

Una historia como otra cualquiera: el tetraetilplomo

Texto modificado del original en: <http://es.globedia.com/plomo-gasolina-forma-parte-vidas>

Gasolina: Plomo en nuestras vidas.

Lamentablemente la historia se repite de innumerables formas...

corrupción, manipulación de la información, violación de los derechos humanos elementales incluso en países "libres" y se destapa un escándalo para nacer otro en cualquier otro lugar... seguimos sin revelarnos para exigir enérgicamente a los tribunales constitucionales más transparencia y menos influencia política, en la que al final rebuscando, se encuentran grandes corporaciones que mueven a muchas marionetas.

Hacia finales de la década de los años cuarenta, un estudiante de la Universidad norteamericana de Chicago llamado Clair Patterson estaba intentando encontrar un método de medición para determinar la edad de la Tierra que en aquella época rompía la cabeza de algunos científicos.

Todas las muestras de rocas de aquellos experimentos, terminaban contaminadas. Casi todas aquellas muestras contenían unas 200 veces más plomo del que debía haber de forma natural. *Patterson tardaría muchos años en averiguar que la razón de aquello era causa de un inventor de Ohio conocido por Thomas Midgley, hijo.*

Este Midgley era ingeniero y se interesó mucho en las aplicaciones industriales de la química. En 1912 trabajaba para la General Motors Research Corporation en Dayton (Ohio) e investigó sobre un compuesto, el tetraetileno de plomo, y descubrió que reducía de forma significativa el fenómeno conocido como trepidación o golpeteo del motor al combustionar.

En aquellos primeros años del siglo XX ya era conocida la peligrosidad del plomo y se podía encontrar este metal pesado en un montón de productos de consumo alimentario. Las latas de conservas se sellaban con plomo y los depósitos de agua se recubrían igualmente. Los de nuestra generación aún hemos conocido las casas de nuestros abuelos con tuberías de este metal tóxico.

Hasta se rociaba la fruta con arseniato de plomo que era utilizado como pesticida. Estaba presente también en la composición de los tubos de la pasta dentífrica, algo que hacía que se acumulase restos de este metal en la dentadura humana (estudios que a lo largo de los años, han ayudado a esclarecer los efectos tan nocivos del plomo en nuestras vidas).

Pero nada tuvo unos efectos tan nefastos para LA SALUD HUMANA y en la dispersión de este veneno en la atmósfera como en los ecosistemas de la toda la Tierra, como su uso como aditivo en los combustibles.

El plomo es neurotóxico. Si ingieres mucho, puede dañar el cerebro y afectar al sistema nervioso central de una forma irreversible. No hay antidotos ni medicamentos que puedan reducir las dosis almacenadas en el organismo que no existe forma conocida en la actualidad para que puedan ser eliminadas.

Entre los síntomas detectables relacionados con esta exposición excesiva al contaminante, es la ceguera, el insomnio, la insuficiencia renal, la pérdida de audición, el cáncer, la parálisis y las convulsiones. Produce alucinaciones bruscas y aterradoras, que perturban por igual a víctimas manipulantes de este producto como a observadores, que suelen ir seguidas de estado de coma y muerte.

Y no hace falta incorporar demasiado tóxico de este en el organismo para notar sus efectos.

Quieren hacernos creer que somos los responsables de esta situación cuando son las administraciones ineficaces, y las leyes que no se aplican, las responsables de los usos inadecuados y suicidas ante las tecnologías nada verificadas de sus productos no controlados éticamente hacia una sociedad que no conoce, que no sabe, que cree a pies juntillas que los gobiernos y sus políticos velan por su salud... por su bienestar. Pues NO... NO es del todo así.

En aquella época el plomo era fácil de extraer y de trabajar, y era vergonzosamente rentable producirlo a escala industrial. Una vez más en la historia social podemos ser testigos de los pocos escrúpulos y de los pocos remordimientos que se tuvo para incorporarlo a los combustibles por el pelotazo económico que suponía frente a los carburantes mezclados con alcohol menos rentables comercialmente hablando, y menos impactantes sobre el medio ambiente.

Así que en 1923, tres grandes empresas estadounidenses, General Motors, Du Pont y Standard Oil de Nueva Jersey (hoy EXXON) crearon una empresa conjunta, la Ethyl Gasoline Corporation (más tarde sólo Ethyl Corporation) para fabricar y distribuir el plomo tetraetilico, tanto como el mundo estuviese a dispuesto a comprar, y eso ha resultado a lo largo del tiempo, muchísimo más de lo imaginable en aquel momento.

Le llamaron "etilo" a aquel componente, porque les pareció un nombre más amistoso y menos tóxico que "plomo" y lo introdujeron para el consumo público el 1 de febrero de 1923. Los trabajadores de aquellas fábricas casi de inmediato empezaron a acusar sus efectos, a tambalearse y la confusión mental característica del recién envenenado. La empresa de inmediato se sumergió en una política de manipulación de la realidad inflexible y serena, que les resultaría rentable durante decenios.

En las primeras semanas los delirios irreversibles se fueron extendiendo y murieron unas 15 personas, y otros tantos enfermaron en muchos casos de gravedad. El número exacto de afectados no se conoció ni se conoce en nuestros días ya que la empresa consiguió silenciar las noticias y a los medios de comunicación a su alcance.

Cuando empezaron a circular los rumores sobre los peligros de este producto, el inventor Thomas Midgley, decidió ofrecer unas demostraciones a los periodistas pero ya estuvo afectado por los efectos nocivos cuando investigaba y no se acercaba al producto o a las instalaciones donde se fabricaba, si podía evitarlo.

También Midgley es el responsable de descubrir y poner en aplicación los gases clorofluorocarbonos, los famosos CFCs. Y raramente se ha aplicado un producto tan rápida y lamentablemente por los efectos que después hemos podido comprobar por su efecto sobre la capa de ozono en la estratosfera.

Estos gases empezaron a fabricarse a principios de los años treinta y se les encontraron miles de aplicaciones, incluyendo su capacidad de destrucción tan desmesurada: un solo kilo de CFC puede capturar y aniquilar 70.000 kilos de ozono atmosférico. Estos gases perduran al menos 1 siglo como media, y no cesan de causar deterioro. Actúan por otra parte como grandes esponjas del calor. Una sola molécula de CFC es aproximadamente diez mil veces más eficaz intensificando el efecto invernadero que una molécula de dióxido de carbono. En resumen, estos clorofluorocarbonos podrían convertirse en uno de los peores inventos del siglo XX. Aunque Midgley no llegó a enterarse de todo esto, ya que murió antes de que se descubriera todo esto.

Volviendo a los experimentos de Patterson, que intentaba averiguar el hecho de que hubiera tanto plomo en la atmósfera después de 7 años de experimentos, se quedó asombrado al enterarse de lo poco que se sabía sobre los efectos del plomo en los humanos... cosa nada sorprendente si tenemos en cuenta que durante cuarenta años todos los estudios sobre los efectos del plomo los habían costado en exclusiva los fabricantes de aditivos de plomo.

En uno de los estudios, un médico que no estaba especializado en patología química, emprendió un programa que pedía a voluntarios que aspirasen o ingiriesen elevadas cantidades de plomo. Luego les examinaban la orina y las heces. No se sabía que el plomo no se excreta como producto de desecho. Se acumula más bien en los huesos y en la sangre -eso es lo que lo hace tan peligroso- y entonces las autoridades sanitarias no examinaron ni los huesos ni la sangre de los voluntarios.

Y en consecuencia entonces -creemos que con la influencia de las grandes corporaciones implicadas- se dio el visto bueno sanitario al plomo.

Pero Patterson no se dio por vencido y siguió persiguiendo al plomo comprobando que aproximadamente el 90% de este metal pesado presente en el medio provenía de los tubos de escape de los automóviles, pero no podía demostrarlo.

El problema es el de siempre, el que los afectados son los que tienen que demostrar contra aquellos que producen y se enriquecen, comprando las voluntades abogados y gabinetes que inundan de informes amañados todos los despachos a los que tienen acceso, pasando años hasta que se puedan obtener pruebas. Y las vidas que se lleva todo ello por delante nunca cuentan... siempre se llega demasiado tarde.

