Apariția în aer a vaporilor de apă și apoi condensarea acestora cu obținerea picăturilor reprezintă etapele ciclului biogeochimic al apei și verigile circuitului apei în natură.

Dioxidul de carbon pătrunde în aer prin diverse modalități. Pe cale antropogenă CO₂ apare în aer în rezultatul arderii combustibilului fosil în industria energetică, prin funcționarea mijloacelor de transport. Printre alte cauze

de creștere în aer a dioxidului de carbon pot fi nominalizate tăierile masive ale pădurilor, care sunt reglatori naturali ai conținutului acestui gaz [6].

Există și calea naturală, biologică – în timpul respirației toate organismele vii elimină acest gaz, iar în cazul creșterii considerabile a numărului de populație pe Terra s-a estimat că anual prin această modalitate în aer se elimină peste 6 miliarde tone de CO₂. Luând în considerare și dezvoltarea industriei zootehnice, această cantitate de gaz cel puțin se dublează [4].

Metanul este considerat un gaz cu efect de seră pronunțat, el joacă un rol important în procesele ecochimice în troposferă. Metanul biogen apare în aer în rezultatul reacțiilor biochimice cu participarea bacteriilor în mlaștini, depuneri în corpuri de apă, în procese de digestie în stomacul insectelor și animalelor (mai ales al celor rume-gătoare) etc. Surse antropogene ale metanului se consideră plantațiile imense de orez, mine și puțuri, animalele domestice, pierderi la exploatarea gazului natural și a petrolului, arderea biomasei, gunoșiile [7].

Freonii, sau agenții de răcire, din punct de vedere chimic, sunt derivați polihalogenați ai metanului și etanului, care conțin fluor și, în majoritatea cazurilor, clor sau brom. Aceste substanțe pătrund în aer numai pe cale antropogenă, se utilizează în instalații frigorifice și de condiționare a aerului; reprezintă gaze neinflamabile, neexplozive și foarte stabile. Datorită stabilității lor ele ajung până în stratosferă și sub influența radiațiilor ultraviolete dure reacționează cu ozonul, distrugându-l. Începând cu anul 1985, la nivel mondial au început să se întreprindă mai multe măsuri pentru protecția stratului de ozon, primul pas fiind introducerea restricțiilor la fabricarea freonilor. În pofida măsurilor luate, cantitatea de freoni produse în lume este destul de semnificativă [8].

2. Poluarea atmosferei cu compuși ai sulfului și azotului

Compuși ai sulfului, la fel ca și alte substanțe, pătrund în atmosferă în rezultatul proceselor naturale și antropogene. Pericolul acestora în aer constă în crearea condițiilor de formare a ploilor acide, a smogului și în influența negativă asupra organismelor vii.

Printre *procesele naturale* pot fi menționate procesele de descompunere biochimică a organismelor moarte, activitatea vulcanică și procesele ce au loc la suprafața oceanului mondial [4].

Prin descompunerea anaerobă a organismelor moarte pe cale biochimică, sulful din componența substanțelor organice se transformă în diferiți produși gazoși, care pătrund în atmosferă. Astfel de procese se realizează în mlaștini, deltele râurilor și în unele soluri care conțin cantități mari de materii organice.

Activitatea vulcanică contribuie la eliminarea în timpul erupțiilor a cantităților însemnate de dioxid de sulf, hidrogen sulfurat și de sulf elementar.

O sursă importantă de sulfați în atmosferă reprezintă oceanul planetar, de pe suprafața căruia cu picăturile de apă acestea pot fi transportate la distanțe mari.

Activitatea antropogenă provoacă eliminarea în atmosferă a cantităților mari de dioxid de sulf. Acest fenomen se atestă în rezultatul arderii combustibilului, în primul rând a cărbunilor. La fel, SO₂ în aer pătrunde și în rezultatul dezvoltării industriei metalurgice în timpul prelucrării minereurilor de sulfură de cupru, zinc și plumb. În urma calcinării sulfurilor, care, din punct de vedere chimic, este un proces de oxidare, în aer se elimină dioxid de sulf. O altă sursă de acest gaz în aer sunt uzinele chimice la care se produce acid sulfuric, precum și rafinările de petrol [4].

