



Monografies de les Seccions de Ciències, 10

LÍQUIDS I BIOFLUIDS

UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

MONOGRAFIES DE LES
SECCIONS DE CIÈNCIES

1. OBRA D'EVARISTE GALOIS
a cura d'A. Malet
2. INTRODUCCIÓ A LA
TERMODINÀMICA DE
PROCESSOS BIOLÒGICS
D. Jou
3. ANÀLISI DE LA
PSICOANÀLISI
Ll. Garcia i Sevilla
Pròleg de M. Bunge
4. COMPENDI DE
NOMENCLATURA DE
QUÍMICA ANALÍTICA
a cura d'E. Casassas
i S. Alegret
5. VOCABULARI
FORESTAL
Eduard Parés i Español
6. PLASMES I FOCS
a cura d'E. Casassas
i S. Alegret
7. GLOSSARI DE
CORROSIÓ
a cura de J. M. Costa
i P. Ll. Cabot
8. GASOS I ATMOSFERES
a cura d'E. Casassas
i S. Alegret
9. TERRA I SÒL
a cura d'E. Casassas
i S. Alegret

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

Monografies de les Seccions de Ciències, 10

SECCIÓ DE CIÈNCIES I TECNOLOGIA
SECCIÓ DE CIÈNCIES BIOLÒGIQUES

LÍQUIDS I BIOFLUIDS

Actes del curs que, dins el cicle
«Una visió contemporània de la teoria clàssica
dels quatre elements», fou impartit a la
XXIII Universitat Catalana d'Estiu,
Prada de Conflent, del 15 al 24 d'agost de 1991

Edició a cura
d'ENRIC CASASSAS i SALVADOR ALEGRET

UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
BARCELONA, 1993

LÍQUIDS I BIOFLUIDS



INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

Monografies de les Seccions de Ciències, 10

SECCIÓ DE CIÈNCIES I TECNOLOGIA
SECCIÓ DE CIÈNCIES BIOLÒGIQUES

LÍQUIDS I BIOFLUIDS

Actes del curs que, dins el cicle
«Una visió contemporània de la teoria clàssica
dels quatre elements», fou impartit a la
XXIII Universitat Catalana d'Estiu,
Prada de Conflent, del 15 al 24 d'agost de 1991

Edició a cura
d'ENRIC CASASSAS i SALVADOR ALEGRET

**UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
BARCELONA, 1993**

Institut Català de Bibliografia. Dades CIP:

Líquids i biofluids

Actes del curs que, dins el cicle «Una visió contemporània de la teoria clàssica dels quatre elements», fou impartit a la XXIII Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, del 15 al 24 d'agost de 1991. —

Bibliografia

ISBN 84-7283-242-2

I. Casassas, Enric, ed. II. Alegret, Salvador, ed.

III. Universitat Catalana d'Estiu IV. Institut d'Estudis Catalans. V. Col·lecció 1. Líquids — Congressos

2. Aigua — Congressos 3. Llet materna — Congressos

4. Saba — Congressos

544.27 (061.3)

Il·lustracions de la sobrecoberta extretes del llibre *De re metallica*, de Georgius Agricola (Llibre VIII)

Disseny gràfic de Maria Casassas

© Els autors dels treballs

© 1993, Institut d'Estudis Catalans

Editat per l'Institut d'Estudis Catalans

Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: desembre de 1993

Tiratge: 1.000 exemplars

Compost i imprès per Tipografia Empòrium, SA

C. de Pere IV, 6-10. 08005 Barcelona

ISBN: 84-7283-242-2

Dipòsit legal: B. 8542-1994

Printed in Catalonia

LÍQUIDS I BIOFLUIDS

Professors:

L. HENAR ALEGRE. Departament de Biologia Vegetal. Universitat de Barcelona.

CRISTIAN R. ALTABA. Institut d'Estudis Avançats de les Illes Balears. CSIC. Palma de Mallorca.

ENRIC CASASSAS.* Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona.

ALFRED GINER-SOROLLA.* College of Medicine. University of South Florida, Tampa, EUA.

L. MORET. Laboratoire de Diélectrochimie. Université de Provence, Marsella.

MERCÈ PAMBLANCO. Departament de Bioquímica i Biologia Molecular. Universitat de València.

CARLES PERELLÓ. Departament de Matemàtiques. Universitat Autònoma de Barcelona.

JOSEP RIVERA. Laboratori d'Espectrometria de Masses. Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID-CSIC). Barcelona.

GREGORI VALÈNCIA. Unitat de Química i Bioquímica de Pèptids. Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID-CSIC). Barcelona.

Coordinadors:

SALVADOR ALEGRET.* Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona.

ENRIC CASASSAS.* Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona.

* Membre de l'Institut d'Estudis Catalans.

This One



CX4J-7NW-D5FA

UNA VISIÓ CONTEMPORÀNIA DE LA TEORIA CLÀSSICA
DELS QUATRE ELEMENTS

UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU
Prada de Conflent

1988. Plasmes i focs
(*Monografies de les Seccions de Ciències*, 6)
1989. Gasos i atmosferes
(*Monografies de les Seccions de Ciències*, 8)
1990. Terra i sòl
(*Monografies de les Seccions de Ciències*, 9)
1991. Líquids i biofluids
(*Monografies de les Seccions de Ciències*, 10)

PREFACI

Ciència i llengua catalana

L'any 1948, treballant amb Eduard Fontserè en l'edició del seu *Assaig d'un vocabulari meteorològic català*, que constituí el volum XIV dels «Arxius de la Secció de Ciències» de l'Institut d'Estudis Catalans, una de les primeres publicacions de la nostra primera institució cultural posterior a la guerra de 1936-1939, el gran meteoròleg em deia: «Jo he hagut d'estudiar tres ortografies catalanes!» Amb això justificava alguna vacil·lació lingüística en la preparació de l'*Assaig*, aparegut, cal recordar-ho, sense el permís exigít pel Govern espanyol d'aleshores. Jo era un jove llicenciat en lletres que treballava amb il·lusió com a secretari-redactor a les oficines clandestines de l'Institut. La preocupació fonamental del secretari general R. Aramon i Serra en l'àmbit editorial era que apareguessin en català publicacions de la Secció de Ciències, car entenia que eren aquestes les que donaven el to de normalitat que volíem per a una cultura que passava per la repressió més dura de la seva història. Entre els llibres publicats per l'IEC —amb penes i treballs avui inimaginables— durant els anys quaranta d'aquest segle, n'hi ha *cinc* dels «Arxius de la Secció de Ciències», i només *un* de les «Memòries de la Secció Històrico-Arqueològica» i *un altre* d'«Estudis Romànics», de la Secció Filològica. Aquesta política comptava amb el ferm suport dels vells patriarques de la Secció de Ciències: el meteoròleg Fontserè, president de la Secció, el botànic Pius Font i Quer, el metge Leandre Cervera, homes admirables pel nivell científic i per l'estatura moral.

Des de l'inici de la Renaixença la llengua científica havia tingut dificultats per a afirmar-se. No podem oblidar el paper que tin-

Líquids

gueren les entitats excursionistes com l'Associació Catalanista d'Excursions Científiques (1876), l'Associació Catalana d'Excursions (1878) o l'entitat resultant de la fusió d'aquestes, el Centre Excursionista de Catalunya (1890) en la publicació de llibres científics en català de les matèries que els eren afins. Tanmateix, la programació sistemàtica d'obres de recerca o d'alta divulgació en llengua catalana va anar estretament lligada a l'Institut d'Estudis Catalans.

Des de l'any 1911, la jove institució comptava amb una Secció de Ciències, dedicada, com consta en el *Dictamen-acord d'ampliació* del 14 de febrer del 1911, signat per E. Prat de la Riba com a president de la Diputació barcelonina, «a l'investigació de les ciències matemàtiques, físico-químiques y biològiques». Els resultats de les recerques «hauran d'ésser escrits en català, sens perjudici que'ls treballs de les persones invitades a col·laborar es publiquin en llur idioma propi». Si exclouem les publicacions de l'Institut i de les seves filials —cal no oblidar que la Institució Catalana d'Història Natural fou fundada el 1899 i esdevingué filial de l'IEC el 1915—, el conjunt d'obres en català de tema no humanístic es comptarien fàcilment.

A partir del 1969, vaig retrobar a la Universitat Catalana d'Estiu a Prada aquest mateix esperit, enmig d'entrançables amics amb qui vaig compartir moltes hores de conversa, de debat i de lliçó: no em sé estar de mencionar ací científics com Antoni Lloret, Eduard Bonet, Gerard Vassalls, Enric i Oriol Casassas, Heribert Barrera, Reinald Dedies, Lluís Marquet, entre d'altres.

El manifest que duu per títol *El català, llengua d'expressió científica*, signat el 25 d'agost de 1973, és un exponent d'aquest ambient a Prada i de la preocupació que hi surava sobre el tema. I els cursos sobre temes relacionats amb les ciències experimentals i especulatives, lluny d'haver-s'hi difuminat, hi han pres cada vegada major relleu. L'aparició de *Líquids i biofluids* completa la sèrie de cursos, professats des de l'any 1988 al 1991 a Prada de Conflent amb el títol genèric d'«Una visió contemporània de la teoria clàssica dels quatre elements», que formen els volums 6, 8, 9 i 10 de les «Monografies de les Seccions de Ciències». Aquestes quatre publicacions uneixen el nom de dues entitats, la Universitat Catalana d'Estiu i l'Institut d'Estudis Catalans, essencials en l'elaboració del català científic modern. És un testimoniatge, doncs, de l'esforç dels Països Catalans per assolir una normalitat cultural.

Científic català amb gran projecció internacional, l'estimat, l'enyorat Eduard Fontserè, en els *Dos mots de comiat als estudiants catalans*, escrit poc abans de morir quasi centenari, demanava als estudiants barcelonins, en primer lloc, «la defensa de la nostra llengua» dins la missió que els atribuïa, «local i universal, és a dir com a catalans i com a homes». Els mots de Fontserè, autor de llibres *en català* que havien tingut *projecció internacional*, president de la Secció de Ciències de l'Institut en els moments més durs de la seva història, em vénen a la memòria en posar uns mots de pròleg a la publicació de *Líquids i biofluids*. Traspuen un esperit que perdura en la nostra terra, un esperit fidel al país i obert al món, del qual aquest llibre, coordinat com els altres tres paral·lels per Enric Cassasas i Salvador Alegret, és una bella mostra; una mostra que constitueix alhora un exemple i un orgull.

Jordi Carbonell
*President honorari de la
Universitat Catalana d'Estiu*

LÍQUIDS

1. LES SOLUCIONS AQUOSES

Enric Casassas*

En la història de la interpretació de les propietats de les solucions aquoses dels electròlits trobem un dels exemples més característics d'una de les maneres d'avançar que té la ciència: les hipòtesis formulades successivament, a mesura que els coneixements progressen, no és seguint un procés lineal d'aproximacions successives que s'acosten a un estat de coneixement finalment acceptat (provisionalment) com a satisfactori, sinó que s'hi acosten mitjançant oscil·lacions que van d'un extrem a l'altre, oscil·lacions que tenen una amplitud cada cop més petita, com si seguissin un moviment pendular amortit que finalment s'aturarà, qui sap, en algun punt acceptable, si més no de moment, fins que altres fenòmens inesperats no vinguin a posar novament en moviment la pèndola. El comportament de les solucions aquoses dels electròlits fou interpretat primerament per Arrhenius mitjançant la teoria de la dissociació parcial dels soluts en ions; aquesta teoria fou combatuda, negada o cenyida en el seu camp d'aplicació només als electròlits febles per Debye i Hückel, que establiren una teoria de la dissociació completa dels electròlits forts. Poc després, els treballs de Bjerrum donaren peu a fer que hom hagués de limitar, tot i acceptar-lo, el principi de la dissociació completa en admetre que aquesta era seguida per la formació de parells iònics (o entitats superiors). Comentarem en aquest treball aquestes tres etapes; farem

* Departament de Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. 08028 Barcelona.

Líquids

referència també al desenvolupament concomitant de coneixements connexos. Íntimament relacionada amb la formació dels parells iònics (o de les entitats superiors) és la formació d'ions complexos, almenys d'alguns tipus d'aquests ions, dels quals tractarem també breument. Però hem de començar estudiant, d'una banda, el grup de propietats que fan de l'aigua un solvent tan general i, de l'altra, el concepte de solubilitat i els factors que hi influeixen, i descrivint alguns dels coneixements clàssics sobre les solucions que foren la base sobre la qual treballà Arrhenius.

És ben conegut des de temps remots que l'aigua, el líquid més abundant a la natura i el constituent primordial dels éssers vius, té unes propietats òptimes com a solvent de multitud de tipus de composts, en particular de molts dels àcids, de les bases i de les sals i de molts composts orgànics les molècules dels quals contenen grups polars com, per exemple, entre d'altres, el grup hidroxil $-OH$, el grup sulfhidril $-SH$ o grups salins. És sabut que, segons les dimensions de la molècula orgànica, és necessària la presència d'un cert nombre d'aquests grups polars per a fer-la soluble en aigua; segons la relació existent entre la part hidròfila, polar, i la part lipòfila, no polar, de la molècula d'un compost orgànic, aquest és soluble en aigua o no ho és, o bé és susceptible de fixar una certa quantitat d'aigua i formar les micel·les que constitueixen una «solució» col·loidal. La raó hidròfil/lipòfil que fa soluble un compost depèn, òbviament, de la seva massa molecular. No volem en aquesta lliçó entrar en la descripció de la química de les solucions aquoses de composts orgànics, i menys de les dels polímers d'interès bioquímic.

Existeix un grup nombrós de substàncies inorgàniques per a les quals el procés de dissolució en aigua és quelcom més que un procés físic de dispersió de les partícules (molècules o ions) constituents, ja que inclou un procés previ o simultani de reacció química amb el solvent: són, per exemple, els òxids, els quals donen solucions d'àcids o de bases segons el caràcter àcid o bàsic de l'òxid: així, l'òxid de sodi es dissol en aigua i dona una solució d'hidròxid de sodi; el diòxid de sofre dona una solució d'àcid sulfurós. En trobem molts més exemples entre els composts orgànics: així, els clorurs d'acid es dissolen reaccionant amb l'aigua, i la reacció produeix àcid clorhídric i l'àcid orgànic corresponent al radical acil. Aquests són exemples correctes de reaccions d'*hidròlisi*, en les quals aquesta paraula és emprada en el seu sentit etimològic d'una

descomposició causada per l'aigua. Direm, de passada, que caldria abandonar l'ús de la paraula *hidròlisi* per a descriure les reaccions amb els ions de l'aigua d'alguns anions que són bases relativament fortes (com l'ió carbonat) o d'alguns cations que són àcids relativament forts (com l'ió amoni), que donen a les solucions aquoses de les sals que els contenen caràcter bàsic ($\text{pH} > 7$) o caràcter àcid ($\text{pH} < 7$), respectivament.

1.1. PROPIETATS DE L'AIGUA COM A SOLVENT

Les raons del comportament òptim de l'aigua com a solvent dels tipus de composts esmentats rau en algunes de les seves propietats macroscòpiques o deriven de la seva estructura molecular i de l'ordenació espacial de les seves molècules, ordenació que encara que es manifesta principalment en la fase sòlida, es conserva parcialment també en la fase líquida.

a) La constant dielèctrica

Entre les propietats macroscòpiques pertinents cal destacar la constant dielèctrica o permitivitat relativa, que en el cas de l'aigua té un valor numèric molt alt, 78,46 a 25 graus centígrads, un dels més alts entre tots els solvents disponibles; això fa que les forces electrostàtiques d'atracció i de repulsió entre els ions de les substàncies iòniques siguin molt febles quan aquestes substàncies són introduïdes a l'aigua, i n'afavoreix la dissolució.

b) El moment dipolar. Solvatació, hidratació

Entre les propietats derivades de l'estructura molecular de l'aigua hem de comentar el seu moment dipolar, l'existència de parells electrònics no compartits damunt l'àtom d'oxigen i la deficiència del blindatge electrònic dels nuclis dels àtoms d'hidrogen. El moment dipolar és el resultat de la configuració angular de la molècula d'aigua, amb els dos àtoms d'hidrogen cap al mateix cantó, de manera que els dos enllaços O-H formen un angle de 104,52 graus. Aleshores, la suma vectorial de les polaritats d'aquests dos enllaços covalents dona una resultant no nul·la, amb el pol negatiu a l'oxigen i el positiu cap a la banda dels hidrògens. Resulta, doncs, que la molècula de l'aigua solvent està en condicions d'interactuar amb

Líquids

els ions dissolts. Els cations atreuen els dipols de l'aigua pel pol negatiu d'aquesta: es formarà una capa de molècules d'aigua al voltant del catió orientades amb l'oxigen prop del catió —o en contacte amb el catió— i els hidrògens lluny. Els anions actuaran inversament, i seran els àtoms d'hidrogen de l'aigua els que s'hi encaren. Aquesta ordenació d'un nombre de molècules de solvent al voltant de cada ió rep el nom de *solvatació* i, en el cas particular de l'aigua, d'*hidratació*. La unitat formada és un *solvat*, que en les solucions aquoses rep el nom d'*hidrat*. Com que una primera capa de molècules d'aigua (cadascuna de les quals és elèctricament globalment neutra) al voltant de l'ió no neutralitza la càrrega d'aquest, l'efecte ordenador de la solvatació es manifesta sobre una segona capa i sobre successives capes de molècules de solvent; òbviament, l'efecte decreix inversament al quadrat de la distància. El nombre de molècules de solvent associades d'alguna manera amb l'ió metàl·lic rep el nom de *nombre de solvatació* o *índex de solvatació*. Aquest nombre depèn de com es defineixi la manera en què té lloc l'associació. Un cop definida aquesta, hom observa que el nombre de solvatació varia sistemàticament amb les propietats de l'ió, fonamentalment amb la seva càrrega i amb el seu radi. Si prenem només el nombre de molècules de solvent que són veïnes immediates de l'ió central, o sigui, el nombre de les que constitueixen la primera capa de solvatació, tindrem el *nombre de solvatació primari*, el qual coincideix en molts casos amb l'índex de coordinació de l'ió central, perquè moltes vegades en la primera capa de solvatació les molècules de solvent es coordinen realment amb l'ió central, com veurem a continuació. Si prenem com a nombre de solvatació el de les molècules de solvent que es troben immobilitzades (que han perdut llurs graus de llibertat translacionals i rotacionals) en el veïnatge proper de l'ió central, hem de comptar dues o més capes de molècules i trobem nombres de solvatació més grans, tant més grans com més gran és la càrrega iònica i més petit el radi iònic, o sigui, com més gran és el camp elèctric creat per l'ió al seu voltant.

La solvatació és un procés exotèrmic: l'entalpia de solvatació és negativa i de magnitud absoluta suficientment gran per a conferir estabilitat termodinàmica als ions, els quals, com sabem, són estables en l'estat sòlid gràcies a la gran energia reticular que es desprèn quan es forma el reticle iònic, i que en l'estat líquid no ho serien si no fos per l'energia de solvatació, perquè el procés de dissolució implica l'absorció de l'energia reticular. Precisament, la di-

ferència entre aquests dos termes d'entalpia, ambdós relativament grans i de signe contrari, determina l'entalpia de dissolució, que és relativament petita i que pot resultar positiva o negativa, essent precisament el sentit d'aquest signe el que determina la variació de la solubilitat en el sentit decreixent o creixent, respectivament, en augmentar la temperatura, d'acord amb les prediccions de la llei de Van't Hoff. Pel que fa a les variacions d'entropia, hem d'assenyalar que, en el procés de dissolució, l'augment de desordre associat amb l'alliberament dels ions de llurs posicions fixes al reticle cristal·lí és contrarestat, almenys parcialment, per l'ordenació de molècules de solvent associada amb la solvatació dels ions.

El procés de solvatació, que acabem de comentar en relació amb les substàncies iòniques, també entra en joc quan es dissolen substàncies no iòniques que contenen enllaços covalents polars, com els dels grups $-OH$ o $-SH$ esmentats abans: aleshores, són interaccions dipol-dipol les que determinen l'orientació de les molècules d'aigua al voltant de cada extrem del dipol molecular del solut. També en aquests casos la solvatació explica la solubilitat, i és la causa (que ells desconeixien) que explica la màxima que els alquimistes encunyaren: «semblant dissol semblant».

c) Formació d'aquacomplexos

L'àtom d'oxigen de la molècula d'aigua conté dos parells d'electrons no compartits que poden servir per a formar enllaços datius o coordinats amb entitats químiques que posseeixen en el nivell de valència algun orbital buit, com, per exemple, els ions metàl·lics de transició. D'aquesta manera, allò que en altres casos era una unitat làbil, l'ió solvatat, resultat d'una interacció ió-dipol, ara esdevé quelcom molt més estable, un ió complex, amb una unió química veritable entre l'ió central i la molècula d'aigua que actua de lligand. En les solucions aquoses de les sals dels metalls de transició són, en general, els aquacomplexos dels ions metàl·lics les espècies preponderants, i les reaccions de complexació amb lligands altres que l'aigua són en realitat reaccions de bescanvi de lligand (el lligand aigua es bescanvia amb el nou lligand).

La coordinació d'una molècula d'aigua amb un ió metàl·lic, que pot ésser de transició o no ésser-ho, representant la donació parcial al metall d'un dels parells d'electrons no compartits de l'àtom d'oxigen d'aquella, és causa que augmenti l'atracció que aquest

Líquids

àtom d'oxigen exerceix sobre el doblet de l'enllaç covalent O-H. Amb molts cations metàl·lics, posem com a exemples el ferro(III) o l'alumini(III), l'increment de la polaritat que es produeix en aquest enllaç és suficient per a facilitar-ne o provocar-ne la ionització. Aleshores són alliberats ions hidrogen i l'aquacomplex es converteix en hidroxocomplex.

L'aparició damunt l'àtom d'oxigen d'un doblet no compartit addicional permet a aquest àtom de coordinar-se amb un segon ió metàl·lic. Quan això ocorre hom diu que l'ió hidròxid actua com a lligand pont, i en resulta un complex dinuclear. En alguns casos, és la continuació indefinida del procés d'establiment de ponts amb nous ions metàl·lics mitjançant ions hidròxid (o ions òxid) i l'augment conseqüent de la massa molecular dels successius complexos polinuclears allò que condueix a la formació de micel·les col·loïdals i finalment a la precipitació de l'hidròxid o de l'òxid metàl·lic corresponent.

d) L'aigua, solvent acceptor de ponts d'hidrogen

Un dels parells d'electrons no compartits de l'àtom d'oxigen pot actuar com a receptor en la formació d'un enllaç d'hidrogen o pont d'hidrogen amb una molècula del solut, quan aquesta conté àtoms d'hidrogen units a àtoms fortament electronegatius (fluor, oxigen, nitrogen, per exemple) que acaparen gran part de la densitat electrònica d'aquell hidrogen i deixen el seu nucli suficientment desguarnit per a permetre-li interactuar amb centres fortament negatius d'altres molècules, en el cas present, de les molècules de l'aigua solvent. En aquest sentit, podem dir que l'aigua és un solvent acceptor de ponts d'hidrogen.

e) L'aigua, solvent donador de ponts d'hidrogen

Però, segons acabem de definir, els àtoms d'hidrogen de la molècula d'aigua són uns d'aquests àtoms que hem dit que tenen el nucli parcialment desguarnit, perquè gran part de la densitat electrònica l'ha atreta l'altre àtom de l'enllaç, l'oxigen, vers el seu entorn i, per tant, són àtoms susceptibles de participar en ponts d'hidrogen amb centres d'alta densitat de càrrega negativa que puguin existir en les molècules de solut. Així, direm que l'aigua també és un solvent donador de ponts d'hidrogen.