Lo que Patterson descubrió fue que antes de 1923 casi no había plomo en la atmósfera y que los niveles plomo habían ido aumentando constante y peligrosamente desde entonces. A partir de aquel momento fue la obsesión de este hombre que convirtió su vida en la misión de que se retirase el plomo de la gasolina.

Aquello resultaría una campaña infernal contra los intereses de la Ethyl, una empresa poderosa con muchos amigos en puestos elevados (entre sus directivos habían figurado

el magistrado del Tribunal Supremo Lewis Powell y Gilbert Grosvenor de la National Geographic Society).

Patterson se encontró con la sorpresa de que retiraron sus fondos para continuar sus investigaciones o que le resultaban difíciles de conseguir. El Instituto Americano del Petróleo canceló su contrato de investigación que tenía con él y lo mismo hizo el servicio de Salud Pública de Estados Unidos, un organismo oficial supuestamente neutral.

Patterson fue convirtiéndose cada vez en un problema para su institución, y los miembros del consejo de administración del Instituto Tecnológico de California fueron objeto de repetidas presiones de directivos de la industria del plomo para que le hiciesen callar o prescindiesen de él.

Según decía en el año 2000 Jamie Linconl Kitman en The Nation, ejecutivos de Ethyl se ofrecieron a financiar una cátedra en el instituto "si se mandaba a Patterson hacer las maletas". Se llegó al absurdo de excluirle de una comisión del Consejo Nacional de Investigación que se creó en 1971 para investigar los peligros del envenenamiento con plomo atmosférico, a pesar de ser por entonces indiscutiblemente el especialista más destacado del país en plomo atmosférico.

Para gran honra suya, Patterson se mantuvo firme a las presiones y amenazas que recibió de forma constante. Finalmente gracias a sus esfuerzos, se aprobó la Ley de Aire Limpio de 1970 y acabaría consiguiendo que se retirase del mercado toda la gasolina plomada en los Estados Unidos en 1986. Casi inmediatamente se redujo en un 80% el nivel de plomo en la sangre de los estadounidenses. Pero como el plomo es para siempre, los habitantes actuales del país tienen cada uno de ellos 625 veces más plomo en la sangre del que tenían los que vivieron en el país hace un siglo.

La cantidad de plomo en la atmósfera sigue aumentando también, de una forma completamente legal, en unas cien mil toneladas al año, procedentes sobre todo de la minería, la fundición y las actividades industriales. Estados Unidos prohibió también el plomo en la pintura de las casas para interior "44 años después que la mayoría de los países de Europa", como indica la Macgrayne. Resulta notable que no se prohibiese la soldadura de plomo en los envases de alimentos en el país hasta 1993, pese a su toxicidad alarmante.

En cuanto a la Ethyl Corporation, aún es fuerte, a pesar de que la General Motors, la Standard Oil y Dupont no tengan ya acciones de ella (se las vendieron a una empresa llamada Albert Marle Paper en 1962).

Según Macgrayne, Ethyl seguía sosteniendo aún en febrero de 2001 "que la investigación no ha conseguido demostrar que la gasolina plomada constituya una amenaza para la salud humana ni para el medio ambiente".

En su portal de la red de Internet, hay una historia de la empresa en la que no se menciona siquiera el plomo (ni tampoco a Thomas Midgley) y sólo se dice del producto original que contenía "cierta combinación de sustancias químicas".

Ethyl no fabrica ya gasolina plomada, aunque, de acuerdo con su balance de la empresa del año 2001, todavía hubo unas ventas ese año de plomo tetraetílico (o TEL, como le llaman ellos) por el importe de 25 millones en el 2000 (de un total de ventas de 795 millones de dólares) más que los 24 millones de 1999, pero menos que los 117 millones de 1998. La empresa comunicó en su informe que había decidido "maximizar los ingresos generados por TEL, aunque su utilización siga descendiendo en el mundo". Ethyl comercializa TEL en todo el mundo mediante un acuerdo con Associated Octel LTD, de Inglaterra.

En cuanto al otro azote que nos legó Thomas Midgley, los CFC se prohibieron en 1974 en EEUU, pero son diablillos tenaces y, los que se soltaron a la atmósfera antes de eso (en desodorantes pulverizadores capilares, por ejemplo), es casi seguro que seguirán rondando por ahí y devorando ozono mucho tiempo aún. Y lo que es peor, seguimos introduciendo cada año enormes cantidades de CFC en la atmósfera. Según Wayne Biddle, aún salen al mercado anualmente 27 kilos de CFC por un valor de 1.500 millones de dólares. ¿Quién lo está haciendo? Nosotros... es decir, muchas grandes empresas siguen produciéndolo en sus fábricas del extranjero. En los países del Tercer Mundo no estará prohibido hasta el año 2010.

Clair Patterson murió en 1995. No ganó el premio Nobel por su trabajo. Los geólogos nunca lo ganan. Ni tampoco se hizo famoso, lo que es más desconcertante. Ni siquiera consiguió que le prestasen demasiada atención pese a medio siglo de trabajos coherentes y cada vez más laboriosos. Sin duda podría afirmarse que fue el geólogo más influyente del siglo XX. Sin embargo, ¿quién ha oído hablar de alguna vez de Clair Patterson? La mayoría de los textos de geología no lo mencionan. Dos libros recientes de divulgación sobre la historia de la datación de la Tierra, se las arreglan incluso para escribir mal su nombre. A principios de 2001, un crítico que hacía una valoración de uno de esos libros en la revista "Nature", cometió el error adicional, bastante asombroso de creer que Patterson era una mujer.

Lo cierto es que, pese a todo, gracias al trabajo de Clair Patterson, en 1953 la Tierra tenía al fin una edad en la que todos podían estar de acuerdo. El único problema era que resultaba ser más vieja que el universo que la contenía.

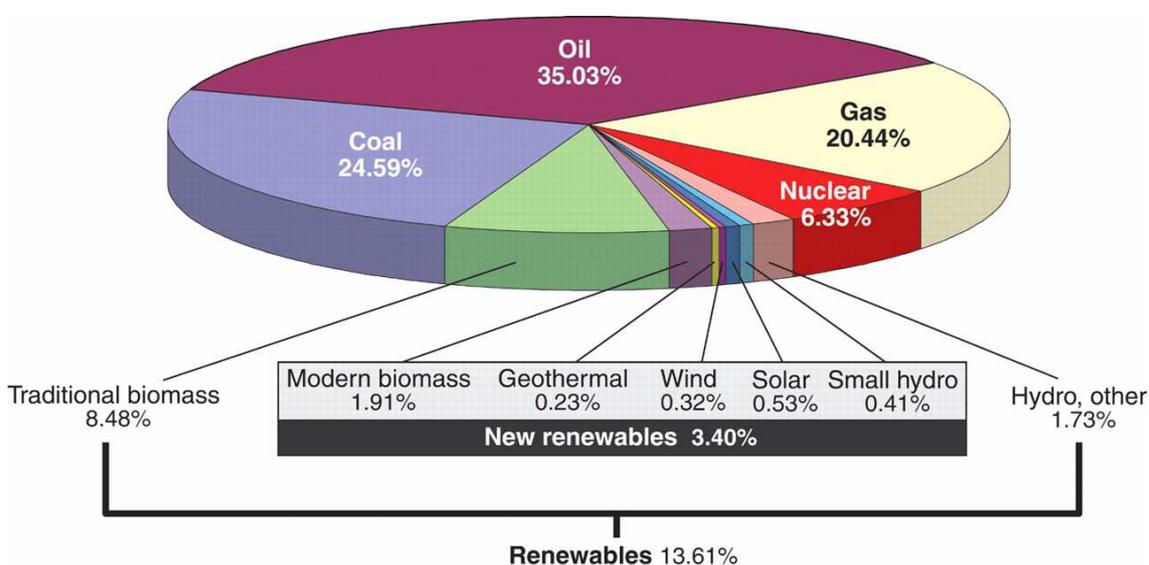
Extraído de... Una breve historia de casi todo

TEMA 4 - Combustibles convencionales y alternativos y sus consecuencias ambientales

Las energías convencionales son las que se obtiene a partir de combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural.