Oxizii de azot (N_xO_y), cu excepția protoxidului de azot, sunt otrăvitori. Poluarea atmosferei cu oxizi de azot este un fenomen care poate să contribuie la formarea smogului fotochimic în troposferă și la distrugerea stratului de ozon în stratosferă. Poluarea atmosferei cu oxizi de azot nu este foarte mare, însă în regiunile cu industrie chimică dezvoltată, îndeosebi în preajma uzinelor de fabricare a acidului azotic, există zone locale cu un conținut ridicat de NO și NO₂ în aer. În afară de NO și NO₂, în atmosferă ajung și oxizii: N₂O (eliminat numai de microorganismele solului, stabil în troposferă), N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅. Particulele de N₂O₅ se descompun în straturile inferioare ale atmosferei și sunt destul de stabile în straturile superioare. Protoxidul de azot, N₂O, este cunoscut sub denumirea de gaz ilariant, deoarece și în cantități mici provoacă o stare bună de dispoziție. Acest gaz incolor a fost prima substanță folosită ca anestezie totală. În prezent, N₂O sub formă comprimată se utilizează drept propulsor al unor aerosoli și în calitate de spumant. Monoxidul de azot, NO, este un gaz incolor care se formează la arderea combustibilului în motoarele cu ardere internă. În mediu, emisiile de NO ale automobilelor sunt de 1-2 g la un kilometru parcurs. În gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă există și o cantitate oarecare de dioxid de azot NO₂. La dizolvarea lui în apă se formează acid azotic, care provoacă ploaia acidă.

3. Hidrocarburile și produsele de ardere incompletă a combustibilului

Sursele antropogene de apariție a acestor substanțe volatile în aer ocupă o pondere dominantă și sunt eliminate de transportul auto, la evaporarea solvenților organici în industria chimică și petrolieră, de centralele termoelectrice și altele.

Cantitatea de compuși organici eliminați cu gazele de eșapament depinde de mai mulți factori: tipul motorului, regimul lui de lucru, compoziția combustibilului. Comparând gazele de eșapament ale motoarelor ce funcționează cu benzină și ale celor ce funcționează cu motorină s-a ajuns la concluzia că motoarele ce consumă benzină elimină mai multe hidrocarburi nense și produși de oxidare incompletă (CO și aldehide), pe când motoarele diesel elimină mai mult fum. În afară de hidrocarburi, prin oxidarea lor parțială în timpul arderii, în gazele de eșapament se conțin și compuși ce conțin oxigen. Principalii compuși de acest tip sunt aldehidele, cetonele, alcoolii, fenolii, nitrometanul. Aceste gaze mai conțin hidrocarburi aromatice policiclice (HAPC) și derivați ai acestora pe bază de oxigen și azot.

Intreprinderile cocschimice, petroliere și metalurgice servesc drept surse de emisie în atmosferă a HAPC, în special a benzopirenelui, care este una dintre cele mai cancerigene substanțe [4,9].

Pe lângă poluanții gazoși, în atmosferă pătrund și particule solide sub formă de praf, zgură și altele. Toate acestea reacționează cu componenții atmosferici și cu alte substanțe poluante, formând produse care, deseori, sunt nu mai puțin periculoase în comparație cu poluanții primari, iar uneori sunt și mai nocive comparativ cu substanțele inițiale. Aceste substanțe formate se consideră *poluanți secundari*, iar poluarea rezultată de prezența lor – poluare secundară.

Compoziția chimică a aerului și procesele de formare a poluanților secundari

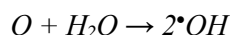
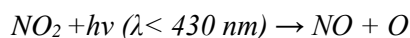
Atmosfera, care reprezintă un înveliș de aer al Terrei, din punct de vedere chimic, este un amestec de mai multe substanțe gazoase, lichide și solide. În componența gazoasă a aerului domină azotul și oxigenul (cca 99%). În afară de aceste componente, aerul conține și alte gaze (argon, neon, heliu, cripton, xenon, radon, dioxid de carbon, hidrogen etc.), dar conținutul acestora este foarte mic, în comparație cu gazele dominante. Apa în atmosferă poate fi întâlnită în toate trei stări de agregare – sub formă de vapori, picături sau cristale. În afară de aceasta, în aerul atmosferic există o cantitate considerabilă de diverse particule suspendate, precum și microorganisme. Din punct de vedere ecchimic, cele mai importante procese pentru organismele vii și biotop decurg în învelișul inferior al atmosferei – în troposferă, în care volumetric aerul conține 78,09% de azot; 20,93% de oxigen; 0,93% de argon; 0,03% de dioxid de carbon [4]. Mai mult decât atât, anume în troposferă concentrația poluanților este cea mai mare și cu creșterea înălțimii conținutul lor se micșorează. Astfel, până la stratosferă ajung doar poluanții foarte persistenți, care posedă o stabilitate avansată, de exemplu, freonii. Aceștia interacționează cu ozonul stratosferic și prin aceasta creează posibilitatea de a distruge stratul de ozon, care protejează organismele vii de pe Terra de radiațiile ultraviolete dure.