Aquest doble caràcter (que és en certa manera anàleg al caràcter amfipròtic de l'aigua en el seu comportament àcido-bàsic) contribueix a reforçar la seva condició de solvent polifacètic.

f) L'aigua, un solvent estructurat

Hem de comentar encara una característica important de l'aigua en estat líquid: la d'ésser un líquid estructurat. Com ja hem comentat, la molècula d'aigua conté dos enllaços O—H, l'àtom d'hidrogen dels quals pot participar en ponts d'hidrogen establerts amb altres molècules d'aigua veïnes, i dos parells electrònics no compartits damunt de l'àtom d'oxigen, que poden actuar com a receptors de ponts d'hidrogen formats amb altres molècules d'aigua. La formació d'aquests dos darrers ponts fa que l'àtom d'oxigen resulti unit a quatre àtoms d'hidrogen. Els quatre enllaços O—H existents (dos covalents normals i dos ponts d'hidrogen) s'orienten en les direccions dels quatre vèrtexs d'un tetraèdre al centre del qual hi ha l'àtom d'oxigen. A llur torn, els àtoms d'hidrogen dels vèrtexs estan units als oxígens d'altres molècules d'aigua, amb la qual cosa es pot arribar a formar una estructura indefinida. En aquesta estructura, la rigidesa dels ponts O—H—O determina l'existència d'uns espais buits o cavitats.

Tot això és la descripció de l'aigua sòlida: el gel té, precisament, aquesta estructura indefinida, i si és menys dens que l'aigua líquida és per les cavitats que aquesta estructura conté. A l'aigua líquida existeix una mobilitat molecular deguda a l'agitació tèrmica, amb una energia cinètica que és proporcional a la temperatura absoluta, mobilitat que produeix la ruptura de molts dels enllaços de pont d'hidrogen, i l'estructura del gel queda destruïda, però només parcialment. La mateixa agitació tèrmica porta molècules d'aigua a un contacte suficientment apropat per a la formació de ponts d'hidrogen entre elles, els quals, més tard, l'agitació tèrmica mateixa trenca. Així, hom ha de distingir dins l'aigua líquida zones estructurades, amb l'estructura tetraèdrica, cadascuna d'elles d'existència transitòria, però, com a mitjana, globalment persistents. Com que la solvatació dels ions del solut és causa que les molècules del solvent s'orientin al voltant dels ions, si més no a causa de les atraccions ió-dipol, la solvatació produeix la ruptura d'algunes d'aquestes zones estructurades. Tindrem dues menes d'aigua solvent: la que constitueix les esferes de solvatació, amb una ordenació centrosimètrica al voltant de l'ió, i la que constitueix el

Líquids

cos general del solvent, desordenada i dotada de moviment molecular caòtic, però, com hem dit, que conté una estructuració parcial tetraèdrica amb embrions de cavitats entre els tetràedres. Moltes de les propietats d'aquestes dues menes d'aigua són, òbviament, diferents: així, podrem parlar dels valors que tenen les propietats a les zones «microscòpiques», referint-nos a l'interior de les esferes de solvatació, que distingirem dels valors «macroscòpics», que són els generals del solvent pur.

L'existència d'això que hem anomenat «embrions» de cavitats contribueix a facilitar la dissolució de substàncies en aigua. En efecte, el primer pas d'un procés de dissolució que volguéssim estudiar descomponent-lo en etapes successives senzilles seria el de formació a l'interior del solvent de cavitats on poguessin hostatjar-se les molècules o ions del solut que s'ha de dissoldre. La formació d'una cavitat així implica l'allunyament una de l'altra de molècules de solvent que altrament estaven més juntes: aquest és un procés que requereix fer un treball, és un procés endotèrmic que constitueix un obstacle termodinàmic a la dissolució. En el cas de l'aigua, però, una certa fracció de les cavitats necessàries per a la dissolució preexisteix ja, amb la qual cosa aquest terme d'oposició resulta notablement disminuït.

g) *Paràmetres solvatocròmics*

R. W. Taft, M. J. Kamlet i col·laboradors estudiaren quantitativament l'efecte que tots aquests termes que acabem de descriure exerceixen sobre moltes de les propietats de les solucions i arribaren a poder expressar aquest efecte mitjançant un polinomi que dóna el valor de la propietat com la suma de termes que depenen, respectivament, de la polaritat-polaritzabilitat de les molècules del solvent, de la capacitat d'aquestes d'actuar com a donadores d'àtoms d'hidrogen per a la formació de ponts, de llur capacitat d'actuar com a acceptores en la formació de ponts, de l'energia necessària per a establir cavitats, i d'altres. Els paràmetres corresponents de l'expressió de Taft-Kamlet reben el nom de *paràmetres solvatocròmics* i són característics de cada solvent. Per a l'aigua, tant el paràmetre de polaritat com el de donació d'àtoms d'hidrogen són dels més grans entre tots els solvents; el valor del paràmetre que mesura la capacitat d'acceptació d'àtoms d'hidrogen és comparable al d'altres solvents, com alguns alcohols, i inferior al d'altres, com alguns èters i algunes amines.

1.2. SOLUBILITAT

Hom defineix *solubilitat* d'un solut en un solvent la quantitat d'aquell que, dissolta en una quantitat d'aquest prefixada convencionalment, dóna una *solució saturada*. Una solució saturada és aquella que està en equilibri amb un excés de solut sense dissoldre.

a) Variació de la solubilitat amb la temperatura

La solubilitat d'un solut en un solvent donat no és una constant, sinó que varia en funció de diversos factors; per exemple, varia segons la temperatura. Si el procés de dissolució fos simplement un procés de dispersió en el líquid de les molècules constituents del sòlid que es dissol, sense cap mena d'interacció entre les molècules, seria un procés cinètic afavorit sempre per un augment de temperatura. Però resulta que només són alguns els soluts la solubilitat dels quals augmenta amb la temperatura, mentre que la d'altres disminueix, a causa de l'existència d'interaccions solut-solut i solut-solvent. En efecte, com ja hem dit, el procés de dissolució implica l'absorció pel sistema de l'energia reticular que s'havia després en formar-se el reticle cristal·lí, i l'alliberament de l'energia de solvatació; dependrà del signe del balanç entre les dues quantitats de calor posades en joc que una elevació de temperatura desplaci l'equilibri en el sentit d'augmentar o en el de disminuir la solubilitat, d'acord amb l'equació de Van't Hoff que relaciona, per mitjà de l'entalpia de reacció, els valors de les constants d'equilibri i de la temperatura. En el cas de la dissolució dels composts iònics en aigua, ambdós termes energètics solen ésser relativament grans, però de magnituds molt diverses: si és així, es produeixen fortes variacions (en un sentit o en l'altre) de la solubilitat amb la temperatura; en el cas contrari, quan els dos termes són de magnitud comparable, com és el cas del clorur de sodi en aigua, la solubilitat pot arribar a ésser gairebé constant i independent de la temperatura.

b) Efecte salí primari

Quan parlem de la solubilitat d'un solut en un solvent donat pressuposem que es tracta d'un solvent pur (que pot ésser un sol solvent o una mescla de solvents), que no conté dissolts altres constituents que el solut que ens interessa. Si el sistema conté algun

Líquids

d'aquests altres constituents, poden ocórrer fenòmens diversos que afectin la solubilitat en estudi. Cenyint-nos a les solucions aquoses, haurem d'esmentar primer l'efecte salí produït per la presència d'una sal inerta dissolta, la qual modifica la solubilitat d'altres soluts presents (per ésser més exactes, aquest és l'efecte salí *primari*, que és el que afecta l'estat d'equilibri del procés de dissolució, que hom distingeix fàcilment de l'efecte salí *secundari*, d'importància en cinètica química, el qual produeix variacions en la capacitat catalítica d'algun dels constituents del solut en estudi). En virtut de l'efecte salí primari, la solubilitat dels altres soluts presents en la solució disminueix; hom ho explica admetent que en la formació d'una esfera de solvatació al voltant de cadascun dels ions de la sal fa minvar la quantitat d'aigua lliure disponible per a dissoldre altres soluts. En rigor, aquest efecte depèn directament, no de la concentració de la sal inerta dissolta, sinó de la *força iònica* de la solució. Definirem més endavant el concepte de *força iònica*, i comentarem la seva importància en aquest i en altres casos quan tractarem de la teoria de Debye i Hückel.

c) Efecte dels àcids o de les bases, dels oxidants i dels reductors, dels reactius complexants

Però molt més importants d'una manera general són les modificacions de la solubilitat de moltes sals provocades per la presència en la solució d'àcids o de bases, d'oxidants o de reductors, o de components capaços de complexar els ions constituents de la sal. Avui hom explica fàcilment, a partir de l'estructura iònica de les sals i, si cal, del ben conegut equilibri de protòlisi de l'aigua, la variació de la solubilitat d'una sal d'un àcid feble causada per l'addició d'un àcid més fort. Si expressem el procés de dissolució per l'equació d'una reacció reversible segons la qual la sal sòlida està en equilibri amb els seus ions en solució, la constant d'equilibri de la qual rep el nom de *constant del producte de solubilitat*, comprendrem que tota acció que sigui causa de disminució de la concentració d'una de les espècies iòniques desplaçarà l'equilibri en el sentit de restaurar aquesta concentració i provocarà la dissolució de noves quantitats de sal. Així, el carbonat de calci, que vulgarment diem que és insoluble, dóna ions calci i ions carbonat a la solució; aquests darrers són bases prou fortes per a captar els ions hidrogen que pugui fornir qualsevol àcid prou fort addicionat (o

el mateix àcid carbònic present a l'aigua de pluja que sempre conté dissolt diòxid de carboni de l'atmosfera), amb la qual cosa es transformen en ions hidrogenocarbonat en primera instància, i eventualment en àcid carbònic molecular (o diòxid de carboni) si l'àcid addicionat és més fort. Amb això, entra en solució una quantitat ulterior de carbonat de calci.

Escrit el procés de dissolució per l'equació d'una reacció d'equilibri heterogeni entre la sal sòlida i els seus ions en solució, entendrem de manera immediata també les variacions de solubilitat causades per les reaccions redox que puguin experimentar alguns d'aquests ions, o per llur intervenció en reaccions de formació de complexos amb algun lligand addicionat. Aquestes darreres han assolit tanta importància pràctica, tenen un paper tan crucial en medis aquàtics naturals (pol·luïts o no) i en els sistemes biològics, que mereixen un tractament a part.

Wilhelm Ostwald (1898) fou qui aconseguí formular una primera interpretació d'alguns d'aquests tipus de reaccions iòniques en solució, particularment les reaccions d'àcid-base —que portà fins al grau de permetre-li el càlcul de les corbes representatives de les volumetries de neutralització i la deducció de la teoria del viratge dels indicadors (de neutralització). Ostwald va saber extreure tot el partit que per als químics analítics tenia la teoria de la dissociació iònica d'Arrhenius, formulada ben poc abans.

1.3. PROPIETATS COL·LIGATIVES

Abans d'entrar en la descripció de la teoria d'Arrhenius, però, hem de comentar breument algunes facetes del comportament de les solucions, pel que fa a la dependència de llurs propietats, que difereixen de les del solvent pur, segons la natura del solvent mateix i de la del solut, i també en funció de la concentració d'aquest darrer. Moltes propietats (densitat, índex de refracció, viscositat, tensió superficial, per exemple) depenen de la natura del solut, mentre que altres no en depenen: són les anomenades *propietats col·ligatives*, que són funció només de la concentració de solut. Entre aquestes hi ha el punt d'ebullició, la temperatura de congelació, la pressió de vapor i la pressió osmòtica. Hom observà i quantificà ja en el segle passat les modificacions que la presència d'un solut produeix en aquestes propietats: l'*augment ebulloscòpic*, el *descens*

Líquids

crioscòpic, el descens de la pressió de vapor, l'augment de la pressió osmòtica. La magnitud d'aquestes modificacions depèn només de la concentració del solut; si hom utilitza, per a expressar aquesta concentració, la unitat química de quantitat de matèria, el mol, hom troba que tots els soluts no electròlits (per exemple, la majoria dels soluts orgànics) a igualtat de concentració donen variacions iguals d'aquelles propietats. Així, l'augment ebulloscòpic per mol de solut (dissolt en un pes convencional de solvent, per exemple en 1.000 grams) o el descens crioscòpic per mol de solut (també dissolt en el mateix pes estàndard de solvent) esdevenen constants generals característiques de cada solvent, vàlides per a descriure les solucions de qualsevol no-electròlit. Així, la constant ebulloscòpica molar de l'aigua és $0,512\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ i la seva constant crioscòpica molar és $1,86\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$. La disminució de la pressió de vapor d'una solució no electrolítica és donada per la llei de Raoult (de 1887), que estableix que la raó entre aquesta disminució i la pressió de vapor del solvent pur és igual a la fracció molar del solut. La pressió osmòtica, segons Van't Hoff enuncià en 1885, es pot calcular per una llei de la mateixa forma que la dels gasos perfectes, substituint-hi el nombre n de mols de solut i el volum V on són dissolts ($n/V =$ concentració). Cal tenir present que totes aquestes són lleis ideals, que satisfan només les solucions prou diluïdes. Tractant-se de solucions aquoses, direm que aquestes lleis les compleixen tant les solucions de glucosa o sacarosa com les d'urea o de qualsevol altre compost orgànic molecular, però no les solucions capaces de conduir el corrent elèctric, les solucions d'electròlits, àcids, bases o sals, on es produeixen variacions anòmales. Aquestes variacions són invariablement superiors a allò que correspondria a llur concentració molar, com si la solució contingués més mols de solut que els que hom hi ha dissolt. Aquesta idea de l'excés aparent de mols se li ocorregué a Van't Hoff, qui intentà expressar-la quantitativament amb l'anomenat *factor i de Van't Hoff*, que es defineix com a igual a la raó entre l'increment observat de la propietat col·ligativa en la solució problema i l'increment teòric que li correspondria segons el nombre de mols dissolts, calculat aquest nombre dividint pel pes molecular del solut la massa total de solut dissolta. En tots els casos d'electròlits, el factor i sempre és més gran que la unitat, augmenta quan la concentració de la solució disminueix, i tendeix, quan aquesta concentració s'apropa a zero, a valors sencers, 2, 3, 4..., segons el tipus de sal dissolta (ara diríem «segons el nombre

d'ions presents en la fórmula "molecular" de la sal»). D'acord amb la seva definició, el factor i és evidentment igual a la raó entre el «nombre aparent de mols» responsable del valor anòmal de la propietat col·ligativa i el «nombre teòric de mols» que hom ha dissolt.

1.4. LA CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA DE LES SOLUCIONS

El fenomen de la conductivitat elèctrica de les solucions d'àcids, de bases o de sals era igualment intrigant. La conductivitat d'aquestes solucions depèn, òbviament, de la concentració. Així, si hom pren un volum constant de solució (per exemple, el volum contingut entre dos elèctrodes d'una superfície d'1 cm² separats 1 cm), pot comprovar que quan la concentració disminueix també ho fa la conductivitat (que, en el cas del volum d'1 cm³ indicat, rep el nom de *conductivitat específica*), però ho fa en un grau variable segons el solut que consideri. Hom pot prendre, però, com a mesura de referència per a cada solut la conductivitat d'aquella solució que conté sempre precisament un molt de solut (s'haurà de prendre, doncs, un volum de solució tant més gran com més petita sigui la concentració), que és la *conductivitat molar*, o bé prendre la conductivitat del volum de solució que conté un equivalent de solut, que és la *conductivitat equivalent*. Recordem que ambdós conceptes, *molar* i *equivalent*, coincideixen en el cas dels electròlits amb constituents només univalents, com el clorur de sodi, però que són diferents en casos d'electròlits de constituents amb altres nombres de càrrega. Doncs bé, hom observà que la conductivitat equivalent d'una solució de qualsevol electròlit augmenta quan hom la dilueix, és a dir, a mesura que hom va fent la seva concentració més petita, i tendeix a un valor màxim anomenat *conductivitat equivalent límit* o bé *conductivitat equivalent a dilució infinita*, quan la concentració tendeix a zero. La raó entre la conductivitat equivalent a una certa concentració finita (la de la solució real que hom estudia) i la concentració equivalent límit, raó anomenada α (alfa), sempre és menor que la unitat. Aquesta raó α es pot relacionar fàcilment amb el factor i de Van't Hoff. Sigui quin sigui l'electròlit present, quan la concentració de la solució disminueix, el valor de α augmenta i tendeix a la unitat quan la concentració s'apropa a zero.

1.5. LA TEORIA D'ARRHENIUS

Svante Arrhenius publicà entre 1883 i 1887 una sèrie de treballs on desenvolupà amb detall la seva teoria de la dissociació iònica dels electròlits en solució aquosa. Aquesta teoria tingué inicialment molt poca repercussió dins de la comunitat científica (Ostwald i Van't Hoff en foren excepcions i l'acceptaren de seguida), ja que la persona que la proposava era massa jove (havia nascut el 1859) per a ésser tan atrevit: alguns dels conceptes que introduïa constituïen novetats radicals que costaven d'admetre, com el concepte mateix dels ions, partícules carregades elèctricament que hom havia d'acceptar que eren entitats estables en solució i que eren unes partícules amb càrrega elèctrica que havien sorgit de sals que eren elèctricament neutres.

Segons Arrhenius, hom pot explicar a la vegada els valors anòmals de les propietats col·ligatives, la conductivitat elèctrica i la variació d'aquesta amb la concentració si hom admet que en les solucions dels electròlits les molècules de solut es dissocien en ions positius i ions negatius, i que s'estableix un equilibri entre aquella forma molecular i els ions. Assignà els noms de *cations* i *anions* (que Faraday havia encunyat per designar els agents no identificats físicament que transporten el corrent elèctric a través de les solucions) als ions positius i negatius, respectivament. Si considerem un electròlit uni-univalent, com el clorur de sodi o l'àcid acètic, l'equilibri que s'estableix en solució es pot representar per: $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$. Són els ions els forçats a desplaçar-se quan la solució és sotmesa a un gradient de potencial entre dos elèctrodes; la conductivitat elèctrica per mol de solut dissolt dependrà, òbviament, del nombre d'ions presents en la solució problema, a part d'ésser funció també de diverses característiques físiques dels ions i del solvent.¹ El nombre d'ions presents a l'estat d'equilibri, per mol de solut, depèn al seu torn de la concentració: així, quan hom dilueix la solució fa desplaçar l'equilibri de dissociació cap a la dreta, augmenta el nombre d'ions presents per mol, i augmenta, en conseqüència, la conductivitat molal. Quan la solució s'acosta a l'estat de dilució infinita, les molècules de solut tendeixen a estar to-

1. A una concentració donada, la quantitat d'electricitat transportada per unitat de temps per un ió quan és sotmès a un gradient de potencial unitat, rep el nom de *mobilitat iònica*; aquesta depèn de les dimensions i de la càrrega de l'ió, de la viscositat i la constant dielèctrica del dissolvent, i de la temperatura.

talment dissociades en ions, i la conductivitat tendeix al seu màxim, que és la conductivitat molal límit. La raó entre la conductivitat molal (o equivalent) de la solució problema a una concentració donada i la conductivitat molal límit (o equivalent límit) serà, doncs, igual a la raó dels nombres d'ions presents en les dues solucions implicades. Atès que en la solució corresponent al denominador d'aquesta raó la sal està totalment dissociada, aquest quocient representa la fracció de mol dissociada a la concentració concreta de la solució corresponent al numerador, i rep el nom de *grau de dissociació*. A la solució, per mol d'electròlit dissolt, hi haurà presents només $1 - \alpha$ mols d'electròlit sense dissociar, α mols d'ió A^- i α mols d'ió B^+ ; en total, doncs, $1 + \alpha$ mols, que són els responsables dels valors anòmals de les propietats col·ligatives d'aquesta solució. El valor numèric de $(1 + \alpha)$ resulta igual, precisament, al del factor i de Van't Hoff. Si l'electròlit tingués la fórmula general $B_m A_n$, els nombres serien, per mol posat, $1 - \alpha$ mols sense dissociar, $m\alpha$ mols de catió B^{n+} i $n\alpha$ mols d'anió A^{m+} , i en total $1 + (m + n - 1)\alpha$.

Ostwald, a partir del coneixement del valor del grau de dissociació deduí la constant d'equilibri de la reacció de dissociació iònica. Per a un electròlit 1:1, la constant d'equilibri és:

$$K_c = [B^+][A^-] / [BA] = (c\alpha)^2 / c(1 - \alpha) = c\alpha^2 / (1 - \alpha).$$

Aquesta expressió és coneguda amb el nom de *lleï de la dilució d'Ostwald*. Hom pot obtenir el valor de α que intervé en aquesta expressió a partir de les dades experimentals de la conductivitat equivalent ($\alpha = \Lambda / \Lambda_0$) o bé del valor del factor i de Van't Hoff resultant de la mesura de les propietats col·ligatives. Hi ha un grup nombrós d'electròlits —els que avui coneixem per *electròlits febles*— per als quals hom obté amb aquesta expressió valors de K que són realment constants, o molt aproximadament constants, sigui quina sigui la concentració a la qual hom aplica l'expressió, dins d'un marge relativament ampli de concentracions, mentre les solucions siguin relativament diluïdes. Hom pot admetre, doncs, que el comportament de les solucions d'aquests electròlits pot ésser explicat satisfactòriament acceptant la coexistència de molècules sense dissociar i d'ions, relacionats uns i altres per un equilibri de dissociació iònica com l'indicat més amunt. Les solucions de concentracions entre, per exemple, 0,1 i 0,5 molar d'aquests electròlits tenen valors de la conductivitat elèctrica equivalent molt més bai-

Líquids

xos que les corresponents solucions a dilució infinita: resulta així que el grau de dissociació dels soluts que contenen és petit, i que llur constant de dissociació també és petita. Però hi ha un altre grup nombrós d'electròlits, els electròlits forts, que donen solucions que no compleixen la llei de la dilució d'Ostwald. Si hom aplica aquesta llei a les solucions d'un electròlit fort de diferents concentracions, els valors de K obtinguts en cada cas són molt diferents els uns dels altres. Solucions d'un electròlit fort a concentracions de l'ordre de magnitud esmentat abans presenten conductivitats equivalents que no són gaire diferents de la conductivitat equivalent límit corresponent; conseqüentment, els valors de α hi són força alts, força pròxims a la unitat.

Després de les resistències inicials amb què topà la teoria de la dissociació iònica d'Arrhenius, d'arrels més aviat psicològiques (atavismes i adhesions a rutines i prejudicis), la variabilitat dels valors de la suposada constant de dissociació del grup d'electròlits esmentat (que incloïa la majoria de les sals) fou la principal objecció que hom posà a aquesta teoria. Una altra, no pas d'importància menor, deriva del fet que només siguin les solucions prou diluïdes dels electròlits febles les que compleixen la llei de la dilució, ja que amb les més concentrades s'obtenen desviacions que augmenten amb la concentració.