Una *energía alternativa*, o más precisamente una *fuentes de energía alternativa* es aquella que puede suplir a las energías o fuentes energéticas convencionales, ya sea por su menor efecto contaminante, o fundamentalmente por su posibilidad de renovación.

Se denomina **energía renovable** a la energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, como la energía solar, la eólica, la mareomotriz, la geotérmica, la undimotriz, la hidráulica y la azul, dentro del marco de sostenibilidad, es decir, sin originar una acumulación de CO₂ adicional. En Europa, serán las grandes protagonistas del siglo XXI.



Fuentes de energía primaria global en el año 2004 (Goldemberg, 2007)

La gasolina y sus variantes

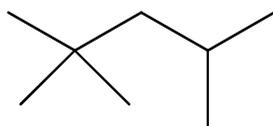
El petróleo es una mezcla de miles de compuestos orgánicos, pero fundamentalmente alcanos, desde los más ligeros (metano) hasta los más pesados con casi un centenar de átomos de carbono. Y la mayoría de estos alcanos pertenecen a su vez a dos tipos estructurales: lineales y ramificados. También existen cantidades apreciables de cicloalcanos, principalmente los de cinco y seis átomos de carbono, que son los termodinámicamente más estables de todos, como el ciclohexano y el metilciclopentano, ambos respondiendo a la misma fórmula molecular (C₆H₁₂). También contiene algunos hidrocarburos aromáticos, principalmente benceno y sus derivados más simples como tolueno (metilbenceno) y *p*-xileno (1,4-dimetilbenceno). Conjuntamente, la suma de los tres es el componente de la gasolina llamado BTX que, por otro lado, es el componente más contaminante cuando tiene lugar un vertido al mar.

Además de hidrocarburos, el petróleo también contiene algunos compuestos de azufre como H₂S. Estas sustancias son comúnmente eliminadas antes de vender el petróleo. También hay compuestos orgánicos con O y N. Los compuestos con azufre se han de

retirar en la mayor extensión posible en la fabricación de los combustibles que se oxidan a SO_2 durante la combustión y además los compuestos azufrados disminuyen la vida útil (inhiben) del catalizador.

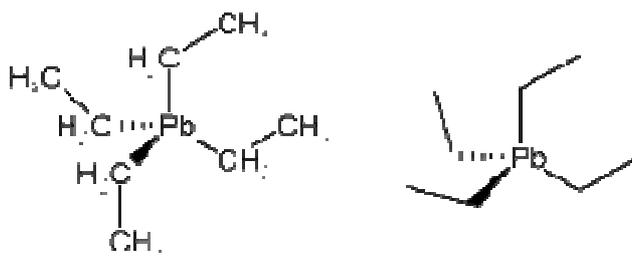
La gasolina contiene predominantemente hidrocarburos C_7 y C_8 , mientras que el diésel contiene principalmente C_9 a C_{11} . Cuantos más carbonos tenga un alcano, mayor es su punto de ebullición y menor es su presión de vapor por lo que la formulación de gasolinas en verano en países cálidos es distinta de la de inviernos en climas fríos. La presencia de compuestos más volátiles cuando hace frío es necesaria para que los motores puedan arrancar con facilidad.

Las gasolinas formadas con alcanos lineales y cicloalcanos tienen unas pobres cualidades como combustibles, explosionando en el motor en lugar de quemarse progresivamente. Los aditivos de compuestos de plomo en las gasolinas antiguas iban encaminados a evitar estas explosiones. Contrariamente a éstos, los hidrocarburos ramificados tienen unas excelentes propiedades como combustibles, quemándose progresivamente y obteniendo una mayor potencia por unidad de masa quemada. Se ha tomado como referencia el llamado isoootano (2,2,4-trimetilpentano), del cual se obtiene muy poco directamente del petróleo. Así, la capacidad de una gasolina para generar energía sin hacer explotar el motor se mide por su índice de octano, para el que el isoootano toma el valor 100 y el *n*-heptano el valor 0.



2,2,4-trimetilpentano
(isooctano)

La gasolina producida por simple destilación del crudo tiene un índice de octano de alrededor de 70, el cual es demasiado bajo para ser usado directamente en vehículos. La adición de tetrametil y/o tetraetilplomo evita la explosión y hace aumentar el índice de octano. El problema es la elevada toxicidad del plomo atmosférico por lo que fue retirado en España y otros países en 2002.



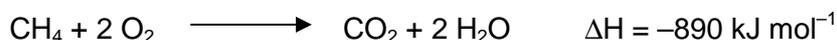
Tetraetilplomo

La alternativa para usar plomo o manganeso es el uso en las gasolinas de fracciones de alcanos altamente ramificados, BTX o MTBE (metil-*terc*-butil éter). El inconveniente del uso de BTX es que disminuye la contaminación por plomo, pero se aumenta el neblumo fotoquímico. El problema viene de que los coches no vienen equipados con un convertidor catalítico adecuado para BTX, aumentando su concentración en el aire. Estos compuestos son, por sí mismos, cancerígenos, causante sin duda de la aparición de elevados índices de casos de leucemia.

Las gasolinas reformuladas actuales tienden a disminuir la presencia de BTX y de COVs en general. El último producto estrella que está empezando a aparecer en Europa es la adición de bioetanol, como la E5 que contendría un 5% del mismo. Este tipo de gasolinas aumentan el rendimiento de la combustión y son algo menos contaminantes.

El gas natural y el propano

El gas natural está constituido principalmente por metano junto con pequeñas cantidades de etano y propano. Se utiliza en los hogares para cocinar y como calefacción, así como en algunas centrales térmicas para la producción de energía:



El gas natural comprimido se utiliza para hacer funcionar algunos vehículos, como taxis y autobuses. Un inconveniente es el empleo de tanques de gas pesados y voluminosos.

El propano tiene algo menos de potencia calorífica que el metano, pero se tienen en cuenta las mismas consideraciones que para el gas natural.

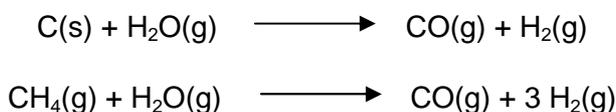
El gas natural presenta tanto ventajas como inconvenientes con respecto a las gasolinas. Dado que el gas natural no tiene compuestos de cadena larga, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles son prácticamente inexistentes. Sin embargo, el hecho de que sea un gas permite su fuga a través de fisuras en las conducciones, además de emitirse como resultado de la combustión incompleta, de manera que puede contribuir notablemente a aumentar el efecto invernadero. Se han hecho propuestas para mejorar la combustión añadiendo hasta un 15% de hidrógeno. De cualquier forma su principal problema es que es un gas por lo que se tiende a operar con combustibles líquidos.

Combustibles oxigenados y aditivos: metanol, etanol y éteres

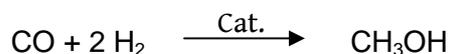
El metanol y el etanol son líquidos a temperatura ambiente. Antiguamente ya se utilizaban en motores de combustión y en el hogar. De hecho, al metanol también se reconoce como alcohol de quemar o alcohol de madera, ya que antiguamente se obtenía por destilación de la misma. Recientemente, están empezando a tener importancia como aditivos en las gasolinas, o incluso como sustitutos de ésta. Existen vehículos que pueden utilizar ambas fuentes, que se denominan *vehículos de combustible flexible*. Los alcoholes presentan grandes ventajas sobre el metano o el hidrógeno y es que son líquidos, lo que facilita su almacenaje y aprovechamiento (hay muchas más moléculas por unidad de volumen). Se dice entonces que son *combustibles energéticamente densos*.

La producción de metanol a gran escala puede realizarse a partir de combustibles fósiles como el carbón o el gas natural. Sin embargo, el etanol se obtiene actualmente a partir de la materia vegetal. En Brasil, a partir de la caña de azúcar, y en Estados Unidos y Canadá, a partir del maíz.