O mare parte de poluanți ce pătrund în aer, din punct de vedere redox, reprezintă substraturile cu proprietăți reducătoare (H_2S , CH_4 , NH_3 , etc.) sau oxizii nemetalelor cu grad de oxidare mai inferior (SO_2 , N_2O , NO , NO_2 etc.). În troposferă, care posedă proprietăți oxidante datorită prezenței oxigenului, acești poluanți se oxidează până la formarea produselor cu grad de oxidare maximal (HNO_3 , H_2SO_4 etc.). Astfel de procese pot decurge prin trei mecanisme principale: oxidarea nemijlocită a poluanților în faza gazoasă; oxidarea în microreactoare lichide, în care solventul (apa) absoarbe particulele poluantului; oxidarea pe suprafața solidă a aerosolilor (după adsorbția substanțelor gazoase) [10].

Cel mai important rol în procesele de oxidare în aerul troposferic îl joacă radicalii liberi, care posedă o capacitate oxidantă foarte înaltă datorită existenței unui electron necuplat pe ultimul strat electronic. Dintre aceștia, un rol-cheie au radicalii *hidroxil* ($\cdot OH$). Radicalii $\cdot OH$ pot fi caracterizați ca una dintre cele mai active specii ale oxigenului și din această cauză timpul de viață al acestora este foarte mic. Reactivitatea avansată a radicalilor $\cdot OH$ este determinată de valorile mici ale energiilor de activare la interacțiunea cu substanțele organice și de valoarea potențialului redox foarte înaltă [11].

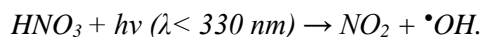
În troposferă radicalii $\cdot OH$ se formează prin diferite căi, principalele fiind următoarele:

– transformările fotochimice ce se desfășoară cu participarea oxizilor de azot și a ozonului troposferic:



– reacțiile de fotodisociere ale acizilor azotic, azotos și a peroxidului de hidrogen.

În cazul prezenței acizilor azotului, aceștia se descompun conform ecuațiilor:

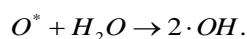
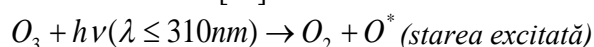


Peroxidul de hidrogen se găsește în atmosferă în stare gazoasă și dizolvat în picăturile de apă din nori, ceață, ploaie și altele [12].

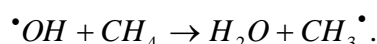
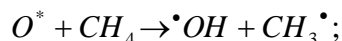
Cantitatea principală de H_2O_2 se află în troposferă până la înălțimea de aproximativ 13 km. Cantitatea totală estimată a peroxidului de hidrogen în atmosferă este de cca două megatone.

Echilibrul conținutului de peroxid de hidrogen este determinat de vitezele și intensitățile proceselor de formare și de destrucție a acestuia.

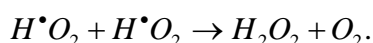
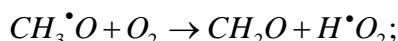
Peroxidul de hidrogen se formează în atmosferă preponderent în urma proceselor fotochimice de oxidare a metanului cu inițierea fotochimică a ozonului [13].



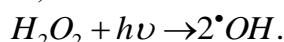
Apoi, ambele particule active reacționează cu metanul:



Ca rezultat al interacțiunilor care urmează se obțin diferite produse stabile ale oxidării:



La descompunerea fotochimică ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$) se formează radicalii $\cdot OH$:

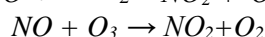
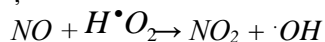


Radicalii hidroxil formați interacționează activ cu așa poluanți ca compușii azotului, sulfului, hidrocarburi și altele.

