

Prestige-tik lurrindutako hidrokarburoen atmosferan zeharreko ibilbidea

Fernando Mijangos

Zientzia eta Teknologia Fakultateko Kimika Fisikoko Saila

Laburpena. Udako Euskal Unibertsitateak, UEU, 2004ean Iruñean antolaturiko ekitaldian Natur Zientzia eta Kimika Sailek batera prestatu zuten Prestige itsasontziak zeraman hidrokarburoei buruzko ikastaro bat. Istripua gertatu zenetik bi urte igaro direla, galipota eta hidrokarburoak hitz arrunt bihurtu dira gure hiztegian, batez ere haiek sortzen duten kutsaduragatik eta eragin ditzaketan mutazioengatik. Artikulu honek, lurrindu diren hidrokarburoek atmosferan egin duten ibilbidea irudikatzea eta azaltzea du helburu, gaineko artikulu gehienek hidrokarburoek duten ur-ingurumenaren gaineko eragina aztertu dutelarik.

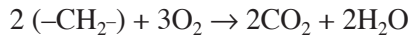
Abstract. The Summer Basque University, UEU, celebrated its 2004 annual meeting in Iruñea; here the Chemistry and Nature Science Departments together have studied the accident of the Prestige fuel ship happened two years ago. In fact, hydrocarbons and petroleum tar are developed like quick normal words in our language. The aim of this article is to draw and explain the way of degradation of those hydrocarbons that have been evaporated and gone to the atmosphere, since the most of the others articles are dealing in water medium.

SARRERA

Petrolio hidrokarburo aseaz osaturiko nahaste korapilatsua da, eta seguru asko gehien ustiatzen den likido organikoa, bere urteko ekoizpena 3.000 milioi tona ingurukoa izan daitekeelarik. Egun hauetan, petrolioaren krisia eta etengabeko garestitzea dela-eta, irakurri ahal izan dugu munduan 70 milioi kupel petrolio kontsumitzen ari garela. Demagun kupel bat $\approx 159 \text{ dm}^3$ dela, eta bere batez besteko dentsitatea $0,9 \text{ kg/dm}^3$ dela, hurrengo kalkulua daiteke:

$$76 \cdot 10^6 \frac{\text{kupel}}{\text{egun}} \times 159 \frac{\text{dm}^3}{\text{kupel}} \times 365 \frac{\text{egun}}{\text{urte}} \times 0,9 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3} \approx 4,10 \cdot 10^{12} \text{kg petrolio/urte.}$$

Petrolioaren zati gehien-gehiena, ia ehuneko ehun ez izan arren, erre egiten da energia lortzeko. Petrolioaren energia-eduki kilogramoko, batez-bestean, 43,6 MJ/kg da [1] eta ondoko konbustio-erreakzioari so egiten badiogu:



1000 kJ energia eskuratzeko 1,6 mol CO₂ ekoizten direla ondoriozta dezakegu. Beraz, 1MJ berdin 1,6 mol CO₂ izango dira:

$$4,0 \cdot 10^{12} \text{kg} \frac{\text{petrolio}}{\text{urte}} \times 43,6 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \times 1,6 \frac{\text{molCO}_2}{\text{MJ}} \times 44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kgCO}_2}{\text{mol}} = 1,20 \cdot 10^{13} \frac{\text{kgCO}_2}{\text{urte}}$$

Petrolioaren erreketa ondoz urtero atmosferara CO₂ asko botatzen da, eta honek sortzen duen negutegi-efektua antzematen ari da gaur egun. Atmosferan zenbat CO₂ dugun ondoko bi datu ezagunen bidez kalkula daiteke: alde batetik lur azaleko zentimetro karratuko aireak sortzen duen indarra 1 kg da, $1 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$, eta bestetik egun atmosfera %80 N₂-z eta %20 O₂-z osatuta dago, CO₂-aren kontzentrazioa ≈ 360 ppm delarik.