Las siguientes reacciones explican cómo se genera metanol a partir de combustibles fósiles. La primera reacción es la reacción con vapor de agua, ya se trate de carbón o de gas natural.

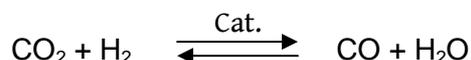


A la mezcla de CO e H₂ se le denomina **gas de síntesis** ya que a partir de él se pueden obtener muchos compuestos diferentes. Así por ejemplo, con la mezcla adecuada de ambos gases calientes y en presencia de un catalizador, se obtiene el metanol.



Desgraciadamente, los catalizadores existentes sólo permiten una conversión parcial (alrededor de una quinta parte), aunque existen patentes que mejoran notablemente esta conversión disminuyendo también la temperatura de funcionamiento. El problema es que una vez se rompe uno de los enlaces CH del metano, la molécula se vuelve muy reactiva y tiene mucha tendencia a oxidarse a CO₂, siendo el metanol solo un intermedio.

Como la proporción requerida es de 1:2, y en las reacciones anteriores obtenemos proporciones 1:1 o 1:3, lo que suele hacerse es someter la mezcla a un proceso llamado **cambio de agua-gas**, según



De esta forma se puede balancear la proporción adecuada de hidrógeno y monóxido de carbono. Si partimos de los gases liberados por el metano tendremos que desplazar el equilibrio de gases hacia la derecha para que se genere más CO en relación al hidrógeno. Lo contrario si partimos de carbón.

El metanol también puede obtenerse a partir de CO₂ e H₂ en presencia de un catalizador adecuado. Dado que este proceso es exotérmico y que el número de moles es menor en el lado del metanol, se mejoraría su producción a baja temperatura y a presiones elevadas. La cosa es diseñar un catalizador que opere eficientemente en estas condiciones. Las bajas temperaturas impiden adicionalmente que se genere CO en lugar de metanol.

Si se utilizaran parte de las emisiones de CO₂ en este proceso, se obtendría un metanol que podría considerarse como una fuente de energía renovable, al no introducir nuevo CO₂ a la atmósfera al quemarse (el mismo que para obtenerlo). Eso siempre y cuando el hidrógeno obtenido se haga con fuentes que no introduzcan CO₂, como la energía solar.

Otro método para producir metanol es la gasificación de la madera. El producto gaseoso obtenido es una mezcla de CO, CO₂ e H₂, el cual puede obtenerse con la proporción adecuada de CO e H₂. Dado que el CO₂ producido así proviene del fijado por la madera, no habría tampoco una adición neta de CO₂ a la atmósfera, aunque el proceso de gasificación sí requiera de un gasto energético, si bien no muy elevado.

El etanol es generalmente obtenido de la fermentación de materia vegetal rica en carbohidratos como azúcares, almidón o celulosa, que lleva a disoluciones diluidas de etanol en agua, por lo que se hace necesaria la destilación posterior. Actualmente, se producen en Brasil cantidades masivas de etanol a partir de la caña de azúcar, destinados a la automoción. En Estados Unidos y Canadá lo hacen a partir del maíz, pero su uso no está todavía demasiado extendido.

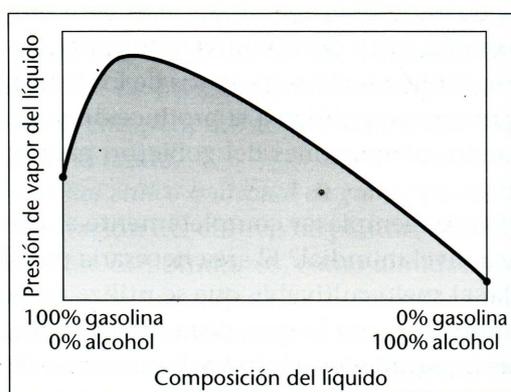
Ante la pregunta de si el etanol puede reemplazar al petróleo, la respuesta es NO, ya que las superficies de cultivo necesarias para ello deberían de ser de al menos el doble de las actuales, lo que no se haría sostenible en absoluto.

Existe un potencial mayor para la obtención de etanol a partir de la celulosa que es la madera dura. Ciertos estudios han demostrado que hacer crecer árboles implica menos gasto de fertilizantes y que producen más biomasa por unidad de área. El principal problema es que todavía resulta más caro, por lo que los estudios van encaminados hacia la biotecnología, de forma que puedan obtenerse enzimas y/o bacterias que puedan degradar la celulosa de forma eficiente.

Los alcoholes pueden utilizarse como combustibles directamente o como aditivos en una gasolina. A estos combustibles se les denomina M (por metanol) o E (por etanol) con un índice numérico indicando la cantidad del alcohol que contiene. Los alcoholes puros se designan por M100 y E100, respectivamente, este último utilizado en Brasil.

Una desventaja de las mezclas de metanol es que, puro, sólo es soluble hasta un 15% en gasolina. Además, la presencia accidental de agua hace que las dos fases sean más difíciles de mezclar incluso. Algunos aditivos, como el 2-metil-2-propanol (*terc*-butanol) evitan las separaciones de fase dado que es soluble en ambas y actúa por tanto de ligante entre ellas. Otra desventaja del metanol es que es mucho más tóxico que el etanol, por lo que será raro ver en un futuro formulaciones a base de metanol.

Por otro lado, las mezclas E85 o M85 son más adecuadas que los alcoholes puros debido a que facilitan el arranque en frío, al tener presiones de vapor similares a la de la gasolina pura y, en cualquier caso, más altas que las de los alcoholes.



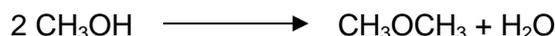
Variación de la presión de vapor de la mezcla gasolina/etanol

Otra desventaja derivada del uso de los alcoholes puros es que la energía liberada por litro quemado es inferior a la de la gasolina, lo que implica tener tanques de combustible mayores para viajar la misma distancia. En principio, se precisan 5 litros de etanol para generar la misma cantidad de energía que 4 litros de gasolina. En la práctica, sin embargo, la mayor eficiencia en la combustión de los alcoholes compensa la penalización anterior.

Como ventajas está su mayor octanaje, su menor tendencia a la evaporación y mayor dispersión de los vapores, y que ocasionan menos emisiones de muchos contaminantes, especialmente CO, alquenos, compuestos aromáticos y partículas. Aunque, en principio, un podría pensar que esto reduciría considerablemente la formación de neblumo fotoquímico, la realidad es que no tanto ya que de todas formas

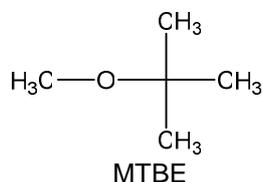
se emiten alcoholes y sus correspondientes aldehídos, sobre todo teniendo en cuenta que el neblumo está generalmente controlado por los NOx. Bien es verdad que el metanol es el que genera menos, después el etanol y después las gasolinas. Sin embargo, debido a la presencia de aldehídos se ha observado un aumento de PAN, aunque éste puede ser fácilmente mitigado por la presencia de convertidores catalíticos adecuados.

El metanol puede usarse para producir éter dimetílico (o dimetil éter), el cual ha sido probado en autobuses y camiones como sustituto del diésel. No es tóxico y se degrada fácilmente en la atmósfera y ya se utiliza como propelente en aerosoles, aunque es muy inflamable.



Ya que no existen enlaces C-C, apenas se producen hollines, y sus emisiones de NOx son también bajas.