1.6. EL CONCEPTE D'ACTIVITAT

És un fet força general, i no solament propi del camp de les propietats de les solucions que ara estudiem, que les lleis ideals deduïdes a partir de principis senzills siguin vàlides només, un cop fixada una temperatura, a concentracions molt petites, o a pressions molt baixes si es tracta de gasos, i que en augmentar progressivament la concentració o la pressió augmentin correlativament les desviacions que els sistemes reals presenten respecte a les lleis ideals. Aquest problema fou tractat d'una manera general pels especialistes en termodinàmica, i G. N. Lewis, el 1901, introduí el concepte d'*activitat* (hom aplicà el de *fugacitat* quan es tracta de gasos) per a ésser utilitzat en lloc del de *concentració* en el tractament de les solucions reals, com a artifici senzill que permet aplicar a aquestes les lleis ideals. Definirem l'activitat d'un solut en una solució dient que és el nombre (de dimensions homogènies a les

d'una concentració) que cal emprar en lloc del valor de la concentració veritable per tal que la llei ideal pugui ésser aplicada a aquella solució. L'única condició òbvia que ha de complir l'activitat d'un solut és la de tendir a la concentració quan aquesta tendeix a zero. Definirem un *coeficient d'activitat* com el nombre (sense dimensions) que és el quocient entre l'activitat i la concentració; quan aquesta darrera tendeix a zero, el coeficient d'activitat tendeix a la unitat.

Emprant les activitats en lloc de les concentracions en la llei de la dilució d'Ostwald quan aquesta és aplicada a les solucions d'electròlits febles, hom obté uns valors de la constant de dissociació (que representarem ara per K_d) que són més aproximadament constants i ho són en un interval de concentracions més extens que quan s'hi utilitzaven directament les concentracions. Però l'aplicació de la llei d'Ostwald continua tenint limitacions, la més important la derivada de l'existència d'un grup d'electròlits (la majoria de les sals, els àcids forts i les bases fortes) que no la compleixen en absolut.

Amb aquest concepte d'activitat era introduït un artifici eficaç per a la reproducció numèrica del comportament dels soluts en camps molt diversos: no solament en allò que es refereix a propietats col·ligatives i a l'electroquímica, sinó també en qüestions d'equilibri químic (que foren aquelles per a les quals fou introduït el concepte: recordem que Guldberg i Waage, quan enunciaren la seva llei el 1866, la formularen en funció de les «masses actives» dels reactants i no en funció de llurs concentracions) i en qüestions de cinètica de reacció. Quedava, de moment, per resoldre el problema de com avaluar l'activitat o el coeficient d'activitat en el cas de cada solut i en cada conjunt de circumstàncies. La ruptura d'aquest front fou l'obra de Debye i de Hückel.

1.7. L'ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DE LES SALS

Abans de parlar d'aquesta obra hem de recordar algunes fites rellevants entre els canvis que es produïren dins de les ciències físico-químiques durant el darrer tombant de segle, en els anys que transcorregueren entre l'aparició de les publicacions d'Arrhenius i la de les de Debye i Hückel. Fou identificat i mesurat l'electró (per J. J. Thomson, el 1898), fou descobert el protó (1911) i ho foren

Líquids

els isòtops dels elements (els primers, els del neó, el 1913), foren desenvolupades teories nuclears de l'àtom pel mateix Thomson (1904), per E. Rutherford (1911) i, finalment, per N. Bohr (1913), qui establí els postulats de les òrbites estacionàries o nivells d'energia constant de l'electró en l'àtom d'hidrogen, una extensió dels quals (amb l'addició del principi d'exclusió de Pauli) permeté interpretar la constitució electrònica dels àtoms més pesants i donar una base teòrica a la taula periòdica dels elements, de Mendeleiev. Fou establerta una primera teoria electrostàtica de l'enllaç químic com a resultat de transferències d'electrons entre àtoms; fou postulada l'estabilitat relativa de determinades configuracions orbitals, en particular de la de vuit electrons; fou admesa la possibilitat de compartició d'electrons entre els àtoms com a base de l'enllaç covalent. Fou descoberta, estudiada i interpretada la radioactivitat (per H. A. Becquerel i P. i M. Curie); foren descoberts els raigs X (per W. K. Roentgen, el 1895), els quals foren aplicats a l'estudi dels cristalls, primer per M. von Laue, a Viena (1911), i després per W. H. i W. L. Bragg, pare i fill, a Londres (1913).

Els experiments de Laue i dels Bragg posaren clarament de manifest que les sals sòlides cristal·litzades posseeixen una estructura reticular on són els ions constitutius de la sal qui ocupa els vèrtexs de la xarxa.

1.8. LA TEORIA DE DEBYE I HÜCKEL

Demostrada l'existència individual i separada dels ions de les sals ja en l'estat sòlid, segons acabem de veure, cal admetre que la dissociació d'aquestes sals en llurs solucions aquoses ha d'ésser total o completa, atès que el valor de la constant dielèctrica o permitivitat relativa de l'aigua, que és molt més gran que el corresponent a l'aire o al buit, fa que les atraccions i repulsions interióniques siguin molt més febles dins del dissolvent que fora, i que desaparegui així l'estabilitat de l'edifici cristal·lí. Si altres factors no entressin en joc, tindriem que les sals, els electròlits que anomenem «forts» en general, donarien per mol el nombre total d'ions que contenen, i això a qualsevol concentració, amb la qual cosa tant les variacions de les propietats col·ligatives com la conductivitat equivalent serien independents de la concentració. Però ja hem vist que això no ocorre d'aquesta manera: anàlogament als

electròlits febles, els valors d'aquelles propietats varien, en efecte, amb la concentració i només tendeixen als corresponents a la dissociació iònica total quan la concentració esdevé molt petita, o, millor, tendeix a zero.

P. Debye i E. Hückel partiren d'aquestes consideracions sobre la dissociació iònica total de les sals i explicaren (1923) les variacions amb la concentració que hem esmentat admetent l'existència d'unes forces interiòniques també en solució i fent ús del concepte de l'activitat iònica. Aconseguiren explicar quantitativament les variacions indicades de les propietats col·ligatives dels electròlits forts, interpretar correctament la conductivitat elèctrica de les solucions d'aquests electròlits i donar una expressió per al càlcul dels coeficients d'activitat de llurs ions i també del de la sal, definit com a *coeficient d'activitat iònica mitjana*.

En una solució aquosa d'un electròlit uni-univalent, com el clorur de sodi, a la concentració de c mols per litre, hi ha sempre, per litre, un total de $2c$ mols d'ions (anions més cations); doncs bé, les forces interiòniques d'atracció i de repulsió han de donar una resultant que actuï de fre dels ions en llurs moviments (sigui el moviment catòic d'allò que anomenem *agitació tèrmica*, sigui el moviment orientat vers un elèctrode quan hom ha sotmès la solució a un gradient de potencial), que actuï de fre de tal manera que disminueixi l'impacte dels efectes dels ions sobre les propietats que discutim, efectes que resultaran equivalents als d'una solució del mateix electròlit que contingués per litre un nombre d'ions inferior a $2c$. Veiem ara de quina manera expliquen els autors esmentats aquest efecte de frenatge.

Si considerem un ió determinat en la solució d'un electròlit fort, posem per cas un catió de càrrega z^+ , hem d'admetre que està immers en un medi que posseeix una càrrega igual i de signe contrari, z^- , essent neutra com és la solució globalment. Aquesta càrrega z^- de la resta de solució, que anomenarem *atmosfera iònica*, està distribuïda amb simetria esfèrica al voltant de l'ió central considerat. A conseqüència de les atraccions electrostàtiques entre ions positius i negatius, hi ha de mitjana més ions de càrrega de signe diferent que ions de càrrega del mateix signe en el veïnatge de qualsevol ió, tants més com més immediat és el veïnatge. A conseqüència d'això, la densitat de càrrega negativa és més gran en la proximitat de l'ió central (que hem pres positiu) i va disminuint radialment en allunyar-nos-en. Els efectes sobre l'ió central de la

distribució de càrrega negativa descrita resulten equivalents als que exerciria la mateixa càrrega distribuïda damunt d'una superfície esfèrica d'un radi determinat, que Debye i Hückel calculen, i que depèn de la concentració, i és tant més petit com més concentrada és la solució. L'atmosfera iònica, representada per aquesta superfície esfèrica carregada, està més i més comprimida al voltant de l'ió central a mesura que augmenta la concentració.

Quan hom aplica una diferència de potencial a dos elèctrodes submergits en la solució en estudi, l'ió central, que hem suposat positiu, comença a desplaçar-se acceleradament vers el càtode fins a assolir una velocitat uniforme quan la força motriu s'equilibra amb les forces de fregament, d'acord amb la llei de Stokes. Però, simultàniament, l'atmosfera iònica comença a desplaçar-se vers l'ànode, i des del moment que el centre de càrregues negatives deixa de coincidir amb el de l'ió central, sinó que queda desplaçat al seu darrera (en el sentit del moviment de l'ió), apareix una força electrostàtica d'atracció entre l'ió i el centre de les càrregues negatives (tant més gran com més curt és el radi de l'atmosfera iònica) que provoca una disminució de la mobilitat iònica d'aquell. Aquest efecte és anomenat *efecte electroforètic*, i fou calculat per Debye i Hückel. Un altre efecte, anomenat *de relaxació* de l'atmosfera iònica deriva del fet que quan sota la influència d'un camp elèctric es mou l'ió central, el qual ha d'estar voltat d'una atmosfera de simetria esfèrica, ha de crear constantment atmosfera a la part frontal de l'esfera, a mesura que l'ió avança, i ha de destruir o dispersar l'atmosfera de la part posterior. Això equival a transportar càrrega negativa des de la part posterior a la part frontal de l'esfera, és a dir, en sentit contrari al de les forces del camp elèctric, i implica, doncs, la realització d'un treball elèctric a expenses de l'energia cinètica pròpia de l'ió.

Les forces que s'oposen a la del camp elèctric, que quan s'igualen a aquest determinen la velocitat uniforme de desplaçament de l'ió, són, doncs, tres: la de fregament de Stokes i les derivades dels efectes electroforètic i de relaxació, mentre que a dilució infinita només intervé la força de fregament de Stokes. D'aquestes consideracions Debye i Huckel dedüiren una expressió que dona, efectivament, la conductivitat elèctrica real a cada concentració de l'electròlit fort. Aquesta equació, perfeccionada posteriorment per L. Onsager (1927), té la forma següent:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{c},$$

on Λ és la conductivitat equivalent, Λ_0 el seu valor a dilució infinita, c és la concentració i A i B són dues constants que depenen de la temperatura i de la constant dielèctrica i la viscositat del solvent.

L'equació es pot aplicar també als electròlits febles substituint-hi la concentració c pel producte αc , és a dir, fent-hi intervenir la concentració d'ions lliures realment presents. Aquí es pot remarcar la diferència existent entre els dos termes: *ionització* (que significa 'formació d'ions') i *dissociació* (que es refereix a la separació dels ions entre ells), termes que cal no confondre en el llenguatge usual. En els electròlits febles haurem de dir que la ionització és parcial, però la dissociació iònica hi és sempre completa.

Amb el plantejament establert per Debye i Hückel de l'atmosfera iònica de càrrega de signe oposat al de l'ió central, envoltant aquest ió central, aquests autors aconseguiren calcular el coeficient d'activitat iònica. El principi bàsic del càlcul consisteix a considerar que la dilució d'una solució d'un electròlit fort exigeix un treball que s'ha de fer per a vèncer l'atracció electrostàtica entre l'ió central i la seva atmosfera iònica (en diluir la solució el radi de l'atmosfera creix), a més del treball que correspon normalment a l'energia lliure de dilució d'una solució ideal (exempta de forces interiòniques), que és determinat exclusivament per la disminució de la concentració iònica. La diferència entre la variació real i la variació ideal d'energia lliure resulta una mesura del coeficient d'activitat de l'ió particular en la solució donada. La llei límit de Debye i Hückel, que dona el logaritme d'aquest coeficient d'activitat, $\log f_i$, en solucions força diluïdes, té la forma

$$\log f_i = -A z_i^2 \sqrt{I},$$

on la constant A és característica del solvent i de la temperatura, z_i és el nombre de càrrega de l'ió i I és la força iònica de la solució, igual a $(1/2) (\sum c_i z_i^2)$, la qual és una mesura de la intensitat del camp elèctric degut als ions de la solució.

Recordem que, per definició, el producte del coeficient d'activitat d'un ió per la seva concentració ens dona l'activitat iònica, i que aquesta, també per definició, és el nombre que cal posar en lloc de la concentració en les expressions de les lleis ideals per tal d'aconseguir que efectivament descriguin la realitat. Entre això que anomenem «lleis ideals» incloem l'expressió de la constant d'equilibri i les expressions que en deriven: constant de dissociació àcida, producte iònic de l'aigua, producte de solubilitat, constant d'es-

Líquids

tabilitat o de formació dels complexos, etc., i també l'equació de Nernst, que dóna el potencial redox d'un sistema en funció de les concentracions (no! de les activitats) iòniques implicades.

No té sentit, en realitat, parlar de l'activitat d'una sal ni del coeficient d'activitat d'una sal, ni dels d'un àcid fort ni d'una base forta, perquè aquests composts no són dintre de la solució cap entitat física amb existència real, sinó que són un conjunt d'espècies iòniques independents que hi coexisteixen. Ara bé, si per algun motiu interessa en algun moment expressar alguna propietat d'una solució en funció de l'activitat d'aquest conjunt, hom ha de prendre com a coeficient d'activitat de la sal (o de l'àcid, o de la base) la mitjana geomètrica dels coeficients d'activitat iònica dels ions implicats.

L'expressió anterior del logaritme del coeficient d'activitat iònica rep el nom de *llei límit de Debye-Hückel*, perquè és vàlida només en condicions límit, és a dir, a concentracions iòniques molt petites (encara que no es poden posar límits precisos, podem dir que per dessota de concentracions centimolars o mil·limolars) en medis de força iònica relativament baixa. Hom ha deduït extensions de la llei límit vàlides a concentracions més grans. Una expressió molt emprada és

$$\log f_i = -A z_i^2 \sqrt{I} / (1 + B a_i \sqrt{I}),$$

on B és una constant característica del solvent i a_i és el radi de l'ió en solució (no el radi iònic cristal·logràfic, que es troba fàcilment a les taules; sinó el radi de l'ió solvatat, que és quelcom que resulta difícil de definir i d'avaluar). Amb aquesta expressió, el camp d'aplicació de la teoria s'estén a concentracions lleugerament superiors. Ulteriors extensions comporten afegir sumands que són funció de potències creixents de la força iònica, amb coeficients numèrics empírics (l'equació de Shedlovski i la de Davies inclouen un sol terme addicional, de la forma CI , on C és un d'aquests coeficients empírics), les quals, si bé permeten obtenir resultats més vàlids a concentracions més grans, compliquen notablement el càlcul perquè exigeixen l'avaluació prèvia d'aquests paràmetres empírics.

És aplicable a forces iòniques altes (de 0,5 a 3,5 molar) l'equació de Guggenheim-Scatchard, anomenada també *de les interaccions iòniques específiques*. Al terme límit de Debye-Hückel, que té en compte només les interaccions electrostàtiques a distàncies relativament grans, s'hi afegeix la suma de totes les interaccions espe-

cífiques que es produeixen a distàncies relativament curtes entre tots els diferents ions de càrregues de signes oposats que coexisteixen en una solució complexa. La interacció específica a curta distància és influïda per la natura química de cada espècie iònica i per la seva configuració espacial; aquesta interacció es pot expressar per una sèrie de potències creixents de la molaritat (sèrie del virial), però com a primera aproximació E. A. Guggenheim i G. Scatchard (1966) en prenen en consideració només el primer terme. L'equació pren la forma

$$\log f_i = -z_i^2 D + \sum \varepsilon(j, k, l) m_k,$$

on D és el terme de Debye-Hückel i la sumació s'estén a tots els k ions presents; els termes ε són els coeficients d'interacció entre els ions k i j . El problema consisteix ara en la determinació o avaluació d'aquests coeficients d'interacció.

Equacions més sofisticades (K. S. Pitzer, 1973) prenen, per a cada interacció específica, els dos primers termes del virial, i inclouen a cada sumand una funció explícita que dona la dependència del coeficient d'interacció amb la força iònica.

1.9. FORMACIÓ DE PARELLS IÒNICS. TEORIA DE BJERRUM

En el moviment desordenat dels ions a l'interior de la solució aquosa d'una sal, segons el model caòtic de l'agitació tèrmica, es produeixen evidentment creuaments de trajectòries o, dit d'altra manera, xocs interiònics. Aquests xocs, necessàriament, són inelàstics, atès que les partícules que xoquen duen sengles càrregues elèctriques. Hi haurà, doncs, xocs de dues classes. Una, quan són del mateix signe les càrregues dels ions que s'acosten; aleshores, la força de repulsió creix ràpidament en apropar-se els ions, l'energia potencial del camp contraresta llur energia cinètica i fa impossible un ulterior apropament (usualment abans que no es produeixi el contacte real entre les dues esferes hipotètiques amb què representem els ions), ans al contrari, els obliga a allunyar-se de nou. L'altra classe de xoc es produeix quan les càrregues dels ions que s'apropen són de signe contrari. Aleshores la força d'atracció electrostàtica arriba a ésser molt gran si la distància interiònica és prou petita, i l'energia cinètica que tindrien els ions sortints si el xoc fos

Líquids

elàstic no és suficient per a permetre'ls sortir. Cal un subministrament addicional d'energia (altres ions o les molècules del solvent poden aportar-lo) perquè aquell parell se separi. Tenim, doncs, en la solució la formació d'un cert nombre de parells iònics (que poden ésser neutres o no ésser-ho, segons el balanç de càrregues), que són d'existència transitòria, que per això mateix no poden ésser considerats entitats químiques veritables, però que són presents en la solució en una proporció constant en el temps i dependent de la temperatura (de la qual depèn l'energia cinètica mitjana dels ions en moviment i la constant dielèctrica del solvent), i que contribueixen a determinar els valors de les propietats de la solució. Per exemple, si són parells iònics neutres no contribueixen en absolut al transport de corrent elèctric, és a dir, a la conductivitat elèctrica.

En la deducció de la llei límit de Debye i Hückel no són tinguts en compte aquests parells iònics. Hom hi admet que l'energia d'interacció electrostàtica (el producte de la càrrega d'un ió pel valor del potencial creat per l'ió central al punt on aquell ió és situat) és feble en comparació amb l'energia d'agitació tèrmica, kT . Per això hem remarcat sota l'epígraf precedent que la llei de Debye-Hückel té en compte només interaccions a distàncies relativament grans. D'una manera més general, hem de fer observar que aquella hipòtesi no és acceptable quan es tracta d'ions de radi petit i de càrrega gran, ni tampoc ho és quan es tracta de solvents de constant dielèctrica baixa.

Si no s'accepta aquella hipòtesi, la deducció rigorosa de les funcions de distribució radial del nombre d'ions presents en un element de volum, ndV (on n és el nombre d'ions amb càrrega del mateix signe que l'ió central i , alternativament, amb càrrega de signe contrari) va per vies diferents i , encara que dóna resultats semblants als obtinguts per Debye-Hückel per a distàncies inter-iòniques grans quan es tracta dels ions de càrrega del mateix signe, per contra, en el cas dels ions de signe contrari al de l'ió central dóna una funció diferent a distàncies petites, que presenta un mínim situat a una distància r_m que depèn de la càrrega dels ions, de la constant dielèctrica del solvent i de la temperatura. Per a ions univalents en aigua, a 18 °C, $r_m = 3,52$ Å. El treball de separació de les càrregues a aquesta distància supera àmpliament l'energia cinètica mitjana dels ions per grau de llibertat, i, per a distàncies menors, el treball de separació creix ràpidament. N. Bjerrum (1926) proposà que tots els ions de signe oposat els centres dels quals es-

a *parells iònics*. A distàncies superiors, els ions són considerats lliures i els és aplicable la teoria de Debye-Hückel. En aigua, ions relativament voluminosos, com el K^+ i el Cl^- , la suma dels radis dels quals és superior al valor de r_m pràcticament no s'associen. Però ions de valència més gran i de radi més petit ho fan, i en extensions apreciables. El nombre mitjà d'ions susceptibles d'aparellar-se amb un ió determinat és el *grau d'associació*. Aquest grau és igual al nombre d'ions presents en el volum comprès entre les esferes de radi a (suma dels radis iònics) i r_m (més enllà de la qual ja no hi ha associació), nombre que hom pot relacionar directament amb la constant d'equilibri d'una reacció d'associació (que seria formalment idèntica a una reacció de dissociació escrita de dreta a esquerra).

Com hem dit, el parell iònic és només una associació transitòria entre ions de càrregues oposades, però a causa del caràcter aleatori de l'agitació tèrmica dels ions, la solució conté una fracció constant d'ions associats. En medis de força iònica alta, que solen ésser els emprats per a l'estudi dels equilibris químics, el fort excés de la sal de fons afavoreix l'associació de les espècies objecte d'estudi amb els ions d'aquesta sal, la qual cosa pot introduir errors notables.

En les discussions de N. Bjerrum i en les conclusions numèriques subsegüents existeix una indeterminació greu en relació amb el valor que s'ha d'assignar al radi iònic: s'han de tractar els ions com a ions nus? o, si es tracten com a ions solvatats, on s'acaba l'esfera de solvatació?

La consideració d'aquesta qüestió conduí, primer, E. Grunwald (1954) a distingir entre diversos tipus de parells iònics, segons la manera de mantenir, en aparellar-se, l'esfera de solvatació individual de cada ió. Actualment, en relació amb aquest comportament, hom distingeix tres tipus de parells iònics:

— parells iònics *solts* o *separats pel solvent*, en els quals cada ió conserva íntegra la seva esfera de solvatació;

— parells iònics *de solvent compartit*, en els quals els dos ions estan separats per una sola capa de solvent, que forma part simultàniament de l'esfera de solvatació d'ambdós;

— parells iònics *de contacte*, en els quals els ions estan en contacte directe, envoltats per una esfera de solvatació única comuna.

Molt recentment (1991), ha estat identificat un altre tipus de parell iònic, el parell iònic *interpenetrat*, en el qual un dels dos ions,

Líquids

de volum petit, entra a l'interior d'una cavitat estructural de l'altre ió, de volum gros, de manera que el volum de Van der Waals del parell és més petit que la suma dels volums dels dos ions senzills.

Atès que a les esferes de solvatació dels dos ions membres d'un parell iònic les molècules d'aigua (i de qualsevol solvent polar en general) estan ordenades diferentment, en el pla equatorial perpendicular a la línia que uneix els centres del catió i l'anió del parell iònic es crea una zona d'indefinició estructural del solvent que provoca un augment relatiu del volum molar del parell solvatat. Ha estat observat que ions que contenen un fragment hidròfob, com els ions de tetraalquilamoni o els alquilcarboxilats de cadenes alquiliques llargues, o també els parells iònics formats per ions d'aquests tipus, exerceixen una interacció hidròfoba (atractiva) amb solvents estructurats, com l'aigua, superposada a les interaccions electrostàtiques. En aquests casos, la part que conté la càrrega iònica i la part hidròfoba s'envolten amb capes de solvatació ordenades diferentment, i creen heterogeneïtat en el si del solvent.

Tota aquesta branca de la química de les solucions té una importància força general quan es tracta d'interpretar el comportament de solucions d'ions orgànics voluminosos o de composts complexos voluminosos, en aigua o en altres solvents. El seu interès en el camp de les solucions aquoses no massa diluïdes és indubtable, i augmenta encara quan es tracta de solucions en solvents de baixa constant dielèctrica.