Lur planetaren erradioa $r \approx 6370$ km-koa izanik, bere azalera ondokoa izango da:

$$S = 4 \pi r^2 = 4 \times 3,14 \times (6370 \text{ km } 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{km}})^2 = 5,10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2.$$

Zentimetro karratuko airearen pisua 1kg denez, $5,10 \cdot 10^{18}$ kg aire izango dugu atmosferan, eta 360 ppm CO₂-arenak direnez,

$$5,10 \cdot 10^{18} \text{ kg aire} \times 360 \cdot 10^{-6} \text{ CO}_2 = 1,8 \cdot 10^{15} \text{ kg CO}_2 \text{ atmosferan.}$$

Petrolioaren errekuntzaz urtero $1,2 \cdot 10^{13}$ kg CO₂ atmosferara botatzen dugu, bertan dagoenaren $\approx 1\%$ dena.

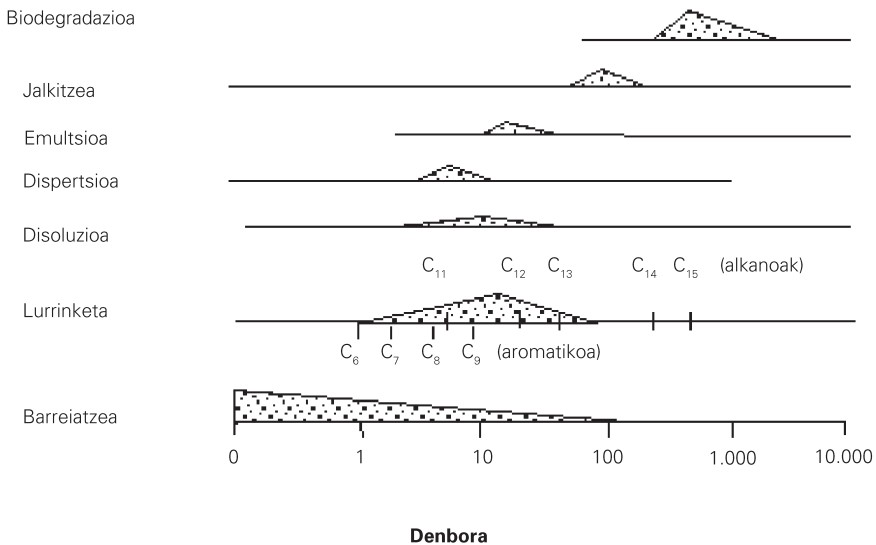
Munduko energia-kontsumo %60a likido honetan oinarrituta dago eta garraiatu behar denez, noizean behin istripuren bat gerta daiteke 1 taulan adierazten den bezala:

1. Taula. Petroliontzien istripuak 2. erreferentziatik moldatua

Petroliontzia	Urtea	Tokia	Botatako petrolioa, Mt
Terrey Canyon	1967	Bretagneko kostaldea	0,123
Taxanita eta Oswego Guardian	1972	Hegoafrikako kostaldea	0,10
Showa Maru	1972	Malakako itsasarte	0,237
Olimpic Breavery	1976	Frantziako iparkosta	0,25
Urquiola	1976	Espainako iparmendebaldeko kostaldea	0,10
Amoco Cadiz	1978	Frantziako iparekikosta	0,22
Atlantic Empress eta Aegean Captain	1979	Tobagoko ekialdea	0,30
Castillo de Bellver	1983	Esperantza Oneko lurmuturra	0,25
Exxon Valdez	1989	Prince William itsasarte, Alaska	0,035
Mar Egeo	1992	Espainako iparreko kostaldea	0,079
Maerks Navigator eta Sanko Honor	1993	Sumatrako kosta	0,255+0,096
Nassia+kargaontzia	1994	Bosforo itsasarte	0,098
Sea Empress	1996	Galeseko kostaldea	0,070
Erika	1999	Bretagneko kostaldea	0,01
Prestige	2002	Espainako iparmendekokostaldea	0,07