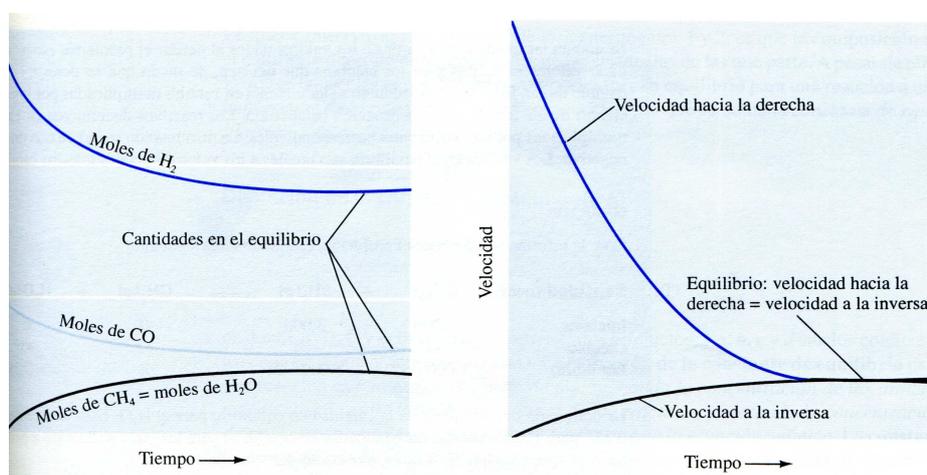
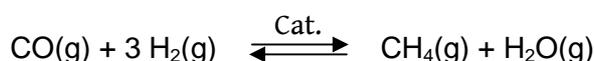
El metanol también se emplea en la síntesis de aditivos que permiten aumentar el octanaje de las gasolinas, como MTBE y ETBE (éste, a partir de etanol), ambos con índices de octano muy altos (116 y 118, respectivamente). Actualmente el MTBE se emplea en gasolinas sin plomo de América del Norte y Europa con el fin de aumentar el octanaje global y disminuir las emisiones de CO. Esto facilita que en invierno no se contaminen las ciudades excesivamente, y que en verano tampoco, ya que contribuye a que la gasolina se evapore mucho menos (al contrario que el efecto de los alcoholes) y hacer que así haya menos COVs.



Equilibrio químico en fase gaseosa

Existen reacciones químicas que no se completan sino que una vez formados los productos, éstos reaccionan entre sí para formar de nuevo los reactivos. Cuando ambas velocidades de formación/destrucción de los productos se igualan se dice que se ha alcanzado el **equilibrio químico**. Este punto puede situarse en cualquier punto de mezcla de productos y va a depender de las condiciones de reacción. Nótese que la llegada a la posición de equilibrio no implica la paralización del proceso químico. Éste tiene lugar permanentemente en ambas direcciones por lo que se trata siempre de un **equilibrio dinámico**.

Por ejemplo, la reacción entre el CO y el H₂ para formar metano en presencia de un catalizador se denomina *metanación catalítica*, y el proceso contrario *reformación de vapor*. Se trata de un típico proceso químico en equilibrio, aunque puede favorecerse una u otra reacción en función de las condiciones empleadas.



Condiciones de equilibrio

Problema 1. Si se colocan 1 mol de CO y 3 mol de H₂ en un reactor de 10 L a 927°C (1200 K) y se deja que lleguen al equilibrio, encontrando que existen 0.387 mol de H₂O ¿cuál es la concentración molar de la mezcla en equilibrio?

Para resolver este tipo de problemas, procederemos siempre a crear una tabla con la composición inicial y la composición en el equilibrio

Cantidad(moles)	CO(g) + 3 H ₂ (g)		CH ₄ (g) + H ₂ O(g)	
Inicial	1	3	0	0
Equilibrio	1 - x	3 - 3x	x	0.387 (= x)

Nótese que la cantidad de agua en el equilibrio la da el problema, pero tiene que ser igual a x, ya que ésta se genera en igual número de moles que el metano. Por la misma razón, si en el equilibrio aparecen x moles de metano, han de desaparecer x moles de CO ya que están en igualdad estequiométrica. Sin embargo, puesto que con cada mol de CO reaccionan 3 moles de H₂, por cada x moles desaparecidos de CO, desaparecerán 3x moles de H₂.

Así pues, la composición en el equilibrio sale directamente de sustituir x por 0.387:

Moles de CO = 0.613 mol
Moles de H₂ = 1.839 mol
Moles de CH₄ = 0.387 mol
Moles de H₂O = 0.387 mol

de donde la concentración se obtiene considerando el volumen del reactor (10 L):

[CO] = 0.0613 M
[H₂] = 0.1839 M
[CH₄] = 0.0387 M
[H₂O] = 0.0387 M

Problema 2. El gas de síntesis se incrementa o reduce en concentración de hidrógeno cuando se hace reaccionar con vapor de agua mediante la ayuda de un catalizador (cambio de agua-gas). Supongamos que la reacción se inicia con 1 mol de CO y 1 mol de H₂O. Cuando se alcanza el equilibrio a 273 K y 1 atm, la mezcla contiene 9.63 L de H₂. ¿cuál es la composición molar de la mezcla en el equilibrio?

Cantidad(moles)	CO(g) + H ₂ O(g)		CO ₂ (g) + H ₂ (g)	
Inicial	1	1	0	0
Equilibrio	1 - x	1 - x	x	x

El problema nos dice que tenemos 9.63 L de H₂ en el equilibrio. Como el volumen molar de un gas en condiciones normales es 22.4 L · mol⁻¹, se tiene que 9.63 L / 22.4 L · mol⁻¹ = 0.43 mol de H₂.

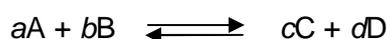
Fácilmente se deduce que la composición en el equilibrio es:

Moles de CO = 0.57 mol
Moles de H₂O = 0.57 mol
Moles de CO₂ = 0.43 mol
Moles de H₂ = 0.43 mol

Nótese que se pide composición y no concentración en este caso.

Constante de equilibrio

Aunque las cantidades de gases en un equilibrio van a poder variar en función de las condiciones de reacción (mezcla inicial de gases, temperatura, presión, etc), las cantidades relativas de los gases en el equilibrio a una temperatura dada están relacionadas a través de un valor constante que se conoce como constante de equilibrio, K_c . Para una reacción general



esta constante puede escribirse como

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Así, si en el problema 1 nos hubieran pedido también el valor de la constante de equilibrio, podríamos haberlo calculado fácilmente a partir del valor de las concentraciones en el equilibrio de los gases implicados, obteniendo un valor de K_c de 3.93.

Es evidente que un valor grande de la constante de equilibrio implica que la reacción está muy favorecida en el sentido que se ha escrito, es decir, hacia la formación de los productos. Un valor pequeño ($\ll 1$) significa justamente lo contrario, que la reacción favorece la presencia de reactivos en el sentido en el que la reacción esté escrita. Cuando tenemos valores alrededor de la unidad, significa que en el equilibrio encontraremos cantidades apreciables de todos los gases implicados en el mismo.

Cuando conocemos el valor de la constante de equilibrio, es fácil saber si una reacción irá hacia la izquierda o hacia la derecha a partir de una mezcla inicial dada. Esto se hace mediante el llamado *cociente de la reacción*, Q_c . Este cociente se escribe igual que K_c pero para concentraciones en cualquier instante i , no necesariamente en un punto de equilibrio. De esta forma, si $Q_c > K_c$ la reacción irá hacia la izquierda. En caso contrario, hacia la derecha, y si son iguales, la mezcla ya está en equilibrio.

Problema 3. El yoduro de hidrógeno, HI, se descompone a temperaturas moderadas de acuerdo con la ecuación



La cantidad de I_2 en la mezcla de reacción se puede determinar por la intensidad del color violeta del I_2 ; Mientras más intenso sea, más I_2 habrá en el reactor. Cuando se colocaron 4 mol de HI en un vaso de 5 L a 458°C , se encontró que la mezcla en equilibrio contiene 0.442 mol de I_2 . ¿Cuál es el valor de K_c para la descomposición de HI a esta temperatura?