2. ELS MEDIS NO AQUOSOS

L. Moret*

Pràcticament, tots els sectors que constitueixen el nostre univers diari, d'alimentació, d'higiene, de confort, de mitjans d'existència, tenen una relació amb els solvents. Llurs principals fonts: petroli, carbó, fusta i biomassa, tenen dimensions no negligibles, àdhuc comparades amb el mar i els oceans; i si l'aigua és part integrant de la matèria vivent, les nostres activitats, la nostra existència, són àmpliament tributàries de la utilització dels solvents: necessitats energètiques, indústries de fabricació, de transformació, utilització de deterius, productes farmacèutics, desinfectants i antiparàsits de tota mena, i això per a l'home, els animals i els vegetals que vivim junts. I podríem arribar a dir que, en moltes ocasions, els solvents rivalitzen, quant a avantatges i... inconvenients, amb l'aigua! Un efluent pot enverinar un medi aquàtic: un riu, per exemple; però un desinfectant pot neutralitzar la proliferació d'elements patògens dins una massa aquosa; i el tractament i la revaloració dels detritus industrials i domèstics passen sovint per una lleixivació mitjantçant els solvents.

Una capa de petroli al damunt d'un pla d'aigua pertorba els intercanvis d'aire i de llum, però una pel·lícula d'alcohol cetílic està sobre un llac temporal en una regió desèrtica (Austràlia) limita l'evaporació. Una experiència tan simple com l'addició d'un poc d'alcohol dins aigua de mar provoca un precipitat i suggereix al

* Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence. Place Victor Hugo, 1331 Marseille, CEDEX 3.

Líquids

mateix temps un mitjà per tractar les aigües salabroses. Si ara adjuntem unes quantes gotes de benzè a un altre litre d'aigua de mar, després de sacsejar-la observem que una gota grossa de color violeta es forma al damunt de l'aigua: acabem d'extreure el iode que contenia l'aigua de mar.

Doncs, la introducció d'un solvent dins una solució aquosa o la substitució de l'aigua per un solvent poden modificar i canviar completament les propietats i al mateix temps la naturalesa del conjunt i dels constituents dissolts. Tal constituent soluble dins de l'aigua pot esdevenir insoluble dins un altre solvent, i així recíprocament. Anem més lluny; l'existència mateixa d'un constituent està sempre estretament lligada a la naturalesa del medi: així, el sodi, incompatible amb l'aigua, es conserva perfectament dins els solvents anhidres com l'èter. Però aquest mateix sodi no restarà neutre *vis-à-vis* d'altres solvents tals com el metanol o l'etanol, amb els quals reaccionarà per donar un *alcoholat* que, a la vegada, pot reaccionar amb l'aigua. Tal procés, difícilment realitzable o impossible dins de l'aigua o en contacte amb aquesta esdevé més fàcilment assequible o possible dins d'un medi no aquós; medi no aquós del qual hom pot fer variar a discreció les propietats mitjançant n solvents i llurs mescles. És, doncs, primordial de tenir una idea d'algunes de les propietats més importants, que podem trobar reunides en diverses taules.

En primer lloc, la solubilitat, que és més immediatament perceptible i de bon tros la més explotada; *similia similibus solvuntur*. Però això no és una propietat intrínseca, pròpia del constituent mateix; és la traducció del comportament d'un constituent respecte a un altre; és el resultat d'interaccions entre dos o més intervinents, el solvent majoritari en massa, que imposa majoritàriament les seves propietats. És més, des que dos constituents es troben units dins una mescla, veuen llurs propietats pertorbades, modificades, fins a esdevenir, a vegades, totalment diferents segons la naturalesa i la proporció de cada un d'ells. Una solució de iode dins etanol és bruna; una solució de iode dins benzè és violeta. Cal adreçar-se a l'estructura mateixa dels intervinents per tenir la clau de les propietats del conjunt; l'estructura i les propietats del conjunt esdevenen una combinació, però no pas una suma. El coneixement de l'individu pot ajudar-nos a preveure les característiques del conjunt, i, recíprocament, l'estudi del conjunt ens permet de conèixer millor els individus i llurs interaccions, ambició de tots els físico-químics.

Més específicament, de cada solvent mencionem: la temperatura d'ebullició, la densitat, l'índex de refracció, la constant dielèctrica, la capacitat calorífica, etc. Llur mesura per a un conjunt pot, d'altra banda, ser utilitzada amb fins analítics quan es coneix una correlació simple:

$$\begin{aligned} \text{propietat de l'individu} &\longleftrightarrow \text{propietat del conjunt} \\ [pi &\longleftrightarrow p(\Sigma i)] \end{aligned}$$

Segons l'objectiu cercat, disposem de diferents classificacions de solvents:

- segons llur naturalesa química: alcohol, àcid, amina, etc.;
- segons llurs propietats; llur comportament àcido-bàsic; llur aptitud per a les interaccions.

Però, sobretot, els investigadors i usuaris estan interessats en el comportament d'un conjunt, l'anàlisi d'una mostra, la identificació i la separació dels seus constituents. Dos fets són particularment representatius d'aquestes preocupacions: l'extracció per solvents mitjançant l'estudi dels equilibris líquid-líquid, i, a continuació, les valoracions o volumetries en medis no aquosos.

Cal que recordem aquí breument la noció d'*acidesa* segons Brönsted, a la qual ens referirem en general per comprendre el comportament àcido-bàsic d'un constituent en un medi reaccionant.

Un àcid A^* és un donador de protons; una base B^* és un acceptor de protons. Així, hom té la reacció fonamental

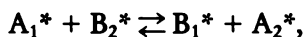


amb A_1^* i B_1^* conjugats i la seva constant d'equilibri K_1 . Ara, la densitat de càrrega del protó és massa gran perquè pugui existir lliure en solució. El procés de dissociació [1] només pot ésser contemplat si el medi conté un altre acceptor (una altra base) amb la qual el protó pugui associar-se, segons



amb la constant K_2 .

Tenim doncs, [1] i [2] simultàniament, és a dir, un equilibri global



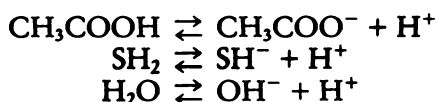
Líquids

amb $K = K_1 K_2$.

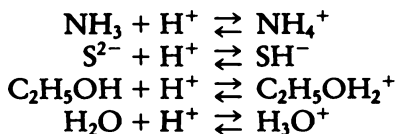
És una reacció (equilibri) de *bescanvi protònic* o *reacció protolítica*.

Millor encara, la reacció [2] pot ésser provocada simplement pel solvent (l'aigua o un altre constituent qualsevol), que, d'una banda, permet la reacció [2], i el solvent manifesta així el seu *poder bàsic* (o força bàsica), però, de l'altra, s'oposa a la reacció amb un *efecte anivellant* (o anivellador), atès que les dues reaccions són competitives. Hom pot veure ja que així es pot desplaçar a voluntat la reacció [1] cap a la dreta o cap a l'esquerra, és a dir, modificar totalment el caràcter àcido-bàsic d'un constituent passant d'un solvent a un altre.

Exemples de la reacció [1]:



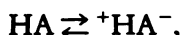
Exemples de la reacció [2]:



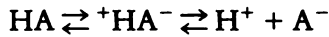
Hom pot, així mateix, establir una classificació dels solvents segons llur caràcter àcid, bàsic, amfipròtic (és a dir, àcid i bàsic a la vegada) o inert. Cal tenir en compte, encara, altres consideracions. Si A^* és una espècie protonada, $A^* = \text{HA}$, la reacció [1]



en general, no s'estableix directament, sinó que és més aviat el resultat de dos processos consecutius, que són: una primera etapa d'ionització, amb aparició d'un parell iònic,



que representa una veritable espècie química, seguida d'una etapa de dissociació d'aquesta espècie; així, en total:



Aquestes etapes es poden efectuar tan més fàcilment com millors poders ionitzant i dissociant presenti el solvent. Aquí intervenen essencialment les estructures dels protagonistes i la constant dielèctrica del solvent o, millor encara, del medi: aquests són essencialment els efectes del solvent o els efectes del medi.

D'altra banda, les espècies que han simbolitzat A^* i B^* , i també H^+ , en realitat estan més o menys solvatades, lligades a molècules del solvent, molt correntment per enllaços d'hidrogen. Per exemple, dins el cas típic d'una solució d'àcid acètic, tindrem les espècies: $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3O^+ i altres també.

Veiem, doncs, que hem de tractar amb reaccions competitives, amb reaccions de bescanvi de protons i amb solvatacions, totes elles influïdes fortament per la natura del medi reaccionant. Tal àcid o tal base febles en aigua es poden manifestar forts en un altre solvent, i recíprocament. Així, l'explotació d'aquestes propietats mitjançant l'elecció d'un solvent o l'associació de diversos per a disposar d'un medi reaccionant més propici, ens pot permetre de realitzar valoracions i diferenciacions irrealitzables anteriorment en aigua, o de millorar-les amb avantatge:

- l'àcid sulfúric, els primers àcids carboxílics, són els solvents àcids més representatius;
- l'amoníac, les amines, són solvents bàsics;
- l'aigua, el metanol, l'etanol, són amfipròtics;
- el benzè, el tetraclorur de carboni, el cloroform, són considerats inerts.

L'àcid perclòric és un àcid que es comporta com un àcid fort en la majoria de solvents orgànics, i per això és l'àcid utilitzat més freqüentment com a agent valorant de bases. Si hom vol operar efectivament en un medi no aquós, cal utilitzar el valorant igualment en solució en un solvent anhidre. Car la influència de l'aigua pot ésser sensible a cada punt de la valoració. En efecte, essent una molècula petita, de gran densitat de càrrega, i amb una constant dielèctrica netament superior a les de la majoria dels solvents, la seva presència (de l'aigua), àdhuc en l'estat de traces, es pot ma-

Líquids

nifestar en grans modificacions del medi. Assenyalem algunas constants dielèctriques ($T = \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$): aigua, ~ 80 ; etanol, ~ 25 ; acetona, ~ 21 ; cloroform, ~ 5 ; benzè, $\sim 2,3\dots$

D'altra banda, una valoració àcid-base consisteix essencialment a seguir l'avaluació de la concentració protònica d'un medi, i això, en general, mitjançant indicadors acolorits que actuen també segons reaccions protolítiques, o bé potenciomètricament emprant un parell d'elèctrodes en la superfície dels quals s'efectuen reaccions d'oxidació-reducció. Cal, a més, que aquest conjunt sigui compatible amb el medi, sigui per contacte directe, sigui a través d'una membrana o d'un medi intermedi, com els ponts d'unió líquida, els quals han de garantir la continuïtat de la cadena electroquímica. L'elèctrode de calomelans, amb ponts d'unió líquida apropiats, pot continuar assumint el seu paper de referència, mentre que l'elèctrode de vidre es continua fent servir com a indicador en molts medis, però hom recorre cada vegada més a altres membranes bescanviadores d'ions amb suports sòlids o líquids; i aquí toquem el camp d'estudi i d'utilització dels elèctrodes reversibles i específics en relació amb altres ions, com ho són els elèctrodes d'hidrogen o de vidre per al protó.

Vegem a continuació alguns aspectes dels equilibris líquid-líquid que ens conduiran a les extraccions per solvents.

Comencem pels sistemes més simples, de dos constituents. Dos solvents X i Y (un dels quals pot ésser l'aigua) poden ésser solubles en totes les proporcions; hom dirà que són completament miscibles a una temperatura donada, i aleshores tots els punts del segment XY (fig. 1) són representatius de tots els sistemes homogenis $iX + jY$: hom té sempre una sola fase. Aquest és el cas de parells tals com aigua-etanol, àcid acètic-benzè, etc. Però pot ocórrer que un altre parell X, Z ja no sigui completament miscible, i quan s'afegeix lentament Z a X, agitant sense parar per mantenir el conjunt en equilibri, resulta que a una certa composició P apareix una terbolesa, indicatiu de l'existència d'una segona fase: ha tingut lloc la desmixió (fig. 2); XP és el domini d'existència dels sistemes homogenis rics en X. Igualment, afegint X a Z, hom té primera-

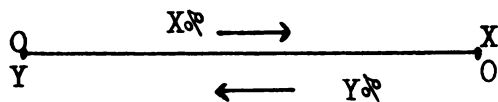


FIGURA 1



FIGURA 2

ment mesclades de solubilitat total riques en Z, fins a Q, on torna a haver-hi desmixinó. Les mesclades d'una composició global tal com M, situades entre P i Q, se separen en dues fases, una rica en X, l'altra rica en Z, invariablement de les composicions P i Q, constants a una temperatura donada. P representa la solubilitat de Z dins X, Q la de X dins Z. Mentre que la suma de les masses de les fases és, evidentment, igual a la massa total del sistema: $m_t = m_p + m_q$, les composicions i les masses de les fases obeeixen la regla dels moments:

$$m_p \cdot PM = m_q \cdot MQ.$$

Els punts P i Q són anomenats *conjugats*; el segment PQ, *línia d'enllaç*. Recomençant l'experiència de diferents temperatures, hom obté una sèrie de punts conjugats que determinen una corba de mixió o de desmixinó, segons el sentit de la transició (fig. 3). L'interior és el domini dels sistemes heterogenis; l'exterior, el dels homogenis. El punt superior, el de tangent horitzontal, correspon

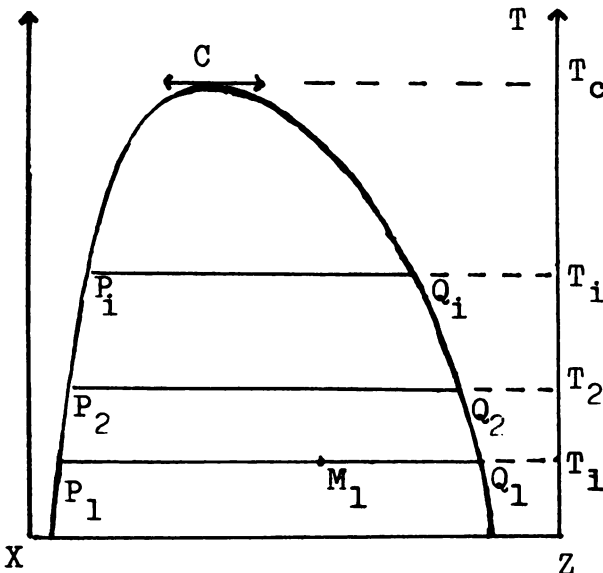


FIGURA 3

Líquids

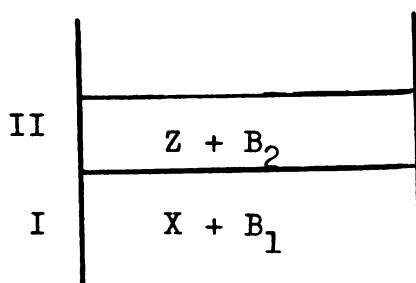


FIGURA 4

a la temperatura crítica de dissolució (TCD) dels constituents X, Z i és una constant física característica del parell de solvents al mateix títol que la temperatura d'ebullició d'un azeòtrop o la temperatura de cristallització d'un eutèctic. (Nota: hom pot considerar que cadascun dels dos constituents és un solvent simple, però igualment que és un solvent compost.)

Així, la TCD permet de controlar la composició, detectar les impureses o desemboscar els fraus: és el *punt d'anilina* que s'utilitza per als productes petrolers; l'índex de Crismer, per als olis i

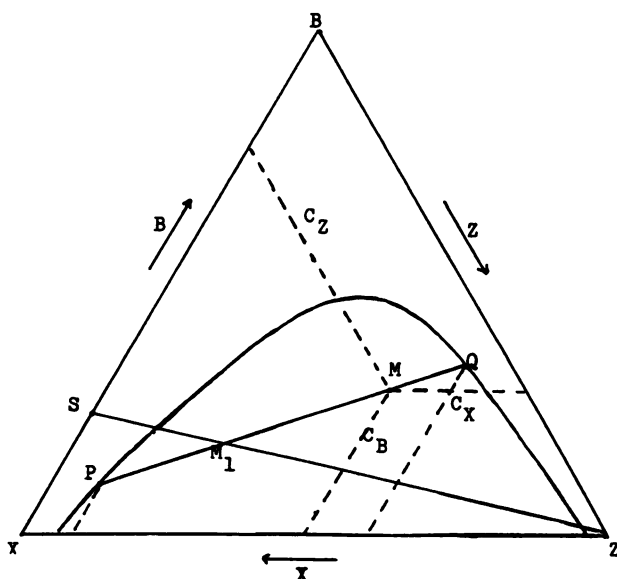


FIGURA 5. $XB = BZ = ZX = C_X + C_B + C_Z = 1$ o 100 % amb $C_X = m_X / (m_X + m_B + m_Z)$, etc.

els greixos. Afegim als dos constituents X i Z, no miscibles entre ells, un tercer constituent, B, miscible a la vegada amb l'un i l'altre. En general, tindrem encara dues fases conjugades entre les quals es *reparteix*, es *distribueix*, B després d'agitar per equilibrar, de tal manera que, en l'equilibri, la seva concentració a cada fase té un valor ben determinat a una pressió i una temperatura donades (fig. 4). Representant les concentracions dels constituents del sistema ternari sobre un diagrama triangular equilàter, que sovint és el més còmode, el sistema global M forneix les dues fases, l'una de la composició P rica en X, l'altra, Q, rica en Z, amb concentracions de B en cadascuna d'elles, que en general són diferents (fig. 5). El conjunt de punts P_iQ_i determinen una corba, la isoterma de desmistió que separa el domini homogeni exterior del domini heterogeni interior. Les característiques principals són les següents:

- els punts MPQ estan alineats (cauen en una línia recta);
- tot sistema M₁, M₂... M_i representat damunt d'una mateixa línia d'enllaç PQ dóna fases conjugades de les mateixes composicions;
- les masses de les dues fases depenen de la posició del punt M i responen també a la regla dels moments.

2.1. CONSEQÜÈNCIES I APLICACIONS: EXTRACCIONS

Hom veu que, addicionant a una solució S de B en X, un cosolvent de B, sigui aquest Z, no miscible amb X, per exemple fins a M₁, hom pot concentrar B en una fase al mateix temps que hom fa disminuir la seva concentració en l'altra. Així, doncs, l'elecció, l'eficàcia i el nombre de les operacions ens permeten de recuperar, d'*extreure* un constituent, segons l'objectiu que es pretengui.

Però aquest fenomen, en realitat més complicat, ofereix, a més, altres possibilitats. En efecte, hem vist que les concentracions de B a cadascuna de les fases, C_I y C_{II} no tenien pas valors qualssevol, i hom acostuma a considerar la raó d'aquestes concentracions $R = C_I/C_{II}$, anomenada *raó de distribució*, en funció de la concentració d'una de les fases, per exemple $R = f(C_I)$. Encara que R té un valor ben definit per a cada C_I, en general no és constant; això prové essencialment de la *natura* del constituent B, que pot variar en funció de la seva concentració, i de la *composició del medi*, que

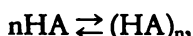
Líquids

varia igualment d'un punt a un altre. El primer punt està relacionat amb el fet que la concentració de B considerada fins aquí és una concentració global, analítica, que agrupa totes les espècies químiques, totes les entitats que hi són lligades; per exemple, per a un àcid com $B = HA$:



hom tindria $C_1 = C_{HA} + C_{-HA^-} + C_{A^-}$, etc.

Però hom pot tenir igualment *autoassociacions*, tals com:



i aleshores:

$$C_2 = C_{HA} + nC_{(HA)_n},$$

o també heteroassociacions (hidratacions, solvatacions) com ara $HA \cdot H_2O$, $HA \cdot 2H_2O$, $(HA)_2 \cdot H_2O$, etc., cadascuna de les quals es pot trobar o no en les dues fases, i així C és la suma $\sum C_i$ de les concentracions de totes les espècies. Hom pot formular, aleshores, una raó de distribució individual $R_i = (C_i)_I / (C_i)_{II}$. Si, en fi, hom pren en compte les concentracions corregides pels efectes del medi, és a dir, pren en compte les activitats de les espècies, $a_i = \gamma_i \cdot C_i$, hom obté una raó constant per a tota concentració, l'anomenat *coeficient de partició* $P_i + (a_i)_I / (a_i)_{II}$ propi de cada espècie per al sistema de solvents escollit, a una temperatura donada, que segueix la llei de Nernst establerta termodinàmicament. Això revela el caràcter molt selectiu del fenomen, del qual deriven conseqüències pràctiques molt precises, sobretot per a la química analítica. D'aquesta manera hom pot concentrar algunes espècies o practicar separacions selectives que, a llur torn, permeten una valoració selectiva si una espècie donada presenta una propietat particular en una fase nova; per exemple, una coloració favorable per a una determinació espectrofotomètrica. D'aquesta manera, es poden reconèixer, isolar i determinar espècies noves, com en el cas de $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, però també en el $nHA \rightleftharpoons (HA)_n$, i elucidar els problemes de les solvatacions. Toquem, doncs, els problemes d'estructura i la termodinàmica de les reaccions i els equilibris que les acompanyen. Hom podria també implicar una espècie en una forma nova, un complex,

mitjançant un agent foraster. Per exemple, mitjançant un complexant com la ditizona, i combinant adequadament extraccions, complexacions i espectrofotometria, i actuant sobre els efectes selectius de les variacions de pH, hom aconsegueix fàcilment determinar amb un mínim d'operacions simples i ràpides i operant damunt de quantitats que poden ésser fins i tot molt febles, la major part dels metalls, tals com Fe, Cr, Co, Mn, Pb, Ni, Zn, etc., presents simultàniament en una mostra, i a continguts de l'ordre d'1 ppm o inferiors. L'extracció és, de fet, un auxiliar precíus de les tècniques instrumentals (per ex., AAS) que permet sovint reduir de deu a cent vegades més l'anàlisi de traces.

Nogensmenys, ens resta encara per resoldre el problema, molt important, de la puresa d'un solvent. Ja que, si bé és relativament fàcil separar dos solvents orgànics, les dificultats principals provenen de la presència de l'aigua. Car, d'una banda, com ja hem vist, àdhuc traces d'aigua poden crear pertorbacions apreciables, i d'altra banda, com que l'aigua és present en forma de vapor a l'atmosfera, és difícil, si no impossible, d'obtenir un medi estrictament anhidre, i, més encara, de conservar-lo en aquesta condició. D'on deriven els dos punts següents: 1) deshidratació d'un solvent, i 2) determinació del contingut en aigua.

1) Una destil·lació simple en una atmosfera controlada forneix ja solvents de bona qualitat, però algunes preparacions i algunes tècniques, com la potenciometria en medi no aquós, sovint són més exigents. Hom disposa de mitjans nombrosos per a la deshidratació, entre els quals:

a) Una destil·lació azeotròpica, amb l'addicionament d'un tercer constituent que formi un azeòtrop amb l'aigua; hom utilitza comunament el benzè, el xilè i el tetraclorur de carboni.

b) Utilització de composts molt higroscòpics que donin, bé siguin hidrats d'estabilitat molt gran, com els hidrats salins: $MA + xH_2O \rightleftharpoons MA \cdot xH_2O$ —exemples: $Mg(ClO_4)_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, etc.—, bé siguin veritables reaccions químiques, com $P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$, o CaO , o MgO , que donen $Ca(OH)_2$ o $Mg(OH)_2$, o fins i tot $Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2 H_2$; hom destil·la i conserva, en general, l'èter sobre sodi.

c) El deshidratant pot, fins i tot, esdevenir un constituent del medi, com, per ex., quan hom vol deshidratar l'àcid acètic: és suficient afegir anhídric acètic que, un cop hidratat, s'identifica amb el solvent.