Prestige itsasontzitik ihes egin zuen galipota M-100 motakoa da, %19-a hidrokarburo aseez, %46-a hidrokarburo aromatikoek eta %34-a asfalteen osaturikoa. Itsasontziak 77.000 tona petrolio zeramatzala aintzat hartzen badugu eta bildutako kantitateak kontuan hartuz, badirudi tona batzuk desagertu egin direla, ezin aurkitu. Baliteke galipot edo txapapote honen %15-30 lurrindu izana, Figueruelo-k [2] esaten duenarekin bat etorritz, agian apur bat gutxiago. Pisu molekular baxuko hidrokarburoak nahiko hegazkor direla gogoratu nahi dugu.

Petrolioaren isurketa batean ondoko gertaera fsiko-kimikoak antzeman daitezke 1. irudian, non lerroen luzerak denbora erlatiboak adierazten duen eta altuerak prozesuen intentsitatea



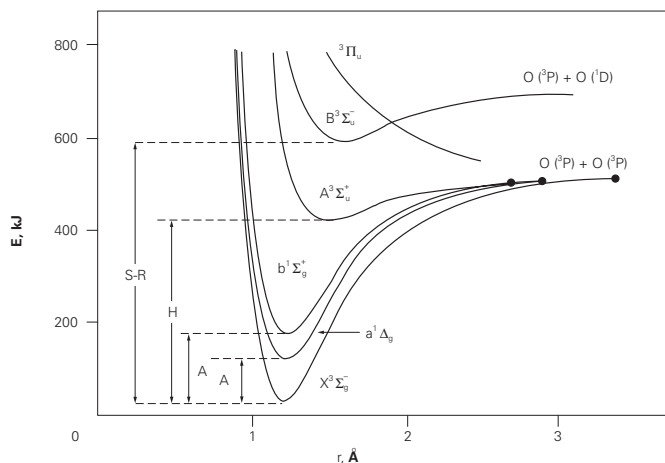
1. Irudia. Gertaera kimiko fisikoak 2. erreferentziatik moldatua.

Beraz, zein izan ote da hidrokarburu hauen ibilbidea atmosferan? Galde-
ra honi erantzuna emateko orduan antzeko egoeran dauden bi gai aipatu be-
har dira: zer gertatzen zaie autoen ihes-hoditik erre gabe irteten diren gasoli-
nei (oktanoak) edo erre gabe atmosferara doan metanoari? Haizeak barreiatu
egiten dituela eta seguru asko atmosferako oxigenoak oxidatu egiten dituela
aurrean dezakegu baina hau datu zinetikoekin egiaztatu nahiko genuke.

OXIGENOAREN EGITURA MOLEKULARRA

Ezaguna da hidrokarburu aseak, C_nH_{2n+2} , eta asegabeak, C_nH_{2n} , oxige-
noarekin erre egiten direla, termodinamikoki aztertuta erreketen Gibbs-en
energiak oso negatiboak baitira. Dena dela, termodinamikak erreakzio ki-
miko bati semaforo berdea jartzeak ez du esan nahi erreakzioa zinetikoki
aztertuta berehala gertatuko denik. Agian erreakzioa motela da, agian akti-
bazio-energia oso handia da... Metxero batetik ihes egiten duen butanoak
ez du berehala atmosferako oxigenoarekin erreakzionatzen baldin oxige-
noari ez badiogu bere aktibazioa ematen; hau pizgailua hazkatu egitean
lortzen da; pospoluen fosforoarekin gauza bera gertatzen da. Are gehiago,
egia bada oxigenoak lehengai organiko guztiak oxidatzeko gai dela, zer-
gatik ez du bizidunen konposatu organikoak berehala oxidatzen? Erantzun
egoki bat eman ahal izateko, oxigeno molekularren egitura aztertu behar
da bertan baitago gakoa.