Cantidad(moles)	2 HI(g)	H ₂ (g) + I ₂ (g)	
Inicial	4	0	0
Equilibrio	4 - 2x	x	0.442 (= x)

De aquí se obtiene directamente las concentraciones en el equilibrio de cada especie, al dividir por el volumen del reactor (5 L):

$$[\text{HI}] = (4 - 2x) \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.623 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0.0884 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 0.0884 \text{ M}$$

Como $K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$ se tiene que $K_c = 0.0201$

De la misma forma, en el caso de gases en equilibrio, están relacionadas sus presiones parciales a través de la constante de equilibrio K_p , es decir

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b}$$

Dado que la ley de los gases ideales establece que $PV = nRT$ (donde P , V y T son la presión, el volumen y la temperatura, respectivamente, n el número de moles y R la constante de los gases), podemos establecer que $n/V = P/RT$, siendo n/V la concentración molar. Ya que la concentración molar es la base de K_c , resulta evidente que, a través de esta última igualdad, podemos relacionar K_p y K_c . Así, se tiene que la siguiente igualdad es totalmente correcta

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

donde Δn es la variación de los coeficientes estequiométricos entre los productos y los reactivos. Típicamente se conoce como variación en el número de moles. Como los valores de presión parcial se dan usualmente en atmósferas, el valor de R es $0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$. Indicar que también se puede hacer uso del *cociente de la reacción* en términos de presión Q_p , con las mismas consideraciones que para Q_c .

Problema 4. El pentacloruro de fósforo se disocia por calentamiento según la reacción:



Si K_p es igual a 1.24 a 191°C , ¿cuál es el valor de K_c a esa temperatura? Y si se parte de 1 mol de PCl_5 , ¿qué cantidad en gramos tendremos de $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el equilibrio para un reactor de 1 L de capacidad?

La única precaución para resolver el problema es poner la temperatura correctamente, esto es, en Kelvin.

$$K_c = 1.24 / (0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 464 \text{ K}) = 3.26 \cdot 10^{-2}$$

Luego, a partir del valor de K_c podremos determinar la cantidad de cloro, ya que se tiene que $K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 3,26 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, y para este proceso se tendrá que

las concentraciones en el equilibrio son

Cantidad(moles)	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	
Inicial	1	0	0
Equilibrio	$1 - x$	x	x

Como el volumen del reactor es 1 L, se tiene que

$$[\text{PCl}_5]_{\text{eq}} = (1 - x) \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3]_{\text{eq}} = x \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = x \text{ M}$$

O sea, que sustituyendo estos valores en la expresión de K_c se tiene:

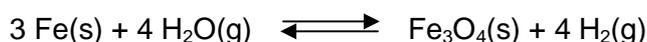
$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = 3,26 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = \frac{x^2}{1-x}$$

de donde se sigue la siguiente ecuación cuadrática $x^2 + 3,26 \times 10^{-2} - 3,26 \times 10^{-2} = 0$, y por tanto, $X = 0.165 \text{ mol/L}$. Como el volumen del reactor es 1 L, tendremos que se han generado 0.165 moles de cloro. Como su peso molecular es 70.91 g/mol, se habrán generado 11.7 g de Cl_2 .

Cuando se conocen las constantes de equilibrio de un par (o más) de reacciones, y estas reacciones se suman algebraicamente, la constante resultante es el producto de las constantes para cada una de las reacciones que se suman. De igual forma, si se conoce el valor de la constante suma y la de uno de los sumandos, es posible conocer la de la otra simplemente dividiendo.

Ecuación 1	K_1
Ecuación 2	K_2
<hr/>	
Suma	$K_c = K_1 \cdot K_2$

En un equilibrio heterogéneo, esto es, donde hay más de una fase presente, sólo los términos gaseosos participan en la constante de equilibrio. Por ejemplo, en la reacción del vapor de agua con limaduras de hierro para dar el óxido de hierro Fe_3O_4 , se libera hidrógeno, de donde el valor de la constante será



$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Esto es así ya que las concentraciones de sólidos y líquidos puros permanecen aproximadamente constantes durante el equilibrio.

Cambio en las condiciones de reacción. Principio de Le Chatelier: Cuando un sistema en equilibrio químico es perturbado por un cambio de temperatura, presión o concentración, el sistema modificará la composición en equilibrio en alguna forma que tienda a contrarrestar el efecto de la perturbación.

Una de las formas de aumentar el rendimiento en un producto es cambiar las concentraciones de una mezcla de reacción, adicionando o eliminando algunos de los reactivos o productos. Por ejemplo en la metanación, si partimos de 1 mol de CO y 3 moles de H_2 en un vaso de 10 L y la composición en el equilibrio a 1200°C es 0.613 mol de CO, 1.839 moles de H_2 , 0.387 mol de CH_4 y 0.387 mol de H_2O (problema 1). ¿Podemos afectar al equilibrio variando las concentraciones de reactivos y/o productos de tal manera que la reacción se desplace hacia la izquierda o hacia la derecha? Podríamos hacer que se desplace hacia la derecha retirando agua del equilibrio. Una forma de retirar agua sería enfriando la mezcla ya que ésta condensaría y dejaría de considerarse en el equilibrio, desplazándose entonces la reacción hacia la generación de más vapor de agua.

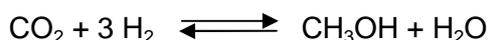
A veces es útil la adición de un reactivo de bajo precio:



Lo que se haría es aumentar la cantidad de nitrógeno.

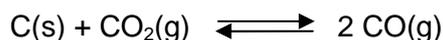
Se puede esto ver en términos del cociente de reacción Q_c . Al aumentar la concentración de uno de los reactivos se tiene que $Q_c < K_c$ y, por tanto, la reacción se desplaza hacia la derecha.

De la misma forma, la presión ejerce una importante influencia si existe un cambio en el número total de moles entre reactivos y productos. Cuando Δn es > 0 , entonces necesitaremos presiones bajas para favorecer los productos, mientras que altas presiones favorecerán los reactivos. En caso contrario ($\Delta n < 0$) obtendremos conclusiones opuestas.



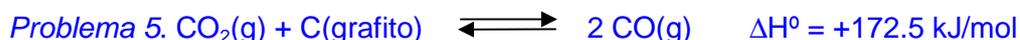
Aquí, las altas presiones favorecen la formación de metanol.

Debido a que los sólidos y líquidos son prácticamente incompresibles, no se tienen en cuenta en estas consideraciones:



Reacción ésta que estaría favorecida si se ejecuta a baja presión. Por otro lado, cambios en la presión pueden corresponderse igualmente con cambios de volumen ¿Qué pasaría con la reacción anterior si se disminuye el volumen a la mitad? Pues que la presión aumentaría al doble (teniendo en cuenta que el producto $P \cdot V$ es constante según la ley de Boyle).

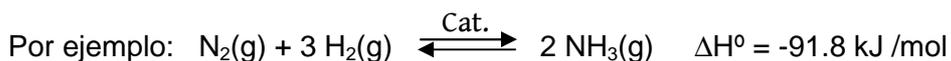
La temperatura es la que provee a los equilibrios del efecto más notable. Por ejemplo, para la reacción de metanación del problema 1. a 1200 K, $K_c = 3.93$, pero a 298 K es de $4.9 \cdot 10^{27}$. Eso es debido a que la reacción es exotérmica ($\Delta H^\circ = -206.2 \text{ kJ/mol}$). Al ser un proceso que libera calor en el sentido en el que está escrito, si retiramos calor del medio (por ejemplo enfriando) habrá una mayor tendencia a que la reacción se dé hacia la derecha, liberando así más calor que contrarresta el efecto del enfriamiento. Por tanto, la reacción de metanación es una mezcla de metano y agua a temperatura ambiente. Así, una reacción exotérmica se favorecerá enfriando y una endotérmica, calentando. Es siempre importante ver cómo está escrita la reacción y qué proceso quiero favorecer.



¿Cuáles serían las mejores condiciones para la obtención de grafito?

- 1) Efecto de las concentraciones: la reacción ya se desplaza hacia la izquierda ya que se forma carbono sólido que se retira del equilibrio, por lo que hay más tendencia a generarlo. Por otro lado, ayudaríamos mucho más retirando CO_2 .
- 2) Efecto de la presión: funcionará mejor a alta presión ya que pasaríamos de dos moles gaseosos a un mol gaseoso, haciendo así descender la presión contrarrestando el efecto de su aumento.
- 3) Efecto de la temperatura: funcionará mejor a baja temperatura ya que la reacción hacia la izquierda es exotérmica, y tenderá a generar más calor ya que se le está retirando artificialmente al enfriar.