Líquids

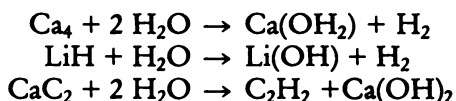
d) Esmentem, finalment, els tamisos moleculars. Aquests són estructures poroses les cavitats de les quals, calibrades, adsorbeixen les molècules més petites, com per exemple l'aigua, i exclouen les altres. És un fenomen físic, poc reversible, la qual cosa permet la regeneració del substrat, per evaporació. Aquest és el mitjà més eficaç.

e) Nogensmenys, cap mitjà no és perfecte, i és indispensable de conèixer el contingut en aigua d'un solvent quan hom el vol utilitzar.

f) Hom pot procedir pesant els hidrats salins obtinguts: $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, etc.

g) Hom recorre a voltes a mesures espectrofotomètriques addicionant sals anhidres, tals com el sulfat de coure o de cobalt, que, en dissoldre's i hidratar-se, donen solucions acolorides.

h) En alguns casos, per mitjà d'una reacció apropiada, la mesura d'un volum de gas després permet determinar la quantitat d'aigua consumida. Per exemple:



Per a mesures més severes i per a mostres més petites, hom pot recórrer eventualment al mètode de Karl Fischer, a una cromatografia o a una espectrometria IR. Però aquests mètodes no són sempre compatibles amb el medi; així, les mesures, sobretot per a continguts en aigua molt febles, sovint són molt delicades, i cal recórrer a una referència, el contingut d'aigua de la qual comporta sempre una part d'imprecisió.

Veurem ara alguns dominis pràctics d'eficacitat dels solvents orgànics on llur utilització s'ha fet corrent, i sovint a escala industrial.

Excepte les preparacions que només es poden elaborar en un medi no aquós, com en la indústria farmacèutica, i les preparacions dels pesticides i altres agents de preservació agro-pecuària, alimentària i sanitària, detergents, pintures, plàstics de tota mena, els solvents orgànics s'utilitzen també àmpliament en les indústries de transformació.

L'extracció dels olis vegetals es pot fer, primer, per simple pressió a partir de les llavors oleaginoses; però, tot i que s'obtenen pro-

ductes d'una qualitat excel·lent, fins i tot amb alta pressió aquest procediment té un rendiment molt magre. Es pot millorar molt si se'l combina amb una extracció per solvent. Se sotmeten les granes, aixafades i polvoritzades, a l'acció d'un solvent com podria ser l'hexà, o un altre de més complex, amb la finalitat de dissoldre tot l'oli. L'extracte, solució d'oli i solvent, es destil·la per eliminar el solvent, que serà reciclat. S'obté d'aquesta manera un oli brut que s'ha de refinar. Els solvents orgànics no són els únics extractors que s'usen. En certs casos, d'una banda, podrien alterar les substàncies en tractament i, de l'altra, llur separació del producte final per destil·lació a altres temperatures seria impossible.

Així doncs, s'usa també a vegades el diòxid de carboni líquid entre vint graus sota zero i vint graus sobre zero, sota pressió controlada (uns cent bars). D'aquesta manera, es fa l'extracció de les aromes concentrades de pomes, peres, cítrics, i encara del te, del cafè i d'algunes espècies. És encara possible, així, d'eliminar impureses de la carn i del peix (amines) que es poden desenvolupar durant l'emmagatzematge. Aquest procediment, usat per descafeïnar el cafè, permet també extreure una gran part dels quitrans i de la nicotina del tabac.

El diòxid de carboni servia d'extractor; ara bé, els gasos naturals i els gasos que provenen de la gasificació del carbó i dels olis pesants contenen, entre altres, CO_2 i SH_2 , que cal eliminar, quan cal netejar certes atmosferes de gasos contaminants com el CO , òxid de nitrogen, de sofre, HF , Cl_2 , etc. Es pot fer avantatjosament amb l'ajuda dels solvents; fins i tot es practiquen absorcions selectives entre CO_2 i SH_2 gràcies a solucions d'amines. Un altre problema tan important, si no més encara, el planteja la descontaminació de les aigües que contenen rastres de productes orgànics.

Un procediment consisteix a tractar amb èter, producte soluble dins l'aigua a un set per cent a temperatura ambient. L'èter dissoldrà les matèries orgàniques. La solució d'èter s'eliminarà amb l'adjunció d'una sal com el sulfat de sodi. El mateix procediment de *desmixtió de solvents* s'utilitza per al dosatge de remeis en els líquids biològics. S'extreuen també substàncies del plasma de la sang i de l'orina, afegint-hi acetonitril o un altre solvent primer tot soluble i que hom obliga a separar-se de la fase aquosa saturant-la amb clorur de sodi. Es recull el medicament en la fase orgànica que l'ha dissolt. A vegades, quan les quantitats que s'han de tractar esdevenen massa importants respecte a les quantitats d'extractor ne-

Líquids

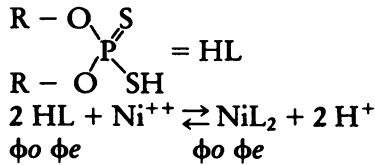
cessàries, com per exemple durant la purificació d'efluents, que necessita operacions de mescla i de separació més difícils, s'immobilitza el solvent dins suports porosos. Així s'eliminen hidrocarburs benzènics de l'aigua gràcies al pentà o l'isooctà introduïts dins carbó actiu o pedra tosca. S'utilitza també per eliminar fenols d'efluents amb toluè i per al rentatge de gasos.

Consideracions sobre l'estalvi de l'energia han conduït a la recerca d'altres carburants; així mateix, es pot obtenir la líquefacció del carbó amb la dissolució dins un solvent; a més, la lluita contra la contaminació imposa una revisió dels components dels carburants. Els *gasohol* és una barreja d'un deu per cent d'etanol i d'un noranta per cent de benzina ordinària, que presenta molts avantatges, però té el greu inconvenient de desmixturejar-se en presència de rastres d'aigua; fet que planteja el problema d'evitar el fenomen, o, si es produeix, el de recuperar els hidrocarburs en la fase aquosa, anomenada *pieds de bacs*.

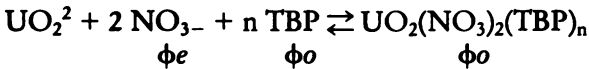
L'ús de solvents no aquosos no es reserva únicament al tractament dels constituents orgànics. Com es feia amb l'antic mètode d'anàlisi per precipitació de sulfurs gràcies al SH_2 , hi ha nombrosos mètodes de separació amb canvis d'ions i solvents mixtos. Tenen tots els mateix principi; actuant sobre la natura i la composició de les solucions amb els solvents i el pH, es creen variacions sistemàtiques de les propietats del sistema d'intercanvis entre la fase fixa (la resina) i la fase mòbil; tot això amb accions essencialment destinades a les interaccions iòniques i moleculars: dissociacions, solvatacions i formació de complexos. Una seqüència d'un d'aquests mètodes, que hem fet practicar a estudiants, empra com a solucions de rentatge, fixació i elució, sobre resina catiònica, barreges d'acetona i d'àcid clorhídric per separar quantitativament una mescla Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , i això pot constituir una bona iniciació a la cromatografia iònica.

S'utilitzen àmpliament les dissolucions i les concentracions selectives durant el tractament de les deixalles i en hidrometal·lúrgia que concerneix sobretot minerals pobres i subproductes d'altres metal·lúrgies. De les primeres solucions obtingudes amb l'acció de solucions aquoses d'àcids, bases o sals (el que se'n diu «la lixiviació»), s'extreuen selectivament en una fase orgànica els metalls recercats sota la forma:

— de complexos gràcies a agents quelants com la ditizona o àcids dialquilditiofosfòrics:



- d'associacions iòniques
- de solvació d'espècies extractables



El pH és encara aquí un factor determinant. Els mateixos procediments són utilitzats per a l'extracció de molècules biològiques. Es poden millorar encara les possibilitats si s'escull, per formar un parell iònic, un constituent alhora solvatant i que doni un parell iònic solvatat més fàcilment extractable.



Exemplifiquen tals sistemes les alquilamines per a les penicil·lines i els àcids alquilfosfòrics per a les catecolamines.

S'ha perfeccionat encara més la tècnica: després d'haver extret un constituent d'una solució aquosa dins un solvent orgànic —que, si cal, es pot fixar sobre un suport—, encara queda per tornar extreure el constituent per recollir-lo en una tercera fase: la desextracció. La fase intermèdia constitueix una membrana líquida entre les dues altres; és el mitjà que s'usa per establir intercanvis iònics entre dos medis, amb elèctrodes de membranes. Però, d'altra banda, es pot incorporar la tercera fase dins la segona sota forma d'emulsió, gràcies, per exemple, a un tensioactiu. Es millora, doncs, l'extracció des de la primera solució, ja que es desplacen els equilibris cap a la tercera fase i, al mateix temps, hom disposa de més facilitat d'execució. S'usa aquesta pràctica per al tractament d'efluents, en hidrometal·lúrgia i també en el món mèdic, on permet purificacions de la sang i extraccions de barbitúrics en l'aparell digestiu.

Líquids

Tot això depèn de la noció de *coeficient de partició*, que cada dia més s'imposa com a mesura característica; així mateix, per cada constituent, es pren com a referència un coeficient de partició amb l'octanol. Però l'escassetat de dades o, si n'hi ha, llur imprecisió, provenen de la inexactitud de les condicions de partició i de les mesures de solubilitat, que queden molt delicades, sobretot per a xifres molt reduïdes.

Hem vist algunes de les possibles utilitzacions dels solvents no aquosos o en part aquosos, i això amb eficàcia, rapidesa, facilitat d'execució i, si cal, d'una manera no destructiva. Però com sempre, fins i tot una bona eina, emprada sense discerniment, pot provocar a vegades més inconvenients que avantatges.

AIGUA

3. UN VIATGE EXTRAORDINARI AL MÓN DE L'AIGUA

Gregori València*

Viatjar és avui fàcil i l'oferta, diversa i temptadora. A través de l'aigua es proposa un viatge que ha de permetre satisfer la curiositat de qualsevol lector mínimament agosarat. L'aventura començarà al fons de les molècules de l'aigua, on ens caldrà cercar explicacions per a l'exotisme de les seves propietats. El camí continuarà per cruïlles a cavall entre la geosfera i la biosfera, a través de panorames sempre de dimensions espectaculars i gegantines. La crua realitat de les terres eixutes del desert, la immensitat dels corrents oceànics i la solitud dels gels polars no escaparà a la contemplació guiada pel paper únic que l'aigua té en aquests ambients. Finalment, la visió de la transcendència de l'aigua en les reaccions químiques més íntimes que suporten la vida ens sorprendrà. A partir d'aquestes experiències, res no serà com abans, ja que retornarem a la realitat de cada dia conscients que l'aigua és un bé fràgil i escàs que cal apreciar i mai no malgastar.

3.1. CIENTÍFICS I GUIES TURÍSTICS, DUES FEINES NO TAN LLUNYANES

En els darrers temps res no sembla fàcil, fins i tot, per a molts no ho és guanyar-se el pa. Desenganyem-nos-en, no ha estat mai

* Unitat de Química i Bioquímica de Proteïnes, Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID-CSIC). Jordi Girona, 18-26. 08034 Barcelona.

Aigua

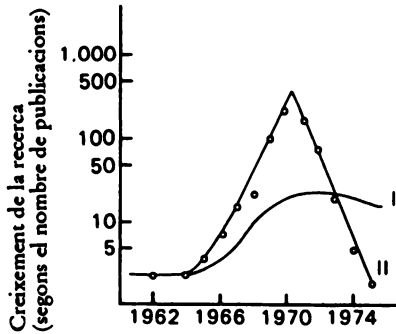
fàcil, això. La feina del científic, com ara la del guia turístic, tampoc no ho és, de regalada. Com en qualsevol altra activitat de tot procés productiu, en aquesta societat, fer ciència i conduir turistes són tasques cada vegada més competitives. Criteris de productivitat són, també en ciència, esgrimits a l'hora de prioritzar, finançar, incentivar i promoure tasques i treballadors.

Com en la indústria turística, la feina científica tampoc no escapa de la moda. Tal com en temps no gaire llunyans era novetat viatjar a Londres, en ciència ha estat moda el càncer, i avui ho és la sida i els superconductors. També la moda ha colpit un tema, a primera vista, tan poc estratègic i aparentment intranscendent com l'aigua.

3.2. UNA SUBSTÀNCIA ANOMENADA *POLIAIGUA*

Aquesta història va començar a Kostrona, una petita vila al nord-est de Moscou, a la dècada dels seixanta i de la mà de Nikolai Fedyakín. Fou allí on es va observar, per primera vegada, un líquid que, derivat d'aigua pura atrapada en finíssims tubs capil·lars de vidre, tenia propietats excepcionals i, alhora, responia a la fórmula química de l'aigua. Aquesta substància, coneguda primer per *aigua anormal* i després dita *poliaigua*, tenia propietats com ara que en ésser escalfada fins a 150 °C no donava senyals d'entrar en ebullició. Tampoc no es produïa gel normal quan era refredada fins i tot a -30 °C.

Tal com demostra la història, la paternitat del descobriment no va trigar a canviar de mans. Aquestes foren les del prestigiós científic Borís V. Deryagin que cap al 1962 treballava a l'Institut de Química Física de Moscou. El canvi de paternitat fou confirmat en la primera presentació d'aquesta descoberta a una audiència de científics occidentals l'any 1966 a Anglaterra. És a partir d'aquest moment que el fenomen *poliaigua* pren dimensions insospitades. En un temps en què els recursos que es dediquen a la ciència en certes nacions com ara els Estats Units, semblaven il·limitats, tot-hom es va veure amb cor per arriscar-se en l'estudi de la poliaigua. La febre inicial és ja una epidèmia el 1968, i arriba a un màxim d'activitat el 1970 (fig. 1). L'interès per aquest tema involucra fins i tot a la U. S. Navy, ja que es preveia un ús militar a l'estranya substància. El tema, òbviament, arribà als diaris i se'n féu bandera



- I. Corba de desenvolupament normal d'una àrea de recerca nova.
II. Corba de desenvolupament de la recerca sobre la poliaigua (es correspon amb el desenvolupament d'una epidèmia).

FIGURA 1

en comentaris com ara: «Els EUA avantatgen l'URSS en la recerca de la poliaigua».

Malgrat aquesta eufòria, en la qual es va invertir una quantitat gens negligible de recursos humans i materials, l'evidència que tot plegat era una gran fallada no es va fer esperar. Encara que l'any 1975 es poden trobar treballs científics que parlen de la poliaigua, l'epidèmia estava eradicada i el cas tancat i vist per a sentència. La moda de la poliaigua havia passat. Com bons turistes viatgers, desenganyats però contents després d'un viatge organitzat a Londres, els científics no n'hem après gaire, del cas de la poliaigua. Els horitzons de la ciència ens atrauen, i, davant d'una oferta temptadora, possiblement tornarem al nostre Londres i tornarem a encetar un altre cas semblant al de la poliaigua.

3.3. LA MEMÒRIA, UNA NOVA PROPIETAT DE L'AIGUA

Com tota activitat humana, la feina dels científics també es fa a base d'encers i fallades. Dissortadament, una de les similituds amb altres ocupacions és que la ciència es fa sovint actualitat més per les fallades que no pels encerts. Un dels darrers casos més sonats i que fa referència a l'aigua es va produir l'any 1988. El pro-

tagonista d'aquest cas es diu Jacques Benveniste i treballa a l'INSERM, Universitat de París-Sud. Benveniste és famós perquè va publicar a la revista *Nature* un treball científic (fig. 2) basat en uns experiments que, si fossin totalment certs, haurien permès de posar la primera pedra de la demostració experimental de la teoria homeopàtica.

En el treball en qüestió, Benveniste exposa que un determinat tipus de glòbuls blancs, els basòfils, que tenen anticossos del tipus de la immunoglobulina E, responen a solucions extremament diluïdes dels corresponents antianticossos de la immunoglobulina E. Malgrat que aquestes solucions no tenen matemàticament cap mena de vestigi dels principis biològics originaris, podran ser actives gràcies a les propietats úniques de l'aigua, que podria recordar la informació biològica que li ha estat transmesa, en aquest cas, pels antianticossos de la immunoglobulina E.

L'escàndol i la controvèrsia no es van fer esperar. *Nature*, per intentar aclarir el cas, va enviar un comitè d'experts al laboratori de Benveniste per estudiar detalladament els resultats. Molt curiós és el fet que en aquest equip també hi havia un famós especialista en fenòmens paranormals. El comitè va concloure que algun dels errors estadístics que es van poder trobar permetrien invalidar els resultats del treball.

Tota aquesta polseguera quasi acaba amb l'acomiadament de Benveniste i la retirada dels fons de finançament per a aquest tre-

Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE

E. Davenas, F. Beauvais, J. Amara*, M. Oberbaum*, B. Robinzon†, A. Miodonaz‡, A. Tedeschi‡, B. Pomeranz‡, F. Fortner§, P. Belon, J. Salote-Laudy, B. Pollevin & J. Benveniste¶

INSERM U 310, Université Paris-Sud, 32 rue des Cornets, 921-88 Clamart, France

* Rafti Ben Ael Institute of Clinical Immunology, Kaplan Hospital, Rehovot 76100, Israel

† Department of Animal Sciences, Faculty of Agriculture, PO Box 12, The Hebrew University of Jerusalem, Rehovot 76100, Israel

‡ Department of Internal Medicine, Infectious Diseases and Immunopathology, University of Milano, Ospedale Maggiore Policlinico, Milano, Italy

§ Departments of Zoology and Physiology, Romney Wright Zoological Laboratories, University of Toronto, 25 Harbord Street, Toronto, Ontario M5S 1A1, Canada

¶ To whom correspondence should be addressed.

When human polymorphonuclear basophils, a type of white blood cell with antibodies of the immunoglobulin E (IgE) type on its surface, are exposed to anti-IgE antibodies, they release histamine from their intracellular granules and change their staining properties. The latter can be demonstrated at dilutions of anti-IgE that range from 1×10^6 to 1×10^{20} ; over that range, there are successive peaks of degranulation from 40 to 60% of the basophils, despite the calculated absence of any anti-IgE molecules at the highest dilutions. Since dilutions need to be accompanied by vigorous shaking for the effects to be observed, transmission of the biological information could be related to the molecular organization of water.

FIGURA 2

ball. Malgrat aquestes contrarietats, no ha deixat de treballar en aquest tema i fins i tot, de manera més discreta, ha publicat un article posterior. En definitiva, després del cas Benveniste, l'efecte del principis actius altament diluïts i amb ell la memòria de l'aigua han quedat tocats pel dubte.

3.3. PER QUÈ L'AIGUA

Començar un viatge d'aquesta manera poster us sorprendrà, però, qui no ha pujat a un avió i ha comentat amb el company de seient els darrers accidents o incidents, per sort poc freqüents, de l'aviació moderna? Així mateix, qui no ha sentit les queixes del guia de torn? Parlant d'experiències personals, potser també heu arribat a la conclusió que tot viatge té un component agre dolç. «Viatjar» vol dir, tot d'una, marxar de casa i abandonar les petites comoditats quotidianes, però també engrescar-se amb la perspectiva de deixar enrera la rutina diària, gaudir del descobriment de nous ambients i enriquir-se amb noves experiències. Això no és tot, malgrat que una vegada repensat, el balanç entre aquests components de la fugida ens acaba semblant positiu, sempre hi ha el dubte de si hem triat la millor opció per a la destinació del nostre viatge.

La destinació, en aquest cas, és l'aigua, però no es pot retreure que penseu: que té l'aigua de particular? Tan sols un àtom d'oxigen unit a dos d'hidrogen; això és la fórmula del aigua, ben senzilla i coneguda. A primera vista, sembla que tot el que calgui conèixer d'un producte químic tan simple es pugui trobar escrit en poques ratlles de qualsevol llibre de química.

L'aigua també és un dels productes més abundants de la Terra, on quasi totalment es concentra en els oceans que la cobreixen en un 71 % de la seva superfície, amb una profunditat mitjana de més de quatre quilòmetres. Per tant, posats a triar, què li hem vist d'exòtic a un producte tan abundant com l'aigua?

3.5. CERCANT-NE L'ORIGEN

Aquesta quantitat immensa d'aigua, formada a l'interior extremament calent del planeta a partir d'àtoms d'oxigen i d'hidrogen,

Aigua

va quedar atrapada per combinació en roques silícies que varen construir la Terra en el seu inici. Les joves molècules, un cop formades, foren transportades a la superfície per rius de lava i alliberades a l'atmosfera en forma de vapor. Quan el planeta es va refredar, les masses nuvoloses producte d'aquesta evaporació, descarregaren l'aigua i originaren el que ara anomenem *oceans*. Malgrat que sembli contradictori, el que un dia foren pedres, avui són oceans.

3.6. L'AIGUA ÉS UN LÍQUID?

El primer que advertim en l'aigua és el fet que és un líquid a temperatura ambient. Vista la mida de la seva molècula, aquesta característica li és perfectament anormal, ja que altres substàncies de fórmula semblant, com l'amoniac (NH_3), el metà (CH_4) i, fins i tot la més propera, el sulfur d'hidrogen (SH_2) són gasos.

Aquesta irregularitat es pot precisar millor amb un terme característic de l'estat líquid, el punt d'ebullició. En concret, els científics sabem avui que el punt d'ebullició d'un líquid depèn, entre d'altres factors, de la grandària de les molècules, seguint el principi que diu que, com més petites són, més baix és el punt d'ebullició. És per això que si comparem l'aigua amb altres substàncies que tenen unes dimensions moleculars similars, com ara les esmentades, l'aigua hauria de bullir a una temperatura tan baixa com -93°C .

Un raonament més acurat que té en compte les lleis que regeixen el sistema periòdic dels elements ens condueix també a un resultat semblant: l'aigua hauria de bullir a una temperatura antàrtica d'aproximadament -80°C . Les propietats dels elements que formen part d'un mateix grup del sistema periòdic varien amb una certa regularitat en passar dels elements més lleugers als més pesants. Tanmateix, les propietats dels seus derivats no varien tampoc a l'atzar, sinó que depenen de la posició que ocupen els seus elements respectius en la taula que va arranjar Mendeleiev.

Això succeeix amb els productes hidrogenats o hidrurs, dels quals l'aigua —o hidrur d'oxigen— n'és un exemple. L'oxigen pertany al sisè grup, juntament amb el sofre, seleni, tel·luri i poloni. Les molècules dels hidrurs respectius tenen fórmules anàlogues a l'aigua (H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2Po) i els seus punts d'ebullició varien

Un viatge extraordinari al món de l'aigua

d'una manera regular en passar del sofre als altres elements més pesants. L'aigua trenca completament aquesta harmonia perquè el seu punt d'ebullició sobresurt bruscament entre els elements del grup i de l'entorn (taula 1) i és molt més alt del que li pertoca. L'aigua no respecta les lleis establertes per la taula de Mendeleiev i desplaça el seu punt aproximadament 180 °C per sobre del que li és previst.