Troposferan dagoen oxigeno molekularren egitura molekularra (ikusi 2. irudia) oso berezia da, bere oinarritzko egoera T_0 triplete bat delarik [$1\sigma^2\sigma^{*2}, 2\sigma 2\sigma^{*2}, 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 2\pi_y^2 2\pi^{*1} 2\pi^{*1}$] Beraz, bere oinarritzko egoeran oxigeno molekularrak bi π orbital antilotzailetan elektroi bana du, spinak paraleloak izanik (Hund-en legea).



2. irudia: Oxigenoaren egitura molekularra 2. erreferentziatik hartuta.

Oxigeno molekular O_2 (T_0) honek elektroi-bikote emaile baten aurrean zailtasun asko izango ditu elektroi-bikotea bere orbitaletan kokatzeko. Dena dela, atmosferan erradikal bat balego, $R\cdot$, hots elektroi bat desparekatuta duen substantzia bat, oxigeno molekularra berarekin erraz lotuko litzateke kate-prozesu erradikal bati hasiera emateko. Oxigeno molekularren egiturak duen bereiztasun honi esker bizidunen lehengai organikoak ez dira berehala oxidatzen oxigeno atmosferikoa tartean dagoelarik. Gogoratu metxero batetik askatzen den butanoa, sugarran berehala erretzen dela CO_2 eta H_2O emateko. Baina zer gertatzen zaio sugarrik ez badago?. Eta anaerobiosipeko prozesuetan ekoizten den metanoari zer gertatzen zaio?. Hori galdetzen dugu hain zuzen ere metano asko ekoizten baita urtero, eta ez du ematen atmosferan metatzen ari denik; beraz desagertzeko modu bat eduki behar du.

OXIDAZIOAK ATMOSFERAN

Konposatu kimikoen oxidazioak zinetikoki aztertzen ditugunean, eta oxidatzailearen kontzentrazioa konstantetzat jotzen badugu, hots, oxidatzaileen kontzentrazioa denboran zehar aldatzen ez dela onartzen badugu,

substantzia + oxidatzaileak → produktuak

$$v = k [\text{substantzia}] ,$$

hots, badugu lehen ordenako erreakzio bat non, abiadura-konstanteak, k, oxidatzailearen kontzentrazio konstantea bere barnean duen. Abiadura-konstantearen unitateak denboraren alderantzizkoak dira, hots, s⁻¹ edo min⁻¹ edo h⁻¹. Geldoegi direnean hilak edo urteak ere erabil daitezke.

Lehen ordenako zinetika batean erdibizitza denbora eta abiadura-konstantea ondoko harremanaren bidez lotuta daude eta funtsean biek, esanahi berbera dute:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} ,$$

erdibizitza-denbora substantziaren kontzentrazioa erdira jaisteko behar den denbora delarik. Zenbat eta erdibizitza denbora txikiagoa izan, gero eta erreakzio azkarragoa izango dugu. Ondoko taulan, konposatu kimiko batzuen kontzentrazioak eta atmosferako oxidatzaileen aurrean duten erdibizitza-denborak aurkezten dira, Figueruelo-k [2] moldatuta.

2. taula: Substantzia batzuen erdibizitza-denborak, 2.erreferentzatik moldatuta.

Kontzentrazioa, Molekula. cm ⁻³	Oxidatzaileak				
	O ₃ 2,46×10 ¹²	·OH 1×10 ⁶	HO ₂ · 1,2×10 ⁸	NO ₃ · 2,5×10 ⁸	CL· 1×10 ³
n-butanoa		4,8 e		33 hil	53 e
trans-2-butenoa	35 min	4,3 or		2,8 or	
Azetilenoa	16 hil	12,8 e		15,4 hil	58 e
Toluenoa		47 or		22,7 hil	207 e
Formaldehidoa		30 or	29 or	80 e	156 e
o-kresola	18 egun	6,6 or		5 min	
α-pinenoa	1,3 ordu	5,2 or		11 min	24 e
dimetil sulfuroa	4,7 egun	58 or	19,3 e	1 or	35 e

Taula honi azalpen batzuk gehituko dizkiogu bere esanahia azaltzeko:

- Erradikalen presentzia eta partehartzea atmosferan ezinbestekoa da troposferan gertatzen diren erreakzio kimikoak ulertu ahal izateko. Honela, joan den mendeko 70.eko hamarkadan ·OH hidroxilo eta HO₂· hidropoxilo erradikalen garrantzia azpimarratu zen; 80.eko

hamarkadan $\text{NO}_3\cdot$ erradikalaren garrantzia antzeman zen. Noski, erradikal hauen iturria fotolitikoa da eta adierazitako kontzentrazioak ohikoak dira.