El empleo de catalizadores hace que la selección de temperaturas sea más delicada.



La reacción de formación de amoníaco se favorece a baja temperatura, pero para que el catalizador funcione óptimamente se precisan 450°C. A esta temperatura K_c sólo vale 0.159, por lo que se precisan presiones de hasta 600 atm para que sea un proceso rentable en amoníaco. Los gases de salida se licúan y el nitrógeno y el hidrógeno se recirculan.

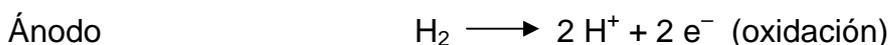
El hidrógeno ... ¿Combustible del futuro?

Hay quien opina que las tecnologías del futuro confluirán en una economía basada en hidrógeno. La idea de que podría ser usado como combustible viene del libro *La Isla Misteriosa*, de Julio Verne. Y de hecho así ha sido, encontrando aplicaciones como combustible en satélites espaciales, los transbordadores de la NASA, etc. Las principales ventajas del hidrógeno son su ligereza y que apenas existen contaminantes originados por su combustión. En este proceso, el hidrógeno y el oxígeno gaseosos se combinan para generar vapor de agua y una considerable cantidad de energía:



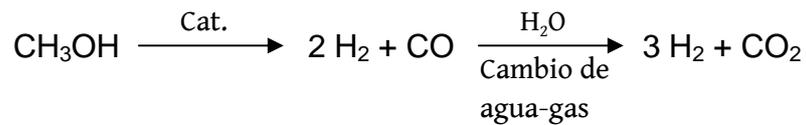
Basándose en esta reacción, existen las llamadas **pilas de combustible**, donde se genera electricidad a partir del proceso arriba señalado. Sus ventajas son notables pues se genera una forma mucho más útil de energía (electricidad en lugar de calor) y no se genera ningún contaminante por la combustión, ya que no existe tal combustión. Son similares a baterías convencionales salvo por el hecho de que los reactivos se suministran de forma continua. En ellas se da el proceso contrario a la electrólisis, produciendo, por tanto, energía, en lugar de consumirla y generando agua a partir de hidrógeno y oxígeno, no oxígeno e hidrógeno a partir de agua. Cada uno de los gases estaría bañando uno de los electrodos, los cuales estarían conectados a través de un electrolito que permita el paso de protones entre electrodos.

Las reacciones que tienen lugar en cada electrodo serían:



Aunque existen prototipos de vehículos que usan pilas de combustible, sigue existiendo el problema del almacenaje. Y es que llevar un depósito de hidrógeno comprimido es un alto riesgo. Además está el hecho de que se necesita más volumen para proporcionar la misma energía que el metano, por ejemplo, por lo que el principal inconveniente es esta 'naturaleza voluminosa' y explosiva. Sólo en aplicaciones muy especiales, como la exploración espacial se llevan depósitos de hidrógeno líquido. El problema es que hay que mantenerlo a 20 K, lo que limita completamente su uso en la Tierra.

Precisamente por ello se trabaja en sistemas de precursores líquidos de hidrógeno que permitan generarlo conforme se vaya necesitando, como por ejemplo, el metanol:



También se pueden conseguir mezclas de hidrógeno y CO₂ a partir de las gasolinas. El problema todavía de estos precursores líquidos es hacerlos reaccionar lo suficientemente rápido para que generen el hidrógeno necesario para el funcionamiento de un motor.

Otra forma segura de almacenar hidrógeno es en forma de hidruros metálicos, que no son más que disoluciones de hidrógeno en el seno de la estructura metálica. Por ejemplo, el titanio es capaz de absorber hidrógeno para formar un hidruro de fórmula TiH₂, que es un compuesto donde la densidad del hidrógeno presente es doble que la propia del hidrógeno líquido, lo que no deja de ser sorprendente. El calentamiento del hidruro permite la emisión regulada de hidrógeno que puede ser usado en la pila de combustible.

Otras pilas de combustible que pueden usarse en pequeñas centrales térmicas se basan en la reacción de los protones con carbonatos del electrolito, para generar agua y CO₂. Este CO₂ en el otro electrodo se oxida por mediación del oxígeno nuevamente a carbonato. En estos casos el hidrógeno se puede producir in situ a partir de la reacción entre el metano y el vapor de agua.

La alternativa son las baterías eléctricas, aunque hay que superar aún ciertas barreras como su elevado peso y su alto coste. Sus ventajas son innegables: escasa contaminación, bajo nivel de ruido y bajos costes de mantenimiento. Por su puesto, se producen emisiones al medio si la electricidad requerida se genera mediante la quema de combustibles fósiles. Las baterías de níquel-hidruro metálico son, probablemente, las más benignas para el medio ambiente de entre las consideradas para mover los vehículos.

Conviene mencionar que el hidrógeno empleado en las pilas de combustible no es una **f fuente de energía** propiamente dicha, ya que no existe libre en la naturaleza. Por tanto es sólo un vector o portador de energía, un intermediario. El gas, por tanto, ha de generarse previamente, donde las fuentes de energía pueden ser diversas y donde se requiere una considerable cantidad de energía. He aquí su principal inconveniente y lo que limitará seguramente su uso en el futuro.

La forma comercial más cara de producir hidrógeno es mediante electrólisis del agua, usando electricidad generada a partir de otra fuente de energía, por lo que las pilas de combustible no entrarían dentro de la categoría de energías renovables... Todavía. La esperanza es que la energía fotovoltaica y/o eólica pueda desarrollarse lo suficiente como para ser capaz de llevar a cabo ella misma este proceso electrolítico o bien la ruptura directa del agua por acción solar. Se están llevando a cabo numerosas investigaciones en torno a estas ideas.

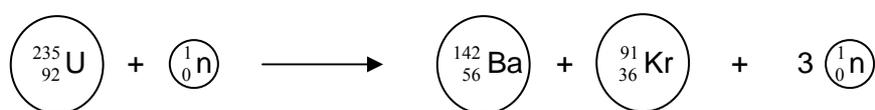
La energía nuclear

Aunque el debate sobre si será la energía del futuro probablemente esté perdido, a corto-medio plazo será un aporte irremplazable dentro de las fuentes de energía al ser una energía limpia, en el sentido de que no aporta gases invernadero a la

atmósfera. Su aporte de energía es inmensamente superior al de la combustión, ya que la energía entre partículas del núcleo es mucho mayor que la que existe entre enlaces químicos. Dado que los núcleos más estables son los de tamaño intermedio (coronados por el hierro), los núcleos más grandes son intrínsecamente inestables, por lo que pueden romperse (fisión) para formar otros más pequeños, y los más pequeños también son más inestables por lo que van a poder combinarse (fusión) para formar otros más grandes. En ambos procesos el resultado es el mismo, la liberación de una gran cantidad de energía.

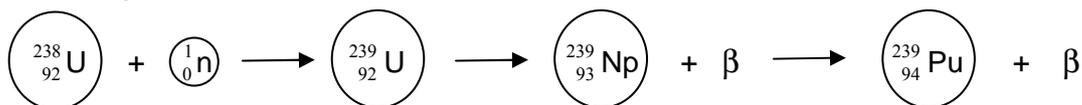
Reactores de fisión

El ejemplo de fisión más útil económicamente es la serie inducida por la colisión de un núcleo de ^{235}U con un neutrón. Los productos de descomposición generados son típicamente un núcleo de bario, ^{142}Ba , otro de kriptón, ^{91}Kr , y tres neutrones.



No todos los núcleos de uranio que absorben un neutrón forman exactamente los mismos productos, aunque se originan siempre dos núcleos de tamaño similar y varios neutrones. Los dos nuevos núcleos, así como los neutrones generados, se mueven a gran velocidad, lo que genera nuevos choques y nuevas roturas. La energía calorífica procedente de este proceso exotérmico, continuo y automantenido es el que se utiliza para generar energía eléctrica a través del calentamiento de una gran masa de agua que se transforma en vapor y mueve turbinas que generan electricidad. En España, alrededor del 19% de la energía eléctrica se genera mediante este proceso.