L'estat líquid de l'aigua s'explica per la presència en la seva molècula de dos àtoms petits com els de l'hidrogen, parells aïllats d'electrons en l'àtom d'oxigen i la capacitat d'aquest darrer per atreure fortament altres electrons. Aquests factors fan que les molècules d'aigua perdin la seva independència i s'uneixin a través del que els químics anomenen *enllaços d'hidrogen* (fig. 3). Mitjançant aquests lligams, una molècula d'aigua es pot vincular amb d'altres quatre que, al seu torn, es poden interrelacionar amb d'altres que en són veïnes. Com a resultat d'aquesta ordenació que constantment està en estat dinàmic de formació-desintegració, l'aigua se'ns presenta com un líquid mòbil i no com un gas típic, en el qual les molècules tenen una independència quasi total.

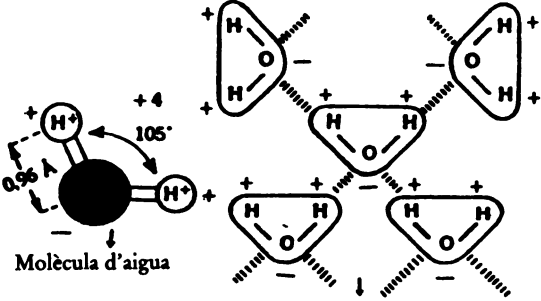
Aquesta peculiar estructura de l'aigua té una altra conseqüència en els seus estats físics. L'aigua es congela i esdevé un sòlid a una temperatura inesperadament alta pel fet que els lligams entre les seves molècules són prou forts. Aquesta és un altra de les característiques de l'aigua que tampoc no segueix les lleis establertes en el sistema periòdic, ja que hauria de convertir-se en gel al voltant dels -100 °C (taula 1).

Aquestes dues propietats de l'aigua tan anòmales en magnitud són la base del primer instrument per mesurar la temperatura. Cu-

TAULA I
Propietats d'alguns hidrurs

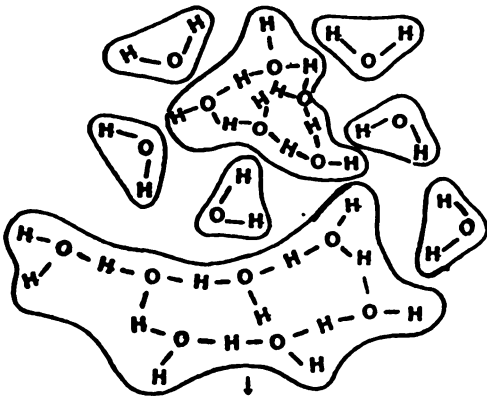
	<i>Punt de fusió (°C)</i>	<i>Punt d'ebullició (°C)</i>
NH ₃	-77	-33,4
OH ₂	0 (-100)	100 (-80)
FH	-83,0	19,5
SH ₂	-85,5	-60,5
SeH ₂	-41,5	-66,0

Aigua

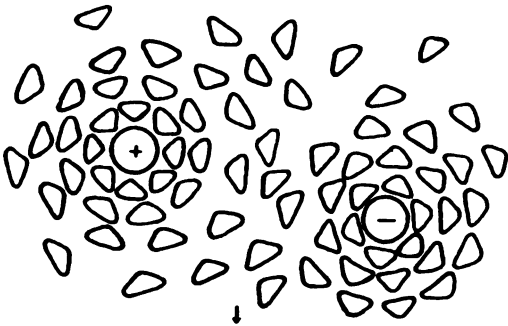


Molècula d'aigua

Estructura dels ponts d'hidrogen formant un polímer d'aigua



Estructura de l'aigua líquida



Hidratació dels ions per l'aigua

FIGURA 3

riosament, quan Celsius va inventar el termòmetre no era conscient que dues irregularitats com la temperatura d'ebullició i la temperatura de congelació de l'aigua permetrien construir un dels instruments de més gran abast.

3.7. EL TITÀNIC, UNA VÍCTIMA FAMOSA DELS ENLLAÇOS D'HIDROGEN

Les exòtiques propietats de l'aigua no s'acaben amb el fet in-sospitat d'ésser un líquid. La majoria dels sòlids tenen una densitat més gran que els líquids dels quals provenen per congelació. Un exemple n'és el benzè sòlid, que s'enfonsa, perquè és més dens, en el si del seu estat líquid. Així mateix, sòlids com ara els metalls són més densos que els líquids que originen per fusió. Lògicament, una peça de metall sòlid no sura i, per tant, s'enfonsa en ésser depositada sobre el mateix metall en estat de fusió.

Aquestes observacions, de les quals es podria fer una llei natural d'abast general, tenen una clara excepció. El gel a 0 °C té una densitat més petita que l'aigua a 0 °C; per tant, el gel sura sobre de l'aigua. Així podem gaudir d'autèntiques muntanyes de gel navegant pels oceans i de paisatges amb rius i llacs recoberts amb un tel de glaç.

Aquesta estranya densitat és també una conseqüència dels enllaços d'hidrogen. Quan l'aigua es congela, les seves molècules tendeixen simultàniament a apartar-se i a aferrar-se fortament d'enllaços d'hidrogen. Cada molècula individual tendeix a retenir fortament lligades les seves veïnes, mantenint-les, però, a una distància més gran que en estat líquid. L'estructura del sòlid resultant és més oberta o buida que la del líquid de partida i, per tant, menys densa.

Aquest fenomen, que hom explica pels enllaços d'hidrogen, ha tingut conseqüències històriques tràgiques, com ara que el viatge inaugural del transatlàntic *Titànic* acabés en una catàstrofe. Com és ben sabut, el *Titànic* deu la seva fama al fet trist que l'any 1912 ensopegà amb un iceberg i s'enfonsà. Des d'un punt de vista estrictament químic, el *Titànic* va ser víctima dels enllaços d'hidrogen que fan que el gel sigui menys pesant que l'aigua i que, per tant, puguin manifestar la seva força brutal en les masses de gel que formen els icebergs.

Aigua

Una vessant ecològica molt més transcendent d'aquest fet és que la congelació dels rius i els llacs es produeix des de la superfície cap a l'interior. La capa de glaç que inicialment es forma aïlla l'aigua de l'interior i la manté líquida al llarg de l'hivern. La vida aquàtica pot, d'aquesta manera, continuar en el fons dels aquífers glaçats en condicions climàtiques extremament rigoroses.

3.8. DILATACIONS INESPERADES

Aquest canvi d'estructura, en passar de sòlid a líquid, fa que l'aigua sigui també anormal en un altre aspecte relacionat amb la densitat. És ben sabut que els cossos es dilaten amb la calor i es contrauen quan es refreden. Aquest principi tampoc no es pot aplicar a l'aigua. El fet que tingui la màxima densitat a una temperatura d'aproximadament 4 °C fa que, per sota d'aquest nivell, si continuem refredant, s'observi que, en lloc de contraure's, augmenta de volum fins a un màxim que coincideix amb el punt de congelació. Ben segur que heu experimentat aquest fenomen en intentar refrescar a corre-cuita una ampolla de bon beure. En posar-la al congelador, el vidre es comporta amb normalitat i es contrau quan es refreda, però l'aigua augmenta el seu volum, i el moment fatídic arriba quan es congela. Els enllaços d'hidrogen un altre cop ens porten al fracàs: l'ampolla es trenca i el contingut es perd dintre del congelador.

La natura sap aprofitar aquest fet per anar reduint a pols pedres tan dures com el granit, i contribueix d'aquesta manera a la formació de nous terrenys. L'aigua de la pluja, un cop ha penetrat i ha omplert les esquerdes que hi ha a les roques, es pot congelar i, per mitjà de la pressió del gel, fragmentar fàcilment la pedra.

3.9. EL COLOR DE L'AIGUA

El primer que se'ns diu de l'aigua és que és un líquid que no té color, olor ni gust. De l'olor i el gust, tots en sabem prou per dir que aquestes propietats sensorials a l'aigua li provenen de les substàncies que hom hi afegeix i dissol.

Un viatge extraordinari al món de l'aigua

Del color de l'aigua pura podem argumentar que, contra un fons blanc, és lleugerament blau si s'observa un gruix d'aproximadament dos metres. El lleuger color de l'aigua és causat pels omnipresents enllaços d'hidrogen. Així, quan una molècula d'aigua vibra, tiba i empeny successivament les veïnes, a les quals està lligada per enllaços d'hidrogen. Aquest moviment es fa gràcies a una petita quantitat d'energia que s'absorbeix en la zona del color vermell de l'espectre visible de la llum que la travessa, que fa que quedi tenyida d'un lleuger color blau cel. Per la mateixa raó, aquests tons blaus també es poden observar en el gel.

3.10. MAGATZEM DE CALOR

Un altre fet sorprenent és que l'aigua té una calor específica anormalment alta. Per a aquesta propietat física també hi ha una norma de compliment general que l'aigua tampoc no respecta. Es compleix que la calor específica d'una substància en estat sòlid és més alta que la de la mateixa substància en estat líquid.

La calor específica de l'aigua líquida és una calor per gram per cada grau de temperatura que s'augmenta; en canvi, per al gel, aquest valor és exactament la meitat. Curiosament, una altra vegada es pren, com a valor unitari i de referència per a una magnitud física, el valor d'una de les substàncies més anòmales que coneixem. Aquesta calor específica tan elevada (l'amoniac és l'únic líquid conegut que té aquesta constant més alta que l'aigua) ens diu que l'aigua té una gran capacitat per emmagatzemar energia. En altres paraules, quan subministrem energia en forma de calor a l'aigua, tan sols una petita part és utilitzada per augmentar la temperatura; la resta hi queda acumulada. Paral·lelament podem dir que, per fondre el gel, necessitem una gran quantitat de calor, molta més que no pas per fondre la mateixa quantitat de qualsevol altra substància. Contràriament, quan l'aigua es congela, aquesta calor és alliberada un altre cop.

Aquesta capacitat calorífica de l'aigua té unes implicacions ecològiques indiscutibles en la regulació del clima. Amb l'arribada dels primers freds, l'aigua es comença a congelar en forma de gel i neu; per tant, la calor que ella ha anat acumulant és alliberada en aquest procés i escalfa la terra i l'aire. D'aquesta manera, el pas cap als dies freds de l'hivern no es fa sobtadament, i podem gaudir de la tardor.

Aigua

Continuant el cicle climàtic, trobem que, en descongelar-se el gel i la neu, es retarda l'arribada dels dies calorosos de l'estiu, car l'aigua està absorbint una gran quantitat de calor en aquest procés, i es produeix, per tant, la primavera.

3.11. EL *GULF STREAM*, UN RIU DE CALOR

Aquesta propietat també possibilita que els corrents oceànics tinguin una gran transcendència en la regulació del clima. Per exemple, el *Gulf Stream*, que arrossega aigua a una velocitat tan lenta com 8 km/h de les zones de clima tropical de les Antilles cap a les regions fredes del nord de l'Atlàntic, va alliberant la calor acumulada a l'atmosfera. Malgrat que les dimensions d'aquest corrent són equivalents a mil vegades el Mississipí, més impressionants són les xifres que indiquen la quantitat de calor implicada en aquest procés.

Aquesta massa d'aigua d'aproximadament 80 km d'amplària per 460 m de fondària (4.000 milions de tones d'aigua per minut) allibera a l'aire una quantitat d'energia equivalent a la que seria generada per la combustió d'uns dos-cents bilions de tones de carbó. Això vol dir cremar les dues terceres parts de la producció mundial de carbó d'un any. Gràcies a l'elevat valor de la calor específica de l'aigua l'energia acumulada per la massa líquida del *Gulf Stream* a les zones càlides del tròpic és alliberada gradualment en les zones fredes de l'Atlàntic Nord. Aquesta energia en forma de calor refreda i escalfa a la vegada zones climàtiques extremes, és a dir, permet temperar o, si més no, evitar violentes fluctuacions de temperatura en una gran part de la superfície terrestre.

3.12. UNA BONA PANTALLA SOLAR

Una altra característica de l'aigua, d'una importància fonamental per al planeta i relacionada amb la gran capacitat per emmagatzemar calor, és la forta absorció en la zona de l'espectre d'infraroig i la transparència de les seves molècules a la radiació visible i ultraviolada pròxima. Aquest fet permet que la radiació solar arribi a la superfície de la Terra durant el dia. Per contra, disminueix la

pèrdua de calor per radiació infraroja durant la nit. D'aquesta manera, l'aigua de l'atmosfera, en atrapar els rajos infrarojos que emet el planeta durant la nit, evita oscil·lacions violentes entre temperatures diürnes i nocturnes.

3.13. UNA TENSIÓ IMPORTANT

Després de llegir aquesta i d'altres informacions, molt possiblement estareu d'acord que la freqüència amb què es donen les meravelles de la natura fa que fenòmens extraordinaris deixin de sorprendre'ns, ja que formen part de la rutina de cada dia. Un dels molts que podríem esmentar és el fet que la pluja es manifesti en forma de gotes d'aigua més o menys rodones. Darrera aquesta singularitat s'amaga una de les excèntriques propietats de l'aigua: la tensió superficial.

Excepte el mercuri i algunes sals en estat de fusió, l'aigua té la tensió superficial més alta que qualsevol substància coneguda, i és per això que podríem dir que és anormalment alta. La tensió superficial ens dóna una idea de les forces que fan que l'aigua no s'estengui en una superfície com ho farien l'oli o la gasolina i que es mantingui en forma de gotes.

Si l'aigua no tingués aquesta gran tensió superficial, amb l'ajut de la brisa més insignificant el mar vessaria i s'estendria per sobre de les costes que l'envolten. També, poca cosa farien els impermeables i els paraigües davant d'una aigua amb poca tensió superficial, ja que seria capaç d'infiltrar-se pels forats més recòndits. Per sort, l'aigua rebaixa fàcilment aquesta tensió en dissoldre petites quantitats de productes que en diem *tensioactius*. Aquest fenomen, que no presenten altres líquids, ens permet entendre per què l'aigua o, en aquest cas, la saba dels arbres pot ascendir pels vasos capil·lars dels seus troncs fins a distàncies insospitades de noranta metres o més d'altura per alimentar-ne les parts més altes. Així mateix, té sentit fregar-se les mans amb la pastilla de sabó i afegir detergent a l'aigua per rentar la roba o els plats, ja que, altrament, la gran tensió de l'aigua no ens permetria aquestes pràctiques d'higiene.

3.14. UNA ATURADA EN EL CAMÍ

Fins aquí, no us sembla que ja tenim prou arguments, amb les propietats esmentades, per entendre que l'aigua és qualsevol altra cosa menys un líquid típic? No és arriscat assegurar que us serà difícil de trobar una propietat de l'aigua que se'n pugui dir «normal».

Aquest viatge d'aproximació al coneixement de les propietats de l'aigua ens ha portat a veure algunes de les conseqüències que això té en l'entorn natural que ens envolta. Ara bé, aquestes excentricitats de l'aigua són també d'una importància capital en molts aspectes de la ciència i la tècnica. Aquesta opció, malgrat que sigui temptadora, ens portaria per camins més civilitzats, molt lluny dels nostres objectius inicials. Per tant, el viatge continuarà per indrets més agrests per fer-vos fruir del fascinant paper que l'aigua té a mantenir, a suportar i fer possible la vida en el nostre planeta.

3.15. RESPIRAR, UNA ACTIVITAT VITAL

L'aigua intervé en quasi totes les reaccions bioquímiques que governen el metabolisme i el creixement. Un bon exemple n'és la manera que té el cos humà de proveir-se d'energia. Els aliments que prenem ens aporten hidrats de carboni, que són els precursors de l'energia necessària per portar a terme totes les funcions fisiològiques. La conversió d'hidrats de carboni en energia es pot representar simplement, en termes químics, per la combustió de la glucosa en presència d'oxigen per formar aigua i diòxid de carboni. Aquesta informació es pot representar esquemàticament de la manera següent:



El volum d'aigua que un ésser humà consumeix en un dia es situa al voltant dels 2,5 litres. Aquesta quantitat d'aigua es perd en forma de vapor per la respiració i com a líquid per la suor i l'orina. Malgrat que el menjar i el beure aporten la major part d'aquesta

Un viatge extraordinari al món de l'aigua

aigua, la combustió dels aliments segons l'equació anterior n'és un altra font. Segons uns càlculs senzills, aquest procés ens aporta uns 0,3 litres d'aigua per dia i persona i ni més ni menys que 32 milions de calories aproximadament! Si aquesta energia fos alliberada en forma de calor, es produiria un augment fatal de la temperatura corporal de 26 °C. Els organismes tenen mitjans per mantenir la temperatura corporal constant i conduir aquesta energia cap a utilitats vitals. Això és possible per mitjà d'una sèrie de subtils i complexes reaccions químiques, cada una d'elles regulada per un enzim, en les quals l'aigua també té un paper molt important.

Val a dir també que aquesta reacció necessita 185 litres d'oxigen per dia i per persona. Si considerem que l'aire té un 21 % d'oxigen i que els pulmons humans tenen una eficiència del 14 %, tot plegat vol dir que diàriament hem de respirar uns 6.300 litres d'aire. Encara que aquestes xifres no es relacionen amb el cas de l'aigua, convindreu que ens donen una idea clara de fins a quin punt l'home és dependent del seu entorn.

3.15. LES PLANTES, ALIADES INCONDICIONALS

Si els hidrats de carboni i l'oxigen que els animals utilitzen per via de la respiració no fossin regenerats, les reserves d'aquests principis s'acabarien ben aviat. L'equilibri natural és aconseguit mitjançant el treball de les plantes, que fan la mateixa operació però en sentit contrari. A partir d'aigua i de diòxid de carboni, amb la intervenció de l'energia del Sol sintetitzen els hidrats de carboni i generen oxigen. El regne vegetal, per a aquesta senzilla i vital operació, necessita cada dia un volum de 3 bilions de litres d'aigua. La grandiositat d'aquesta xifra ens reafirma en la conclusió de la total dependència de l'home respecte al seu entorn i, en especial, respecte al treball de les plantes per subministrar-nos aliments o oxigen.

3.17. DISSOLVENT UNIVERSAL

L'aigua és un dels millors dissolvents coneguts. Per portar a terme la seva acció, ha de debilitar les forces que actuen entre els àtoms o les molècules que formen part de les substàncies sòlides.

Aigua

En debilitar aquestes forces, les molècules poden separar-se de la superfície del sòlid i passar al si de l'aigua. D'aquesta manera, un terròs de sucre ens endolceix el cafè o els ions de la sal ens salen el menjar. Una explicació més acurada per a aquest fenomen implica fer ús de l'estructura de l'aigua. L'aigua dissol el sucre perquè les molècules de tots dos poden formar enllaços d'hidrogen entre si. Així mateix, la sal es dissol en aigua perquè les molècules d'aigua simulen l'entorn dels ions de la sal en la seva estructura de cristall. Tècnicament, això s'explica perquè les molècules de l'aigua tenen una forma angular amb un moment dipolar permanent, una constant dielèctrica alta i uns enllaços d'hidrogen forts.

3.18. CIMENT BIOQUÍMIC

Encara que dissoldre i cimentar semblin contradictoris, un altre aspecte del poder dissolvent de l'aigua és el fet que actua com a ciment bioquímic en el sentit que pot suportar o estabilitzar estructures biològiques. Per intentar aclarir aquesta contradicció aparent, podem examinar un exemple d'estructura que estabilitza l'aigua: els enzims.

Amb trets generals, podem dir que els enzims són substàncies que la natura ha desenvolupat per tal de fer possible les reaccions bioquímiques necessàries per al creixement, el metabolisme i les altres funcions fisiològiques. Els enzims són proteïnes, molècules gegants, construïdes per les cèl·lules en unir el cap i la cua de molècules molt més simples anomenades *aminoàcids*. La idea d'una estructura com aquesta està molt ben representada per un collaret de perles en el qual les perles són els aminoàcids. Els enzims, com els collarets de perles, es poden disposar de moltes maneres en l'espai, cargolant-se, torçant-se o plegant-se. Aquesta disposició espacial dels enzims és tan important que podem dir que, per tal d'exercir la seva activitat, per a cada enzim hi ha tan sols una manera de disposar-se en l'espai i que aquesta és diferent per a cada un d'ells.

Realment els científics encara no coneixem prou bé el conjunt de forces que fan possible aquesta disposició particular de cada enzim en l'espai (vegeu, per exemple, l'estructura tridimensional de la α -quimotripsina a la figura 4). Ara bé, s'ha comprovat que l'ai-

Aigua

El paper estructural de l'aigua en la biologia no es limita als enzims, els quals hem pres com a exemple. Així mateix, l'aigua ajuda a mantenir la integritat d'altres estructures biològiques essencials, com és ara la doble hèlix de l'ADN.

3.19. UN MITJÀ DE TRANSPORT

De les funcions estructurals de l'aigua podríem treure la conclusió que aquest líquid té un paper simplement estàtic. L'altra cara de la moneda és l'aigua vista com a fluid biològic. L'aigua transporta els components essencials per a la vida, com ara nutrients i oxigen, als llocs on aquests són requerits i, de tornada, recull els productes resultants del metabolisme que han d'ésser necessàriament excretats. Per il·lustrar aquest comportament, tan sols a tall d'exemple, es poden donar les xifres següents. Cada bategada del cor fa moure 70 ml de sang, i, ates que ho fa 70 vegades per minut, un càlcul senzill ens diu que cada dia el cor fa circular, per tot el cos, aproximadament 7.000 litres de sang. També altres òrgans, com són els ronyons, per portar a terme la seva funció purificadora han de reciclar cada dia quantitats considerables d'aigua.

3.20. DISTRIBUCIÓ *VERSUS* DISSOLUCIÓ

El fet que l'aigua tingui un gran poder dissolvent ens pot fer creure que els éssers vius, com les dissolucions, tenen una composició d'aigua homogènia. Les diferents formes de vida i els diferents teixits d'un mateix individu tenen diferents proporcions d'aigua. Dos casos contraposats: el cos humà i la medusa tenen, respectivament, el 60 % i el 99,5 % (en pes) d'aigua en la seva composició corporal. Aquestes xifres no volen dir que la distribució de l'aigua en els seus cossos sigui uniforme. Per a l'home, el cervell i els músculs són els òrgans més rics en aigua, mentre que els ossos i els greixos són els més pobres.

A escala microscòpica i cel·lular hi ha també una distribució irregular. Però a part de saber que cada cèl·lula necessita un mínim d'aigua, hem de reconèixer que som molt ignorants de les propietats de l'aigua dintre de la cèl·lula. L'estat, la distribució, la funció

i, fins i tot, els mecanismes de control d'entrada i sortida de la cèl·lula ens són encara desconeguts. És per això que no tenim cap explicació per a fets com aquest. En refredar els teixits, ens trobem que el 20 % de l'aigua que contenen no es congela fins i tot a temperatures molt baixes. Sembla com si algunes molècules d'aigua es trobin encloses i fixes de tal manera que, quan la temperatura baixa, no poden anar a cercar el seu lloc als cristalls de gel que les seves veïnes ja han format.

3.21. ENTORNS EXTREMS

L'aigua té una densitat tan alta en comparació amb l'aire que fa que qualsevol cos sigui aproximadament vuit-centes vegades més lleuger en l'aigua que no pas en l'aire. Aquest és un motiu suficient perquè un animal o una planta aquàtics no necessitin un esquelet d'estructura tan complexa com els que calen per a la vida terrestre. Ara bé, no totes les propietats de l'aigua comporten avantatges per a la vida, com és un esquelet més simple. El fet que l'oxigen tingui una solubilitat molt limitada en l'aigua, fa que respirar en el si d'aquest medi sigui un problema molt important. Els animals i les plantes aquàtics han hagut de resoldre aquest problema desenvolupant sistemes de respiració molt sofisticats, com ara les brànquies o ganyes.