- Kontzentrazioak, molekula. cm^{-3} unitateetan adierazita daude. Gas ideal baten mol batek, baldintza arruntetan, 22,4 litro betetzen duenez eta mol batek $6,023 \cdot 10^{23}$ partikula dituenek, ohiko kontzentrazioak

$\frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22400 \text{cm}^3} = 3,0 \cdot 10^{19}$ molekula cm^{-3} izango dira. Taulan agertzen diren oxidatzaileen kontzentrazioak beraz oso txikiak dira.

- Substantzien artean, ikus daitezke butanoa bezalako hidrokarburo aseak, 2-butenoa bezalako hidrokarburo asegabeak eta toluenoa bezalako hidrokarburo aromatikoak. Ikus daitekeenez, hidrokarburo asegabeak aseak baino askoz errazago oxidatuko dira beraien erdibizitza-denbora oxidatzaileen aurrean askoz laburragoak baitira.

Atmosferan dagoen $\cdot\text{OH}$ erradikalekin erreakzionatzea da CH_4 -aren desagertze bide nagusia; horrela desagertzen da atmosferan dagoen %90-a:



Erreakzio hau, metanoaren oxidazio korapilatsuan karbono dioxidoraino gertatzen den lehenengo urratsetariko bat da.

Beraz, Prestige itsasontzitik lurrindutako alkanoek, ondoko erreakzioak pairatu behar izan dituzte troposferan:



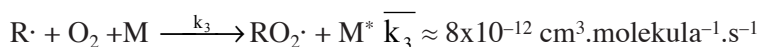
Beraz, alkanoak gehien bat $\cdot\text{OH}$ erradikalekin erreakzionatuko du. Goiko 2 taulan adierazitako 2,3 di-metilbutanoaren balioak erabiliz, eta $[\text{NO}_3\cdot]/[\cdot\text{OH}]$ kontzentrazioen erlazioa aldakorra dela eta batez bestean 10^3 izan daitekeela onartuz,

$$\frac{d[\text{NO}_3\cdot]/dt}{d[\cdot\text{OH}]/dt} = \frac{k_2 [\text{NO}_3\cdot]}{k_1 [\cdot\text{OH}]} = \frac{22 \times 10^{-17}}{6,2 \times 10^{-12}} \times 10^3 = 0,04,$$

hau da, hidrokarburo asean %96ak hidroxiloekin erreakzionatuko duela on-doriozta dezakegu. Bakarrik gauez eta giro oso kutsatuetan $\text{NO}_3\cdot$ erradikalekin gertatzen den erreakzioak izan dezake seregin bat; era berean, itsas

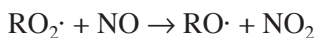
gaineko aire garbietan Cl atomoek har dezakete parte, Artikoan udaberrian gertatzen den bezala.

Ekoiatzen den alkilo erradikal horri zer gertatuko zaion ikusi dugu smog fotokimikoaren erreakzioak azaltzerakoan, lehenengo urratsa oxigeno molekularrarekin erreakzionatzea delarik:

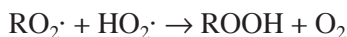


eta R erradikalaren egituraren arabera (karbono primario, sekundario, adarkatua eta abar) desberditasunak agertzen dira abiadura-konstantearen baliolan.