El único isótopo natural del uranio que puede sufrir fisión mediante neutrones es el ^{235}U , el cual representa sólo el 0,7% del elemento, siendo el resto ^{238}U (99,8% de abundancia natural). Por ello, las barras de mineral de uranio han de enriquecerse previamente en uranio-235 hasta un 3-5%. Con estas cantidades no hay riesgo directo de explosión espontánea y puede mantenerse el material refrigerado. El enriquecimiento del uranio es un proceso muy caro y energéticamente costoso ya que han de darse muchos pasos en procesos físicos ya que químicamente todos los isótopos son idénticos. Cuando uno de los neutrones eliminado por el uranio-235 choca con un átomo de uranio-238 se origina uranio-239 el cual se descompone espontáneamente emitiendo radiación beta y se transforma en neptunio-239 el cual, a su vez, emite más radiación beta pasando a plutonio-239. Por tanto, como resultado de la operación de los reactores se generan diferentes núcleos y plutonio (con una vida media de 24000 años) que son, en su conjunto, mucho más radiactivos que el uranio original.



La mayor parte de los productos comunes de fisión del uranio emiten radiación beta o gamma. Así, el bario-142 se desintegra emitiendo radiación beta (su vida media es de 11 minutos) transformándose en lantano-142, el cual también emite radiación beta. Después de 10 años, la mayoría de la radiactividad de las barras de combustible es debida al estroncio-90 (vida media de 28 años) y al cesio-137 (vida media de 30 años).

La dispersión de estos metales radiactivos en el medioambiente supone un grave problema ya que ambos se incorporan rápidamente al cuerpo humano.

Durante la extracción del uranio, hay contaminación del medio ambiente ya que el material desechado es en sí mismo radiactivo, al desintegrarse el uranio de forma natural para dar lugar a otras sustancias que son radiactivas (la secuencia que involucra al radón-222). El residuo radiactivo se encuentra ahora en forma de líquido y de polvo. Los restos líquidos permanecen en estanques hasta que se separan los sólidos por lo que puede haber filtraciones al subsuelo contaminando acuíferos locales si se producen fugas o desagües. Los restos sólidos expuestos a la intemperie van a poder ser lixiviados por el agua de lluvia, pudiendo contaminar fuentes locales de suministro de agua. La utilización de restos sólidos en vertederos sobre los que se construyen luego edificios puede dar lugar a acumulaciones de radón-222. Éste es particularmente peligroso para los mineros que extraen el uranio ya que hay grandes acumulaciones del gas en las minas que no se encuentran suficientemente bien ventiladas, pudiendo ocasionar cáncer de pulmón.

El plutonio-239

Este isótopo, producido durante la fisión del uranio-235, es un emisor de partículas alfa y tiene una vida media larga (24000 años). Después de 1000 años, las fuentes principales de radiactividad de las barras de combustible serán el plutonio y otros elementos muy pesados, ya que los núcleos medios producidos durante la fisión se habrán desintegrado en una gran extensión transcurrido este tiempo. Así pues, la radiactividad a largo plazo de las barras de combustible 'consumidas' puede reducirse mucho si se eliminan químicamente los elementos pesados.

El plutonio-239 que se forma es por sí mismo fisionable y, una vez que su concentración en las barras se hace lo suficientemente alta, sufre fisión y contribuye a la producción de energía del reactor. El plutonio que se acumula en las barras puede eliminarse químicamente por medio de lo que se conoce como **reprocesado**. Este se realiza en Francia, Gran Bretaña y Rusia, pero no en Estados Unidos ni Canadá. El plutonio se puede utilizar para la fabricación de bombas atómicas. De hecho existen reactores denominados **reproductores**, que están diseñados específicamente para maximizar la producción de plutonio como subproducto. El plutonio que sale directamente de las centrales no puede ser usado en la fabricación de bombas ya que se encuentra muy mezclado con otros isótopos que impedirían la reacción en cadena necesaria que sólo proporciona el isótopo 239.

Se cree que existen unas mil toneladas de plutonio en el mundo, aunque esta cantidad sigue creciendo. El plutonio no es un elemento natural, así que su presencia en la Tierra se debe a las bombas atómicas lanzadas en Japón, a las numerosas pruebas nucleares que se hicieron al aire libre hasta la década de los 50 y a los reactores nucleares.

Se han dispuesto dos métodos para la disposición del exceso de plutonio:

- 1) Mezclarlo con otros residuos radiactivos y vitrificar la mezcla en bloques de vidrio que pueden ser enterrados a grandes profundidades encerrados en contenedores metálicos capaces de resistir hasta 100000 años.
- 2) Convertirlo en dióxido de plutonio (PuO_2) y mezclarlo con óxido de uranio para producir **combustible de mezcla de óxidos**, que se simboliza por MOX, y que podría emplearse como combustible en las plantas existentes. De hecho, ya se utiliza en diferentes plantas a lo largo del mundo.

Reactores de fusión

Las reacciones de fusión nuclear constituyen la fuente de energía de las estrellas, transformando continuamente su hidrógeno en helio. Las reacciones en la estrella están autocontroladas en parte por la gigantesca masa que contienen, salvándolas de un cataclismo nuclear. ¿Cómo hacer en la Tierra una pequeña estrella que pueda autocontrolarse? La energía de activación para iniciar el proceso es muy alta, debido a la elevada repulsión nuclear ya que la fuerza que mantiene unidas a las partículas del núcleo es de muy corto alcance. Así pues es muy difícil iniciar y mantener una reacción de fusión de tal forma que provea de más energía de la que consume.

Las reacciones de fusión que tienen el mayor potencial como productores de energía comercial involucran a los dos isótopos pesados del hidrógeno: el deuterio (D), ${}^2\text{H}$, y el tritio (T), ${}^3\text{H}$. El deuterio es un isótopo natural que se encuentra en un 0.015% del hidrógeno (1 átomo en 6500 átomos de hidrógeno), por lo que su aporte es relativamente barato al poder obtenerse fácilmente del agua.

Con el deuterio se pueden obtener dos series de productos:

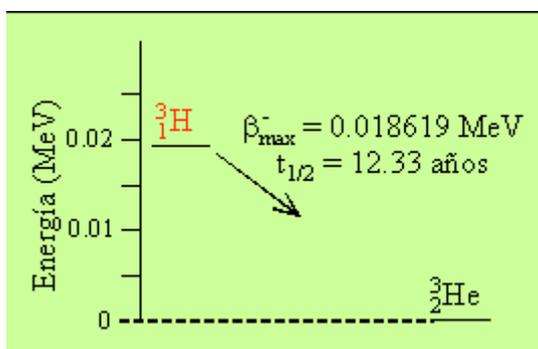


La energía liberada de las reacciones anteriores es de unos $4 \cdot 10^8 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es un millón de veces más que la producida en una típica reacción química exotérmica.

Para la reacción entre el deuterio y el tritio se requiere una menor energía de activación, ya que el núcleo tiene dos neutrones y un solo protón, siendo las interacciones repulsivas algo menores:



Sin embargo el tritio es tan escaso (1 parte en 10^{20} partes de H) que hay que generarlo de forma artificial. Es un isótopo radiactivo (emisor β) con un tiempo de vida media corto (unos 12 años) y puede obtenerse con relativa facilidad a partir de la fisión con neutrones del litio.



El ${}^6\text{Li}$ (7,5% de abundancia isotópica) es 26000 veces más eficaz capturando neutrones térmicos. El tritio se autogeneraría a partir del recubrimiento del núcleo del reactor con compuestos cerámicos de Li.

Decaimiento radiactivo del tritio

Las consecuencias ambientales de este tipo de reactores deberían de ser mucho menos graves que las producidas por los reactores de fisión. El único residuo

radiactivo producido en cantidad sería el tritio, cuya radiación no puede penetrar la piel. Su mayor peligro sería la inhalación, ya que se incorporaría rápidamente a los tejidos orgánicos del organismo. Actualmente, el tritio en el agua de consumo constituye un 3% de nuestra exposición a la radiactividad.