Com podem apreciar, el fet de viure envoltat d'aigua no és un gran avantatge, i tampoc no ho és viure en la més completa sequedat del desert. Els organismes que han aconseguit viure en aquestes terres tan seques no són, des de cap punt de vista, menys dependents de l'aigua; al contrari, el preu que han hagut de pagar per poder sobreviure en aquestes condicions és el desenvolupament de mecanismes molt refinats de conservació d'aigua.

3.22. L'AIGUA ÉS LA MATRIU DE LA VIDA

Totes les experiències que hem anat recollint en aquest curt viatge ens aboquen a una sola conclusió: l'aigua i la vida en aquest planeta són dues coses perfectament unides i inseparables. La vida ha hagut de fer-se compatible amb les propietats extraordinàries

Aigua

d'una de les poques substàncies que no contenen carboni que es presenta en estat natural com a líquid a la Terra, i això ha fet que l'aigua hagi esdevingut la matriu de la vida.

Per acabar, res millor que la crua objectivitat de les xifres per incidir en aquesta interrelació fonamental entre aigua i vida. Les tres formes de l'aigua —gel, líquid i vapor— són molt abundants a la Terra, però ben poca proporció està disponible per al consum humà. El 97 % del total d'aigua és massa salada i el 75 % de l'aigua dolça està en forma sòlida immobilitzada en els gels polars. Tan sols, entre la resta, és a dir, l'1 % de l'aigua total, és aigua potable, però la major part és aigua subterrània a la qual no podem accedir. En definitiva, tan sols el 0,05-0,03 % de l'aigua total, és a dir, l'aigua dels llacs i la que corre pels rius, està immediatament disponible.

Aquesta aigua dels rius, prové, evidentment, de l'atmosfera. A l'aire de l'atmosfera arriba, per evaporació de l'aigua marina, una quantitat anual que es pot estimar en uns 450.000 bilions de litres. Aquesta quantitat equival a una alçària d'aigua de 106 cm repartida uniformement en la superfície del planeta. El 75 % d'aquesta massa de vapor retorna directament als oceans en forma de pluja i una gran part hi va a parar a través dels rius. El contingut d'aigua de l'atmosfera és d'uns 12.000 bilions de litres; és per això que es calcula que l'aigua atmosfèrica es recicla trenta-set vegades cada any. Com podem constatar, el cicle de l'aigua en el planeta és molt complex, i l'aigua dolça és una mínima part de tot el procés; pertorbar-lo pot comportar conseqüències desastroses. La vida està lligada a una substància que se'ns afigura abundant, però que en realitat és un bé prou escàs com per no malgastar-lo. Mantenir aquest factor de vida no és una qüestió científica sinó econòmica i política, i per tant de difícil compromís. Mentre no es trobi una solució satisfactòria que faci que l'aigua deixi d'ésser un problema, tots hi podem contribuir: no la malgastem.

AGRAÏMENTS

Amb l'ajut de les transparències en color cedides per l'Oriol Alamany, l'encís i la bellesa de l'aigua van poder ésser apreciades sense l'ajut de paraules innecessàries en la presentació d'aquesta conferència.

4. ECOLOGIA I EVOLUCIÓ ALS MEDIS AQUÀTICS

Cristian R. Altaba*

La biosfera és fonamentalment líquida. Certament, els éssers vius contenen aigua en una proporció considerable, de manera que en una mitjana general aquesta és el component majoritari de la matèria viva. En els casos concrets, però, el contingut d'aigua varia dintre de límits força amplis. Així, pot ésser summament baix en algunes formes de resistència a ambients eixuts, com ara algunes llavors que es mantenen viables durant segles, o animalets com els tardígrads, capaços d'entrar en un estat temporal de vida latent quasi secs del tot. A l'altre extrem, gairebé tot el cos pot ésser aigua, com passa en animals marins dels grups dels cnidaris i ctenòfors. Ara bé, l'afirmació inicial sobre la liquidesa biosfèrica es refereix no sols als organismes vivents, sinó a la totalitat de la regió de l'Univers ocupada per la vida.

Considerem algunes dades. Les tres quartes parts de la superfície de la Terra estan cobertes pels oceans, els quals tenen una profunditat mitjana de quatre kilòmetres (un xic més del que hauríem pensat intuïtivament). A més, cal afegir totes les aigües que no són marines, com ara fonts, rius i llacs de tota mena i extensió. En canvi, la part de la biosfera formada per ecosistemes terrestres, la que ens és més coneguda i la que habitem, ocupa només una primíssima capa adherida per damunt (i una mica per dins) de menys d'una cinquena part de la superfície planetària. Atès que ho desconeixem

* Institut d'Estudis Avançats de les Illes Balears (CSIC-UIB). Ctra. de Valldemossa, km 7,5. 07071 Palma de Mallorca.

Aigua

quasi tot de moltes regions marines, lacustres i fluvials del món, hom pot concloure que vivim en un planeta en bona part inexplorat.

L'aigua és un component majoritari però també essencial dels éssers vius: la vida sense aigua no pot existir..., però pot sorprendre pensar que l'aigua tampoc no existiria, almenys tal com la coneixem, sense la vida mateixa. Sabem, en aquests moments, que la composició de l'atmosfera actual és deguda a l'efecte dels organismes vius des d'èpoques remotes; des de llavors ha plogut molt, d'una manera literal i lligada a l'activitat biològica. La història d'aquest planeta, doncs, és en gran mesura el resultat de la interacció entre l'aigua i la vida que hi pul·lula.

L'evolució biològica ha estat fortament condicionada per les limitacions que imposen les característiques de l'aigua. Les propietats físico-químiques d'aquest compost i les lleis de la dinàmica de fluids delimiten les possibilitats que té la vida. La mida, els moviments, l'alimentació, la reproducció, la fisiologia..., tot el disseny dels organismes és un cúmul de solucions a les pressions selectives d'una realitat concreta. Totes aquestes solucions pertanyen al conjunt afitat de realitats funcionals, dins de la infinita gamma de possibilitats imaginables.

L'evolució, però, és molt més que pura enginyeria. La teoria de l'evolució (l'explicació científica d'un fet empíric) constitueix una visió més àmplia de la vida. Aquesta és el resultat d'un procés molt llarg de solucions que mai no són del tot òptimes, sinó més aviat compromisos entre l'òptim teòric i les limitacions de forma i funció preexistents. Atesa la irrepitibilitat de cada situació ambiental i orgànica particular, l'evolució té un component històric molt gran: no es pot fer marxa enrera ni es pot esborrar el passat. La història és, en aquest sentit, la suma d'esdeveniments passats, únics i irrepetibles, que menen al present. Quan observem un organisme, cal pensar que és el resultat de la selecció natural actuant sobre un material complicadíssim i que no admet qualsevol canvi.

L'aigua que forma part de la biosfera és en moviment continu. Els ecosistemes aquàtics, que es defineixen com aquells ambients on els organismes estan en contacte directe amb aigua líquida lliure, suporten un flux més o menys intens del medi. Per sobre de tot, és la dinàmica de la massa d'aigua envoltant el que determina la supervivència dels organismes. Nosaltres, els humans, tampoc no escapem d'aquest fet general: conèixer la biologia dels medis aquàtics,

doncs, és imprescindible per a comprendre la nostra relació amb l'aigua mateixa.

La circulació global de l'aigua s'anomena *cicle hidrològic*: la pluja llisca o s'infiltra i forma corrents per dins i per damunt de les terres emergides fins a la mar, on s'evapora per formar els núvols, els quals són l'origen de la pluja. També hi ha camins alternatius, com és ara la formació de llacs i gèleres, però l'esquema general ens permet de fer un viatge interessant, tot anant contracorrent. Així, iniciem el tomb, literalment, pels núvols.

La radiació solar que arriba a la Terra escalfa la superfície sòlida del planeta, però també els embolcalls líquid (la hidrosfera) i gasós (l'atmosfera). Com que la Terra és més o menys esfèrica i gira entorn del seu propi eix, els raigs solars arriben amb una orientació diferent segons la latitud i l'època de l'any. A l'equador, els raigs solars arriben amb una orientació perpendicular a la superfície de la Terra. A mesura que anem vers els pols, però, hi arriben més i més obliquament, de manera que la calor es distribueix sobre una superfície major. Això provoca diferències de temperatura que causen una distribució no homogènia de l'evaporació, i també el moviment de masses importants d'aire i aigua.

Els éssers vius són molt afectats per aquest fenomen: mentre que a les aigües tropicals la temperatura és favorable i més o menys constant, a les regions polars el metabolisme resulta disminuït. Prop de l'equador, allà on l'aigua de la mar mai no cau per dessota els vint graus centígrads, es desenvolupen els esculls de corall: es tracta de construccions de dimensions inversemblants, certament molt més grans que les obres humanes, però els constructors són pòlips diminuts que segreguen un embolcall calcari on viure. Els pòlips s'alimenten de la llum del sol, car contenen algunes fotosintètiques unicel·lulars dins de llurs teixits, i per això necessiten, a més d'aigua càlida, molta llum i aigua neta.

Allà on l'aigua és molt freda, en canvi, cal evitar la formació de gel dins del cos, la qual cosa fa que hi hagi anticongelants en concentracions elevades, per exemple a la sang de molts peixos antàrtics. Per als animals que tenen mecanismes propis de generació de calor, la situació no és tan desfavorable, encara que es tracta de mantenir un metabolisme costós. Però cal també tenir dispositius per a mantenir l'escalfor: capes de greix subcutani suficients, com en les foques i les balenes, i xarxes capil·lars per a l'intercanvi

Aigua

tèrmic, que minimitzen les pèrdues allà on hi ha teixits ben irrigats en contacte amb el medi extern (aletes, brànquies, etc.).

La circulació de fluids sobre la superfície del planeta constitueix el motor principal de la biosfera. L'escalfament d'una massa d'aire comporta una disminució de la seva densitat, per la qual cosa tendeix a ascendir. Ara bé, el mateix escalfament causa l'evaporació de l'aigua, que passa a formar part de la massa d'aire calent en forma de vapor. En ascendir vers capes més elevades de l'atmosfera, es dona un refredament del conjunt, i llavors es desencadena el procés invers: l'aigua torna a l'estat líquid —forma núvols primer i pluja després— i l'aire augmenta en densitat i tendeix a descendir.

Si recordem les diferències latitudinals en la intensitat de l'escalfament produït pel sol, podem explicar, amb un esquema prou senzill, l'existència de bandes climàtiques a escala mundial. L'escalfament variable amb la latitud provoca la formació de cel·les de convecció en la circulació atmosfèrica global. A l'equador, on l'escalfament és màxim, l'aire calent i carregat de vapor d'aigua ascendeix, i dona lloc a pluges intenses. Aquesta és la zona ocupada per les pluviàsilves, on molts organismes aquàtics viuen en indrets insospitats. Per exemple, sobre les plantes la pluja forma bassiols en fulles i troncs: són les anomenades *fitotelmes*, petits cocons on hom pot trobar un seguit d'espècies, algunes d'elles, com diversos mosquits, adaptades específicament a aquest hàbitat.

En refredar-se, l'aire descendeix sobre les regions intertropicals com una massa d'aire sec; per això hi ha deserts en aquestes regions, a ambdós hemisferis. Els rierols i els llacs que hi ha als deserts contenen faunes i flores del màxim interès, car, a causa de l'aïllament extrem que pateixen, s'hi han diferenciat moltes espècies que tenen distribucions geogràfiques sovint restringides a una àrea de pocs metres. L'arribada de la civilització (no només la occidental) en aquests indrets remots és sovint una catàstrofe, car l'alteració o fins i tot la destrucció dels ambients naturals dels oasis comporta l'extinció de les espècies endèmiques. La magnitud d'aquest problema es coneix gràcies al seguiment d'algunes zones del sud-oest de Nord-amèrica, on se sap que han desaparegut dotzenes d'espècies de peixos i amfibis, i probablement centenars d'organismes més petits i menys estudiats.

A les latituds temperades, l'aire escalfat de nou arran de la superfície torna a ascendir i origina una altra banda de climes humits. Finalment, quan es torna a refredar, l'aire cau sobre les regions po-

lars, que, encara que molt fredes, són desèrtiques pel que fa a precipitacions.

Aquest model de circulació té qualque complicació important en la realitat. En primer lloc, el moviment de translació terrestre, en tenir lloc sobre un pla inclinat respecte a l'eix de rotació, origina el canvi d'estacions al llarg de l'any: quan és estiu al nord, és hivern al sud, i a l'inrevés. Molts ocells i alguns insectes emigren cada any de les latituds altes, on han criat aprofitant el bon temps, i es desplacen vers latituds més baixes, o fins i tot cap a l'hemisferi oposat.

Amb el canvi d'estacions, l'equador climàtic es desplaça sobre l'equador terrestre. Així doncs, les bandes climàtiques es desplacen un xic latitudinalment. A les regions intertropicals, això causa l'alternança d'una estació seca i una de plujosa. Per als animals que habiten els rius d'aquestes latituds, les crescudes són un temps d'abundor, car es poden desplaçar per zones submergides extenses i molt productives. Al bosc de ribera inundat creixen organismes aquàtics, i quan les aigües tornen a baixar hom pot trobar, per exemple, esponges d'aigua dolça, ja assecades, damunt de les branques. També el bosc aprofita la crescuda, com passa a l'Amazònia, on hi ha peixos que s'alimenten dels fruits dels arbres i dispersen les llavors.

A l'estació seca, però, molts rius es redueixen a un conjunt de basses separades, on es refugien els qui no poden resistir enterrats al fang i no han mort en un tram que s'ha eixugat. A les basses té lloc encara una gran mortaldat deguda a la superpoblació, a la depredació facilitada i a l'activitat dels animals terrestres que hi van a beure i banyar-se. Quan tornen les pluges, es produeix l'espectacle de milions de peixos remuntant els rius, una migració de vegades tan llarga que és comparable a la dels ocells. Aquest costum d'anar contracorrent és freqüent en els animals que habiten els rius, i té la funció essencial de contrarestar l'arrossegament continu. Els organismes que no poden moure's a una velocitat suficient han inventat maneres d'utilitzar altres que sí que ho poden fer: per exemple, les nàiades, els grans bivalves d'aigua dolça, tenen una fase larvària que és paràsita temporal en la superfície dels peixos.

Una altra complicació en el model de circulació atmosfèrica global està en la rotació terrestre, que origina una acceleració perpendicular a la direcció del moviment, anomenada *acceleració de Coriolis*. Aquesta força és responsable del fet que l'aigua d'una pica

Aigua

s'escoli fent un remolí, i en un sentit contrari a cada hemisferi. Aquí rau l'origen dels vents alisis, fonamentals per al clima de les regions tropicals. Amb aquests vents es poden dispersar a grans distàncies els ous i altres formes de resistència d'organismes que viuen en aigües temporals; aquest és el cas de crustacis que habiten extenses regions estepàries i semidesèrtiques de l'Antic Món.

Prop dels cercles polars, la desviació origina el vent polar, que bufa en direcció est. L'acceleració de Coriolis torna a causar problemes quan qualsevol desviació del vent polar s'amplifica en forma d'una sinuositat, coneguda per *ona polar*, que acaba desprenent-se com un anell que gira. L'impacte d'aquest sistema de perturbacions sobre els ecosistemes aquàtics és molt fort, perquè obliga els organismes a tenir la capacitat de resistir canvis tèrmics sobtats. A més, el vent pot bufar amb molta intensitat i causar la barreja de l'aigua dels llacs. Després de l'estiu, aquesta tendeix a estar estratificada, amb les capes més calentes, i per tant menys denses, situades al damunt; a les capes inferiors, l'oxigen pot arribar a esgotar-se, però s'hi acumulen els nutrients que cauen des de les capes situades per damunt. Així doncs, quan es produeix la barreja vertical, els llacs de les regions temperades augmenten llur productivitat, car es troben junts l'oxigen, la llum i els nutrients.

Els relleus de les terres emergides formen barreres que obliguen els vents a ascendir: per això plou on les muntanyes aturen els vents, i en canvi hi ha regions eixutes on el vent, ja havent descarregat l'aigua que contenia, arriba de les muntanyes. L'efecte barrera origina zones amb pocs rius a la banda arrecerada; com que els pòlips dels coralls no suporten salinitats baixes, a moltes illes tropicals els esculls coral·lins se situen a la banda eixuta.

L'efecte del vent sobre la superfície de la mar és igualment important. Com passa als llacs, la fricció que resulta posa en moviment les capes superficials, que al seu torn arrosseguen capes més profundes. A causa de l'acceleració de Coriolis, però, a una certa fondària el moviment net d'una gran massa d'aigua és perpendicular a la direcció del vent, cap a la dreta a l'hemisferi nord, i a més fondària pot arribar a ser oposat al vent. Un vent oblicu a la línia de costa, doncs, pot generar un moviment net de l'aigua mar endins: les capes profundes ascendeixen i duen els nutrients acumulats a una fondària prou petita perquè hi arribi la llum del sol, amb la qual cosa té lloc una proliferació de fitoplàncton. En aquestes zones d'aflorament té lloc un increment de la productivitat marina,

d'aproximadament un ordre de magnitud respecte a la mitjana dels oceans.

Els afloraments més importants estan localitzats a les zones afectades pels vents alisis, al davant de costes desèrtiques: Namíbia, Sàhara, Califòrnia, Somàlia i Perú. Aquests noms són coneguts a causa de les guerres que hi han tingut lloc en temps poc o molt recents... No ha d'estranyar que es tracti d'indrets amb recursos naturals excepcionals: d'una banda, els caladors de pesca són d'una prodigalitat fabulosa, per bé que en els darrers anys ha minvat a causa d'una sobreexplotació cobdiciosa i insensata, i de l'altra, hi ha jaciments molt importants de fosfats. Aquests minerals s'hi han format per acumulació en el sediment dels excedents d'ecosistemes marins accelerats per la disponibilitat de nutrients i llum. En bona part, també hi han intervingut els ocells marins, que mengen a la mar però aporten els excrements o *guano* a la costa durant l'època de nidificació, quan es congreguen en concentracions inusitades.

El contingut salí de l'aigua marina és força constant arreu del planeta. Les petites diferències que hi ha, però, resulten d'una gran importància en el funcionament dels oceans. Això es deu al fet que una major concentració de sals implica una densitat més elevada, de manera que la salinitat és tan important com la temperatura quant a determinar l'ascens o l'enfonsament d'una massa d'aigua. Com a factors que afecten la salinitat, cal destacar la dilució a causa de l'aport d'aigües dolces per la pluja i els rius, i la concentració que resulta de la formació de gel, en passar una bona part dels soluts de l'aigua que es glaça a l'aigua líquida que hi ha just per sota. Amb aquests mecanismes, ja podem copsar la rellevància de l'anomenada *circulació termohalina*.

Tant a causa dels vents com de les diferències de temperatura i la salinitat, es formen els corrents marins. Per a comprendre la circulació oceànica global cal tenir present la geografia real, que no és gens regular: per exemple, hi ha més oceà, i és més continu, a l'hemisferi sud que no al nord.

L'aigua de les grans profunditats oceàniques, que procedeix de les regions polars a causa de la seva baixa temperatura i elevada salinitat, es forma majoritàriament prop de l'Antàrtida, i en menor proporció a l'oceà Àrtic. Les regions àrtiques de l'Atlàntic i el Pacífic aporten aigües que es mouen a una menor profunditat. L'homogeneïtat i els moviments de les capes profundes sembla que tenen un paper important en la dispersió de molts organismes ma-

Aigua

rins, que es troben a poca fondària prop dels pols, però arreu a fondàries considerables.

Els oceans són, de llarg, el medi aquàtic més extens i més antic. A la mar tenen llur origen tots els embrancaments del regne animal i possiblement la vida mateixa. Una xarxa fina pot recollir en poc temps una selecció impressionant de formes de vida a qualsevol mar. Aquests organismes flotadors reben el nom col·lectiu de *plàncton*, i per llur abundància i diversitat són un component fonamental de la biosfera. Per tal d'evitar l'enfonsament, els organismes planctònics tenen una gran superfície relativa respecte al volum del cos, cosa que aconsegueixen amb formes extravagants i apèndixs sorprenents. Molts tenen esquelets reduïts per a minimitzar el pes, i d'altres contenen una gran proporció d'aigua, o fins i tot flotadors com ara els greixos de les diatomees, o el gas que infla la part superior dels sifonòfors, meduses colonials que tenen una veritable vela que sobresurt vers l'exterior.

Al plàncton hom troba algues unicel·lulars de formes i mides molt variades, un repertori encara poc conegut de bacteris, multitud d'animals especialitzats a viure entre dues aigües i legions de larves. La identitat d'aquestes larves és molt variada, car són molts els animals marins que passen una etapa juvenil al plàncton. Aquesta etapa pelàgica del cycle vital aprofita l'abundància de recursos del plàncton, i alhora possibilita la dispersió de les poblacions amb els corrents. Així, en aquells grups on hi ha espècies amb larves planctòniques i larves que viuen com els adults sobre el fons, les primeres tenen distribucions geogràfiques molt àmplies, mentre que entre les segones abunden els endemismes de regions sovint molt limitades. Quan les larves experimenten la metamorfosi i cauen al fons per a menar la vida adulta, cerquen indrets apropiats per a viure-hi, i sempre entren en competència amb altres individus de la mateixa o d'altres espècies.

La «pluja» de juvenils que acaben una etapa al plàncton es pot considerar relativament uniforme. Com que està formada per moltes espècies distintes, no es pot predir a quina pot pertànyer el nou vingut que s'instal·la en un punt concret. La diversitat d'espècies amb requeriments ecològics semblants, com ara molts peixos dels esculls coral·lins, es pot mantenir amb aquesta mena de loteria a nivells força elevats. Un mecanisme semblant opera sobre la diversitat del plàncton, on cada situació de llum i nutrients podria afavorir una o poques espècies d'algues, però el moviment i la bar-

reja de l'aigua fa que mai cap d'elles no arribi a dominar del tot.

Alguns llacs particularment extensos i antics contenen faunes excepcionalment riques i amb moltes espècies que no es troben enlloc més. El Baikal, el Tanganyika, l'Ocrida i d'altres estan situats en fosses tectòniques, de manera que s'impedeix el rebliment pels sediments arrossegats pels rius que hi desemboquen. Aquests llacs contrasten amb tots els altres pel que fa a llur antiguitat, que en lloc d'ésser de pocs segles o mil·lennis, és de l'ordre del milió d'anys. Les formes dels animals que hi viuen recorda, sovint d'una manera francament sorprenent, la d'altres que viuen a la mar. Hom havia pensat que es tractava de trossos de mar aïllats pels canvis geològics, però avui és clar que són faunes originades localment a partir dels elements que viuen als rius propers. Com a la mar, a molta fondària el sediment és molt tendre, de manera que cal tenir un cos ample i amb expansions per a desplaçar-s'hi. Com al litoral marí, les ones generen un ambient amb flux turbulent, i cal poder evitar ésser arrossegat, mitjançant formes baixes o arrodonides i mecanismes de fixació a les roques. També hi ha una intensitat de depredació comparable a la que es dona a la mar, i els esquelets de protecció formen punxes i engruiximents més propis d'animals marins. Com als esculls coral·lins, la diversitat de peixos és sovint astronòmica; però es tracta d'espècies molt relacionades filogenèticament, que s'han diferenciat modificant intensament llur aspecte i *modus* de vida.