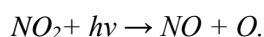
Compușii azotului sunt prezentați de oxizii acestuia (N_2O , NO și NO_2) și de amoniac. Protoxidul de azot poate fi distrus prin fotodisociere sau prin interacțiune cu oxigenul molecular. Pentru fotodisociere este nevoie de radiații dure ($\lambda \leq 250 \text{ nm}$), care nu sunt prezente în troposferă, iar concentrația oxigenului atomic în această zonă a atmosferei este neglijabilă. De aceea, N_2O în troposferă este destul de stabil și poate persista până la 20 de ani. Numai în cazul când acest gaz ajunge în stratosferă el poate să se descompună prin căile nominalizate.

Monoxidul și dioxidul de azot în troposferă ușor trec dintr-o formă în alta sub influența radicalilor hidroxil în prezența iradierii ultraviolete [10].

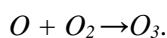
Monoxidul de azot foarte rapid interacționează cu radicalul $H \cdot O_2$ și se oxidează până la NO_2 :



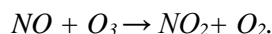
La rândul său, dioxidul de azot ușor se descompune fotochimic prin iradierea razelor UV cu lungimea de undă mai mică de 430 nm:



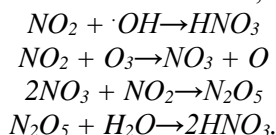
Monoxidul de azot iarăși se oxidează pe cale radicalică, iar oxigenul atomic participă la formarea ozonului troposferic:



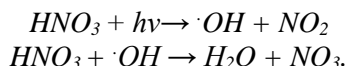
Ozonul format se descompune până la oxigen molecular la interacțiunea cu monoxidul de azot, transformându-l în dioxid de azot [5]:



Dioxidul de azot în aer contribuie la formarea acidului azotic, care este un component al ploilor acide:

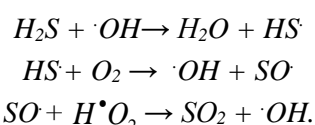


O parte de acid azotic se descompune fotochimic:



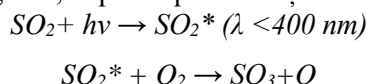
Practic, tot acidul format se precipită pe suprafața Terrei sub formă de ploaie acidă.

În ceea ce privește transformările compușilor ce conțin sulf, acestea la fel foarte bine se supun reacțiilor radicalice și fotochimice. De exemplu, hidrogenul sulfurat se oxidează până la dioxid de sulf conform reacțiilor chimice ce se desfășoară în prezența radicalilor liberi:

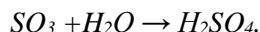


Dioxidul de sulf în atmosferă participă în reacțiile din mediul găzos, în soluții apoase și în sisteme eterogene.

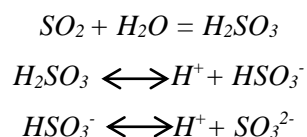
În cazul transformărilor în mediul găzos, el participă în reacțiile fotochimice:



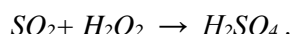
Trioxidul de sulf foarte ușor se dizolvă în picăturile de apă din atmosferă și formează soluție de acid sulfuric care se precipită sub formă de ploaie acidă:



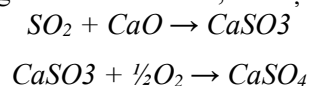
Oxidarea dioxidului de sulf în faza lichidă decurge mai întâi prin formarea soluției de acid sulfuros, disocierea acestuia și apariția sulfite-ionilor:



Ionii sulfite formați se oxidează apoi în faza lichidă cu ozonul, oxigenul dizolvat, peroxidul de hidrogen sau cu radicalii liberi proveniți din desfășurarea proceselor fotochimice. La fel, este posibilă reacția de interacțiune catalitică a dioxidului de sulf cu peroxidul de hidrogen. În acest caz, în calitate de catalizatori sunt ionii de fier sau de mangan:



Oxidarea eterogenă a dioxidului de sulf se realizează prin adsorbția gazului pe suprafața particulelor solide, de exemplu, a oxizilor de calciu și de magneziu. Ca rezultat, se obțin sulfații respectivi:

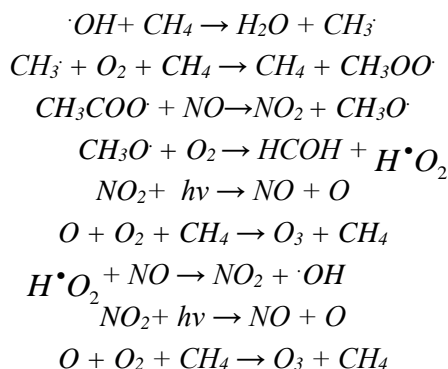


Când aerul poluat conține oxizi de crom, aluminiu, fier, aceștia catalizează esențial procesul de oxidare eterogenă a dioxidului de sulf [14].