Alkilperoxilo hauek giro kutsatuetan NO gasarekin erraz erreakzionatzen dute alkoxilo eta nitrogeno dioxidoa sortuz:



Laburbilduz, troposferan NO gasaren kontzentrazioa ohikoa bada, R[•] erradikalak oxigeno molekularrarekin (T₀ Triplete denarekin) erreakzionatuko dute erradikal alkilperoxiloak sortzeko; hauek nitrogeno monoxidoa oxidatuz NO₂ eta RO[•] sortzen dituzte. Baldin NO-aren kontzentrazioa baxua bada, alkilperoxilo erradikalek hidroperoxilo erradikalekin erreakzionatuko dute:

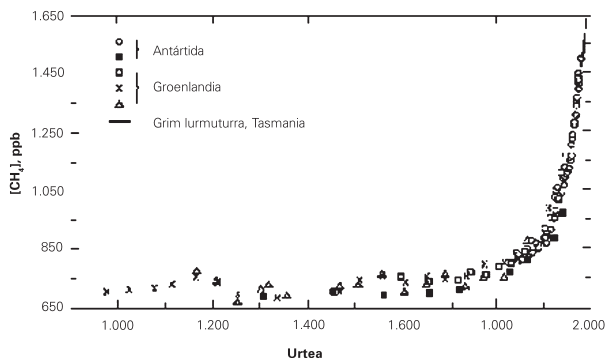


Hurrengo urratsa Prestige-k zeraman alkenoen erreakziobidea proposatzea da. Alkenoen ezaugarria bere lotura bikoitza da, eta alkanoak baino erreaktiboagoak izango dira, hots, egonaldiaren denbora atmosferan askoz laburragoa izango da, 2 taulan ikusi ahal denaren arabera. Lotura bikoitzak ·OH, Cl, NO₃[•] eta O₃ oxidatzaile atmosferikoekin erreakziona dezake; lehenengo hirurak lotura bikoitzean gaineratzen dira eta alkilo erradikalak sortuko dira; handik aurrera alkanoen antzerako ezaugarri kimikoak izango dituzte; ozonoarekin ostera Criegee bierradikalak sortuko dira.

Alkenoen oxidazioa ozonoaren bidez erradikalek sortzen ez duten oxidazio bakanetarikoa da. Esate baterako, limoneno eta α-pinenoaren erdibizitza-denbora ozonoaren aurrean 34 eta 78 minutukoak dira.

Hidrokarburo aromatikoek troposferan aerosolak sortzen omen dituzte eta ozonoaren agerpenean oso garrantzitsuak izan daitezke. Toluenoaren kasua aztertu dugu gure 2 taulan eta hidroxilo erradikalen eraso omen da garrantzitsuena.

Goian aipaturiko erreakzio fotokimiko horiek guztiak oso ezagunak dira hiri handietan, bertan dagoen smog fotokimikoa aztertzen dugunean. Azken finean, garraioak atmosferara hidrokarburoen kantitate oso esanguratsuak



4. irudia: Metanoaren kontzentrazio atmosferikoaren aldaketak azken 1000 urteetan (3)

ESKERRAK EMATEN

Egileak, Valenciako Unibertsitatean irakasle bezala lanean dagoen Juan Alejano Figueruelo katedratikoari eskerrik zintzuenak eman nahi dizkio, eskaini dion prestakuntza etengabeagatik eta, halaber, bere testuaren moldaketa batzuk egin ahal izateko emandako erraztasunagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SPIRO T. G., STIGLIANI W. M. 1996. *Chemistry of the Environment*. Prentice Hall Inc., USA.
- SPIRO T. G., STIGLIANI W. M. 2003. *Química Medioambiental 2ª Ed.* Pearson Prentice Hall, Madrid.
- [2] FIGUERUELO J. E., DÁVILA M.M. 2001. *Química Física del Medio Ambiente*. Ed. Reverté, Mexico.
- FIGUERUELO J. E., DÁVILA M.M. 2004. *Química Física del Ambiente y de los procesos Medioambientales*. Ed. Reverté, España.
- [3] IPCC, 2001: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. (www.ipcc.ch)