După cum a fost menționat anterior, acumulările în aer a dioxidilor de sulf reprezintă o consecință a arderii combustibilului, fenomen ce se întâlnește frecvent în localitățile urbane. În cazul umidității sporite a aerului, SO_2 și particulele solide de funingine formează o negură (ceață) densă – *smogul acid*, sau smogul londonez, care se numește așa după ce pentru prima dată a fost observat în anul 1952, când, ca rezultat al formării și persistenței lui în Londra, au fost afectați peste 3 000 de oameni [4].

În afară de oxizii de azot și de sulf, un grup important de poluanți reprezintă *hidrocarburile*, printre care se evidențiază metanul și omologii săi. Metanul în troposferă interacționează foarte activ cu radicalii hidroxil și aceste reacții sunt foarte strâns legate de transformările oxizilor de azot. Mecanismul procesului este radicalic

în lanț și include toate etapele clasice pentru astfel de procese – etapa de inițiere, propagare și întrerupere a lanțului [10]:

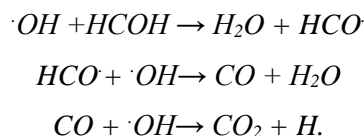


Reacția sumară:



Prin transformările fotochimice cu participarea oxizilor de azot, a oxigenului și a speciilor active ale acestuia, în troposferă poate avea loc acumularea ozonului, care exercită o acțiune negativă asupra ecosistemelor, vegetației, organismelor vii și a populației.

În transformările fotochimice ale metanului și ale altor hidrocarburi în calitate de produs intermediar se formează și formaldehida, care se oxidează cu formarea unui poluant secundar al atmosferei – a monoxidului de carbon. Acesta apoi participă în transformările chimice cu participarea radicalilor hidroxil cu obținerea dioxidului de carbon:



Așadar, reacția sumară a procesului de oxidare a metanului în troposferă poate fi prezentată în felul următor [15]:



Analiza chimismului acestui proces complex demonstrează mai multe consecințe negative asupra mediului. Oxidarea unui mol de metan necesită consumul a 8 mol de oxigen, ceea ce diminuează considerabil conținutul acestui gaz vital în aer. În afară de aceasta, în rezultatul transformărilor se formează cantități suplimentare de dioxid de carbon, care posedă proprietățile gazului cu efect de seră și de ozon, oxidant pronunțat cu proprietățile negative evidențiate.

În cazul pătrunderii în troposferă a omologilor metanului, în lanțul de transformări fotochimice pot apărea multipli compuși oxigenați – aldehide, cetone, acizi carbonilici, peroxizi, peroxiacilnitrați (PAN) și altele. Atunci când în aer sunt prezente cantități sporite de hidrocarburi, care se elimină cu gazele de eșapament la arderea combustibilului în motoarele cu ardere internă, în zilele însorite fără vânt, cu umiditatea scăzută a aerului, decurg multiple reacții fotochimice cu formarea aerosolilor, care pot fi observate sub formă de negură sau ceață de culoare albastră-deschis – așa-zisul *smog fotochimic*. Pentru prima dată acest fenomen a fost observat în anul 1944 în orașul Los Angeles (SUA). Smogul fotochimic afectează grav sănătatea umană prin afectarea căilor respiratorii și a ochilor, influențează negativ asupra dezvoltării plantelor prin provocarea uscării și căderii frunzelor. Acest tip de smog contribuie la sporirea coroziunii obiectelor metalice, provoacă deteriorarea construcțiilor, cauciucurilor și a altor materiale [4].

Concluzii

Din punct de vedere chimic, aerul atmosferic reprezintă un reactor redox de tip deschis, în care permanent pătrund diferite substanțe gazoase, lichide și solide de origine naturală și antropogenă, care sunt considerați poluanți primari. Sursele principale de poluare naturală a aerului sunt erupțiile vulcanice, procesele biochimice vitale, putrefacția organismelor moarte și altele. Printre sursele de poluare antropogenă se evidențiază industria energetică, chimică, de prelucrare, mineritul; transportul, defrișarea pădurilor, creșterea exponențială a numărului populației, agricultura extensivă etc.

După ce poluanții primari ajung în aer, ei se supun transformărilor chimice cu participarea componentelor redox ai troposferei – oxigenul, peroxidul de hidrogen, radicalii liberi, ca specii active ale acestuia. Preponderent, transformările redox în troposferă sunt inițiate de radiațiile solare din domeniul ultraviolet apropiat și sunt de natura reacțiilor fotochimice. Ca rezultat, se obțin poluanții secundari care, deseori, au un impact negativ mai sporit asupra ecosistemelor și populației, comparativ cu poluanții primari. Printre consecințele nefaste ale acestor procese pot fi nominalizate intensificarea efectului de seră, apariția ozonului troposferic „agresiv”, a ploilor acide, a smogului de diferit tip, perturbările în dezvoltarea ecosistemelor, afecțiunile considerabile ale stării de sănătate a populației Terrei. Prin urmare, pentru ameliorarea și îmbunătățirea situației create sunt necesare măsuri concrete de prevenire, minimalizare sau înlăturare a proceselor de poluare antropogenă a aerului la nivelul local, regional și global.

Referințe:

1. <https://www.archeus.ro/lingvistica/CautareDex?query=POLUANT>. Accesat: 04.05.2020.
2. Legea Republicii Moldova privind protecția aerului atmosferic, nr.1422-XIII din 17.12.97. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 1998.
3. *Protecția mediului în Republica Moldova: Anuar IES – 2017 / Ministerul Agriculturii, Dezvoltării Regionale și Mediului, Inspectoratul Ecologic de Stat; Chișinău: Pontos, 2018, p.19-26. 392 p. ISBN 978-9975-51-928-1*
4. DUCA, Gh., SCURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. *Chimie ecologică*. Ediția a II-a, revăzută. Chișinău: CE USM, 2003. 303 p.
5. Air Quality Guidelines. Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, 2005. 484 p. ISBN 92 890 2192 6
6. DUCA, Gh., SAJIN, T., CRĂCIUN, A., MARDARI, I. *Poluarea și protecția atmosferei*. Chișinău, 2003.
7. БАЖИН, Н.М. Метан в окружающей среде = Methane in the environment: анализ. обзор / Учреждение Рос. акад. наук. Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2010. 56 с. (Сер. Экология. Вып. 93)
8. JUNGHIETU, Gr. *Tehnologia chimică a compușilor organici: Curs introductiv*. Chișinău, 2001.
9. DUCA, Gh., SAJIN, T., CRĂCIUN, A. *Combustibili și lubrifianți: Manual pentru uzul studenților*. Chișinău, 2002.
10. ГРИШИНА, Е.П. *Основы химии окружающей среды. Часть 1. Химические процессы в атмосфере*. Владимир: Владим. гос. ун-т., 2005. 62 с.
11. GLADCHI, V. *Transformările catalitice și starea redox a mediului ambiant / Sub red. acad. Gh. Duca*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4
12. ПУРМАЛЬ, А.П., СКУРЛАТОВ, Ю.И. Экологическая химия водной среды. В: *Природа*, 1975, том 20, №8, с.2121-2125.
13. ШТАММ, Е.В., ПУРМАЛЬ, А.П., СКУРЛАТОВ, Ю.И. *Роль пероксида водорода в природной водной среде*. Москва: Наука, том 60, выпуск 11, с.2373-2411.
14. АНДРУЗ, Дж., БРИМБЛЕКУМБ, П., ДЖИКЕЛЗ, Т., ЛИСС, П. *Введение в химию окружающей среды*. / Пер. с англ. Москва: Мир, 1999. 271 с. ISBN 5-03-003289-4
15. ФЕЛЛЕНБЕРГ, Г. *Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию*. / Пер. с нем. Москва: Мир, 1997. 232 с. ISBN 5-03-02857-9

Notă: Autorul este recunoscător Agenției Naționale pentru Cercetare și Dezvoltare și Universității de Stat din Moldova pentru sprijinul acordat în realizarea proiectului de cercetare 20.80009.7007.05 *Tehnologii fizice avansate cu aplicarea UVS în monitorizarea și modelarea factorilor de mediu*.

Date despre autor:

Viorica GLADCHI, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: viorica.gladchi@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9960-312X

Prezentat la 29.05.2020