La convergència entre les faunes de diferents llacs i la mar demostra que les pressions selectives poden ésser semblants, independentment de la salinitat. Quan dues masses d'aigua tenen una dinàmica comparable, si hi ha un temps suficient, la vida adopta solucions semblants, encara que a partir de materials molt diversos.

5. LA CONTAMINACIÓ GLOBAL DE LES AIGÜES: QUÍMICA, MICROBIANA I RADIOACTIVA

A. Giner-Sorolla*

L'inici de la filosofia i de la ciència per l'escola milèsia durant el segle VI marcà una innovació decisiva en la història quan, per primera vegada, els elements màgics i sobrenaturals no apareixen en llurs concepcions del món, i en el seu lloc es presenten explicacions de l'origen del món i de la vida sobre fonaments racionals. La qüestió que més atreia l'atenció dels primers filòsofs fou el concepte de la matèria còsmica, l'*arkè*, de la qual tots els objectes materials s'originaven i a ell revertien de nou. Dintre d'aquesta concepció, es pressuposava la unitat material del món; una unitat que no ha estat determinada fins al segle XIX per l'anàlisi espectroscòpica dels cossos estel·lars de l'Univers.

El primer objecte considerat com a matèria elemental fou l'aigua, com ho proposà Tales de Milet, qui va observar que tots els sers vius de la natura eren humits, contenien aigua, i que l'envelliment i la mort eren una contínua deshidratació. El fet de considerar que l'aigua és l'element bàsic de l'Univers por semblar un concepte precursor del coneixement modern, en el sentit que l'hidrogen, el seu component majoritari, és l'element més senzill i abundant de l'Univers, és el combustible estel·lar que dona vida a la Terra i és el constituent primordial dels sers vius. Si bé científics com B. Russell ho han considerat en aquest sentit, és una extrapolació desentertada.

La Terra és l'únic planeta del sistema solar que conté aigua

* College of Medicine, University of South Florida. Tampa, EUA.

Aigua

abundantment, i on s'ha desenvolupat la vida; quant al seu origen, s'atribueix en part a emissions volcàniques, per desplaçament de l'aigua de cristallització de minerals per l'elevada temperatura i, a més, per l'aportació de l'impacte de cometes en èpoques remotes.

L'aigua és el principal component de tots els sers vius; en l'home constitueix un 70 % del pes del cos. En l'aigua, H_2O , l'àtom d'oxigen s'uneix a dos d'hidrogen que ocupen dues de les valències dels lligams tetraèdrics, mentre que dues estan inocupades. Les propietats de l'aigua són úniques dins dels líquids, entre les quals destaca la de surar en estat sòlid, fenomen de capital significat per a l'existència de la vida a la Terra. Si s'enfonsés el gel es congelarien tots els oceans i llacs, i impossibilitaria la vida, com la coneixem avui, a la Terra. Que és una de les substàncies més peculiars que es coneixen, ho revelen les anomalies que presenta respecte a la calor específica, la constant dielèctrica, la tensió superficial i la capacitat de catalitzar reaccions químiques i bioquímiques. No tan sols la seva ubiqüitat, sinó les propietats que fan de l'aigua un dissolvent universal, la caracteritzen com el vector més idoni per a l'existència dels sers vius. Sobre això, cal manifestar que una altra de les propietats més característiques de l'aigua és la seva hidrofobicitat, o sia, la propietat de rebutjar les estructures orgàniques, la qual cosa significa que en macromolècules biològiques com ara els àcids nucleics, els enzims, les proteïnes i els lípids, contribueix a mantenir llur estructura espacial, i segons Eagland, podria tenir un significat per a l'origen de la vida.¹

Dins dels quatre elements d'Empèdocles —terra, foc, aire i aigua—, aquesta fou considerada com a tal origen de la vida per tota l'antiguitat i l'edat mitjana, fins a arribar a l'època científica, quan a la darrerria del s. XVIII Priestley en va realitzar la síntesi per combustió d'hidrogen en l'aire; més tard, Lavoisier i Cavendish determinaren que l'aigua era composta d'hidrogen i oxigen. Foren Gay-Lussac i Humboldt els qui varen establir la fórmula molecular, H_2O , que per electròlisi es convertia en els seus dos components.

Essencial com és per al manteniment de la vida, avui dia l'aigua en la natura està contaminada en un grau creixent. És un efecte de la industrialització i la urbanització consegüents a la superpoblació. Pels anys cinquanta es va fer la predicció que, a la fi del segle present, totes les aigües dels rius, dels mars i dels aqüífers subterranis arribarien a presentar una contaminació que, afegida a la que naturalment ocorre tant per microorganismes patògens com per mi-

croorganismes innocus, aniria cada vegada més en augment amb la pol·lució química i radioactiva, majorment de residus industrials. Aquesta predicció s'ha acomplit ja: totes les aigües del planeta, des de l'Àrtic fins a l'Antàrtic presenten una gran varietat de contaminants. La distinta natura d'aquests —química, microbiològica i radioactiva—, demostra la complexitat del problema i la dificultat que es troba en una solució per a assegurar en el futur una qualitat de les aigües, tant per a consum humà com per a ús industrial.

Els rius, el llacs i els aqüífers constitueixen la font principal de l'aigua per a consum humà, agrícola i industrial. Segons el Programa de les Nacions Unides per al Medi Ambient, s'han classificat les aigües, pel que fa a la qualitat, en nou categories segons llurs orígens i/o efectes: contaminació química per metalls pesants, contaminació microbiana, contaminació orgànica biodegradable, salinització, matèries en suspensió, eutrofització, nitrats, acidificació i microcontaminants orgànics. A part es consideren les contaminacions tèrmiques i radioactives. Aquí ens limitarem a ressenyar les de major impacte: la contaminació química per metalls i compostos orgànics, la microbiològica i la radioactiva.

5.1. LA CONTAMINACIÓ QUÍMICA

La propietat de dissolvent universal de l'aigua li atorga la capacitat de contenir tota classe de compostos, des de sals inorgàniques a substàncies orgàniques com les procedents de la descomposició de la matèria vegetal i animal. L'aigua dels oceans conté un ampli ventall de sals de metalls alcalins i pesants, que s'originaren per la lixiviació per la pluja durant eons de les terres del planeta. Un total de cinquanta-set elements dissolts s'han detectat en l'aigua dels mars. A aquesta composició natural de les aigües dels oceans i, similarment, la de les fonts i els aqüífers, rius i llacs, cal ajuntar, com s'ha comprovat en temps moderns, la presència de materials d'origen natural, procedents de les erupcions volcàniques. Així, s'ha determinat que en zones de gran activitat volcànica, com ho és la península de Kamtxatka, s'emeten grans quantitats de productes de combustió, entre els quals hidrocarburs policíclics aromàtics, que són transportats per l'estratosfera, són difosos arreu del planeta i es depositen per la pluja. A aquesta contaminació natural cal afegir la produïda per la creixent industrialització, per la

Aigua

combustió de carbó i petroli que emeten grans quantitats d'anhidrid sulfurós, que produeix la «pluja àcida», una contaminació que es pateix a Europa, als Estats Units i al Canadà, amb les conegudes conseqüències de desforestació i d'exterminació de la vida aquàtica en els llacs i els rius.

Durant els anys seixanta aparegueren als EUA informes sobre l'anàlisi d'aigües potables en unes cinc-cents localitats, i es trobaren traces de metalls com ara crom, molibdè, titani, beril·li, cadmi, plom, manganès, tots ells considerats com a tòxics i carcinògens.² D'aquests elements, cal fixar l'atenció, com s'ha fet recentment, en el plom. A part de la contaminació produïda per l'ús de tetraetilplom com a antidetonant en la gasolina, el qual, en ésser emès a l'atmosfera, es deposita a la terra i contamina les aigües, s'ha trobat una quantitat significativa de plom en les aigües que són conduïdes per canonades d'aquest metall; per aquest motiu, es recomana deixar rajar l'aixeta durant un parell de minuts, ja que les sals de plom es solen acumular especialment en les juntures de l'aixeta. Sobre això, s'ha proposat la hipòtesi que la decadència i la caiguda de l'Imperi romà es podria atribuir en part a la intoxicació per sals de plom procedent dels tubs de conducció d'aigua i del plom emprat per a la vitrificació de vaixelles, que tan sols l'aristocràcia i les classes dirigents empraven. Els efectes crònics de la intoxicació per plom són majorment neurològics, ja que causen retard mental, i per tant és possible que la degeneració que es va produir en les classes privilegiades i els governants durant els últims segles de l'Imperi es poguessin atribuir al contingut de sals de plom en l'aigua i en els aliments cuits amb les vaixelles que contenien plom.

S'ha considerat l'aigua procedent del sòl —és a dir, les capes aquíferes que constitueixen, juntament amb els rius i els llacs, la font principal per a l'abastament d'aigua— com un ecosistema viu que qualsevol de les contaminacions que l'afecten posen en perill la potabilitat. La qualitat de l'aigua depèn tant de la composició mineral com de la presència de microorganismes. Entre els contaminants que més freqüentment es troben en l'aigua figuren els nitrats, els fosfats, els detergents i els plaguicides. Els nitrats resulten, en part, per l'acció de microorganismes nitrificants que existeixen en el sòl i, en part, dels nitrats emprats com a adobs i dels excrements. Els fosfats procedeixen en part de la descomposició d'organismes vius, però en una proporció més gran dels detergents

que els contenen. L'efecte principal dels fosfats en les aigües de llacs es l'anomenada *eutrofització*, el mecanisme que fa augmentar exuberantment el creixement i la propagació d'algues, que, en requerir l'oxigen, eliminen qualsevol altra forma de vida, amb la qual cosa afecten negativament la piscicultura.

Un altre tipus de contaminació aquàtica el produeixen els plaguicides, l'ús dels quals s'ha incrementat considerablement en les últimes dues dècades. Un dels majors tipus de plaguicides és el carbamat (aldicarb), que es troba en quasi totes les aigües freàtiques a Europa i als EUA en concentracions de més de 10 µg/L, que és la concentració màxima admissible segons l'Organització Mundial de la Salut. Als plaguicides, dels quals es coneixen més de cinquanta de diferent composició,³ cal afegir, com a residus tòxics en les aigües, els insecticides i els herbicides. En tot cas, els lliminars de permissivitat de substàncies tòxiques és una qüestió debatible, ja que no sabem a quin nivell una substància tòxica pot ser danyosa, bé sigui per toxicitat crònica o per toxicitat aguda. És especialment problemàtic el cas d'aquells contaminants que s'han trobat que produeixen efectes genotòxics i carcinògens, en els quals, teòricament, una sola molècula pot engegar tot el procés de promoció de la transformació neoplàstica. La toxicitat aguda d'alguns dels pesticides com l'aldicarb i l'atrazina és al voltant de 0,9 mg/kg (LD50) (la quantitat necessària per a causar la mort del 50 % dels animals d'experimentació), i a aquesta toxicitat s'ha d'afegir la crònica, que encara que es fixi en 10 µg/L, o sia, cent vegades més baixa en concentració que la tòxica en animals d'experimentació, denota el grau de risc que constitueix per a la salut pública aquest tipus de contaminació, pel possible efecte acumulatiu.

Del punt de vista dels compostos sospitosos com a mutàgens i/o inductors de càncer que s'han detectat en les aigües potables als EUA, hi ha una trentena de carcinògens i una vintena de mutàgens, que van des del cloroform, benzè, DDT, tetraclorur de carboni, benzopirè, clorur de vinil, entre els carcinògens més freqüents, i diversos alifàtics halogenats (bromoetà, bromoform, clorur de metilè, clordà), entre els més prevalents.⁴

Una altra categoria de contaminants diferent de les que hem considerat fins aquí, és a dir, la dels causats involuntàriament per l'agricultura i la indústria, o per les innovacions tecnològiques, la constitueix el tractament amb àlcalis de les aigües per halògens com el clor i el fluor, per a l'esterilització i fluoració amb finalitats pro-

Aigua

filàctiques. L'addició d'hidroxí de sodi neutralitza l'acidesa, però pot ser tòxic. La cloració d'aigües s'aconsegueix, bé per l'addició del gas clor o per l'addició d'hipoclorít de sodi, tots dos carcinògens en animals; les proporcions usuals són des d'1 ppm fins a 20 ppm, segons la contaminació microbiana. Si bé l'ozonització i la cloraminació s'empren també per a esterilitzar aigües, resulta més car aquest tractament que la cloració. L'ús de clor en aigües, resulta més car aquest tractament que la cloració. L'ús de clor en aigües molt contaminades per compostos orgànics pot produir derivats clorats tòxics i/o carcinògens; així, s'ha determinat que, entre altres compostos formats per la cloració de l'aigua, hi figura el clo-roform i diversos halogenderivats de materials orgànics.

Quant a la fluoració de les aigües potables amb la finalitat de prevenir la formació de càries, existeix un constant debat sobre la relació risc *versus* benefici.⁵ Es centren les discussions sobre el conegut potencial carcinogen del fluorur de sodi en animals d'experimentació; la proporció emprada en les aigües potables és d'1 ppm. S'han produït casos d'intoxicació per l'ús d'aigua fluorada en la preparació d'aliments per a nadons, ja que el fluor es concentra per evaporació en l'abstenció d'aquests aliments. Així mateix, s'han descrit casos de fluorosi, una malaltia caracteritzada per osteosclerosi i altres símptomes tòxics, causada per aigües que, naturalment, contenen una elevada concentració de fluorurs, 5 ppm, en lloc del màxim permisible d'1 ppm/L.⁶

A part d'aquests components solubles, s'ha descrit la presència en aigües potables de partícules sòlides d'asbest, procedents del fibrocement emprat en dipòsits d'aigua o d'altre origen. Són ben conegudes les propietats carcinògenes intenses de les fibres d'asbest, i la seva presència en l'aigua de beguda podria ser un factor de risc en la causa del càncer gàstric.

5.2. LA CONTAMINACIÓ MICROBIANA

La història ha estat sovint influenciada per un aspecte de contaminació, de les aigües potables, per gèrmens patògens, com ara el del còlera i el del tifus, que des del cas d'Alexandre Magne fins a Hegel, passant per uns quants monarques i altres celebritats, han deixat una marca i una impressió mortíferes dels seus efectes, durant els segles, com ho han fet altres epidèmies. Una epidèmia ma-

jor per contaminació de l'aigua fou, i és encara, el còlera. Particularment intensa fou l'onada iniciada a l'Índia a començament del segle XIX, d'on es va propagar a Europa; ben devastadores foren als Països Catalans les epidèmies colèriques fins al principi del segle XX, malgrat que es coneixia la senzilla esterilització de l'aigua des del temps d'Hipòcrates, qui, amb una perspicàcia ben genial, ja prescrivia bullir l'aigua de beguda per prevenir la infecció. A mitjan segle XIX es va determinar a Londres la causa de l'epidèmia per contaminació de les aigües de beguda (contaminació fecal de pous d'aigua potable). Avui dia és encara prevalent aquesta epidèmia per Sud-amèrica i Àsia, on les aigües estan tan contaminades que es recomana als viatgers occidentals que beguin aigua embotellada (curiosament, a Guatemala, una de les marques d'aigua—destil·lada— es diu *Agua Salvavidas*).

Els diversos gèrmens patògens i la corresponent malaltia es mostren en la taula I. Cal considerar que no tots els gèrmens de l'aigua són nocius; no es troben, generalment, aïllats dels que són inductors de malalties. Actualment, en els països industrialitzats, les malalties causades per gèrmens en l'aigua contribueixen en una reduïda proporció a la patogènesi en comparació de les provocades pel contacte de persona a persona. Tanmateix, en els països occidentals amb un elevat estàndard d'higiene personal i pública, gèrmens com el virus de l'hepatitis A, constitueixen una font d'infecció per l'aigua.

L'ús d'aigua envasada, a part de l'element de «moda», és necessari en diverses parts dels Països Catalans que, bé per la contaminació química o bé per la bacteriològica, el fan preferible. Tenim el cas ben concret de Prada de Conflent, on cada estiu es recomana beure aigua embotellada, i els que hi hem acudit de fa anys, hem experimentat ocasionalment els efectes deleteris de la ingestió de l'aigua d'aixeta. L'aigua d'aquesta part del Pirineu conté diversos bacteris que produeixen diarrees, vòmits i malestar general; això és degut a la manca de cloració i de control dels desguassos. En general, l'aigua de consum dels municipis sol contenir un petit nombre de distints bacteris innocus, com les pseudomonas, els flavobacteris i altres. La cloració d'aigües en la concentració prescrita que s'ha indicat, a part de poder transformar la matèria orgànica en productes tòxics, té l'inconvenient del mal gust que dóna a l'aigua tractada, i així fa que s'incrementi el consum d'aigua envasada. Un exemple ben conegut són les aigües del Llobregat,

Aigua

TAULA I

Microorganismes patògens que es troben en l'aigua⁷

<i>Organisme</i>	<i>Patologia</i>	<i>Comentaris</i>
Bacteris		
<i>Salmonella typhi</i>	Febre tifoidea	En l'aigua durant les epidèmies
<i>Salmonella paratyphi</i>	Febre paratifoidea	En l'aigua durant les epidèmies
<i>Shigella</i> spp.	Disenteria bacteriana	En l'aigua durant les epidèmies
<i>Brucellosis</i> spp.	Brucel·losi	En la llet i també en aigua contaminada
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Tuberculosi	D'aigua residual?
<i>Vibrio cholerae</i>	Còlera	En aigua contaminada
Virus		
— de la poliometilitis	Poliometilitis	Detectat en l'aigua
— de l'hepatitis	Hepatitis	L'únic virus en què s'ha comprovat la transmissió per l'aigua
Protozous		
<i>Entamoeba histolytica</i>	Disenteria amebiana	Aigua contaminada en països tropicals
Metazous		
<i>Schistosoma</i> spp.	Bilharziosi	En l'aigua de terrenys adobats amb excrements
<i>Taenia</i> spp.	Infecció intestinal	En l'aigua de terrenys adobats amb excrements
<i>Ascaris</i> spp.	Infecció intestinal	En l'aigua de terrenys adobats amb excrements

que a més de la seva elevada salinitat, la presència de contaminants orgànics, en ésser clorats, produeixen els compostos que li donen tan mal sabor.

A diferència dels bacteris, que poden proliferar en l'aigua, els virus no solen propagar-se; ara, la quantitat necessària, p. e., per a

causar greus trastorns gastro-intestinals és, per als virus, d'1 a 10 partícules, mentre que es requereix una quantitat major per als bacteris. A més, és difícil eliminar els virus de les aigües mitjançant tractament usual; els bacteris fecals són eliminats en el 99,9 %, mentre que els virus solen sobreviure en un 10 % al tractament físic que es fa en els aigües de consum municipal.⁸

5.3. LA CONTAMINACIÓ RADIOACTIVA

Tenim l'evidència plena que pràcticament totes les formes de càncer humà poden ser induïdes per radiació ionitzant, bé per raigs Röntgen o per elements radioactius. Hom compta, així, amb tots els tipus de leucèmia, de limfoma, de mieloma múltiple, de sarcoma ossi, de càncer de pulmó, de càncer de còlon, de tiroide, de càncer mamari, de càncer pancreàtic, de neuroblastoma i de càncer del sistema nerviós, per esmentar els d'incidència més freqüent. S'ha formulat, per diversos autors, que «la natura no és benigna», però l'home tecnològic encara ho és menys, si bé existeix una radioactivitat natural, de fons, que tenim fins i tot en el nostre organisme per la presència d'isòtops, que són pràcticament negligibles pel que fa a la seva capacitat inductora de càncer; hom troba, però, nombroses fonts de radioactivitat, naturals i artificials, que contribueixen al conjunt de risc: residir en zones de la Terra amb un índex de radioactivitat elevat del sòl, com el sud de França i la vall del Colorado, als EUA. A aquestes fonts hem d'afegir l'ús de radiació diagnòstica, la radiació de les indústries d'energia atòmica i la contaminació pel *fall out* de les proves nuclears, que tot plegat, als EUA contribueixen amb un 2,7 % del total de morts per càncer (uns 10.000 *versus* 365.000 del total, l'any 1979). Ben conegudes són les seqüeles dels holocausts d'Hiroshima i Nagasaki, i també el recent desastre a Txernòbil, que mostren, al cap dels anys, una elevada proporció de càncer entre els supervivents d'aquestes catàstrofes.

Un aspecte curiós, pel que fa a les aigües potables en relació amb el contingut de materials radioactius, és el fet que fins als anys cinquanta, abans de conèixer-se plenament i de difondre's els efectes carcinògens del *fall out* i de l'exposició a substàncies radioactives, les aigües minerals solien anunciar-se no tan sols per les

Aigua

suposades propietats salutíferes dels minerals que contenien, sinó que, a més d'ésser bicarbonatades, litíniques, digestives, etc., s'afegeia que eren *radioactives*. Des del començament del segle XX, a causa d'haver-se descobert pels Curie les propietats anticanceroses del radi i l'ús que se'n feia per al tractament de certs tipus de càncer, se'n va extrapolar l'ús —sense cap fonament científic— i s'aplicà a la guarició de diverses afeccions. Així, s'anunciaven les aigües minerals com a contenidores d'una elevada radioactivitat, segons constava en les etiquetes; al costat de l'anàlisi de la composició mineral, hi havia la radioactivitat expressada en tants mil·licuries per litre, segons el manantial d'origen. S'anunciaven aquestes aigües com a posseïdores de «meravelloses propietats» terapèutiques en malalties com ara la tuberculosi, la diabetis, l'escròfula, etc. Curiosament, des que es coneixen i s'han difós les propietats nocives de la radiació, en l'anàlisi de les mateixes aigües ja no figura la radioactivitat, ni en la publicitat ja no es vanten de posseir les antigues i meravelloses propietats terapèutiques. Cal demanar-se què s'ha fet amb la radioactivitat, ja que, segons els experts, és molt difícil eliminar-la, i en qualsevol cas, les empreses envasadores haurien anunciat, bé una anàlisi radioactiva negativa, o bé que havien tractat les aigües per procediments físics per eliminar la radioactivitat, que així deixarien de ser «naturals».

Una anàlisi de la radioactivitat de les aigües indicades, realitzades amb la col·laboració del Dr. R. Coffey, si bé mostren una molt baixa radioactivitat, el fet que el seu consum estigui tan de moda podria contribuir al conjunt de factors carcinògens, ja que ignorem el llinard de risc dels elements radioactius. Cal afegir que la moda de les aigües minerals envasades és una disbauxa sovint innecessària, ja que l'aigua corrent de la majoria de les poblacions pot ser tan potable o més que l'envasada.

L'interès que he mostrat sobre aquest aspecte de la contaminació de les aigües per radioactivitat prové d'haver aparegut, a la prestigiosa revista mèdica *Journal of the American Medical Association*, l'any 1987 un treball sobre el risc d'ingerir aigües contaminades per elements radioactius, investigació que va realitzar el Departament d'Epidemiologia del *College* de Medicina de la Universitat de Florida Sud,⁹ sota la direcció del Dr. Lyman i altres col·legues. En aquest estudi es va determinar que en zones del centre de Florida on la població beu aigua que s'extreu de pous profunds on existeixen roques de fosfats que contenen elements

radioactius (tori, radi, poloni i radó, entre altres), es presentava una incidència de leucèmia dues vegades i mitja més elevada que a la resta de l'estat de Florida, on es beu aigua superficial de rius.

Una demostració addicional de la carcinogeneïtat d'aigües que contenen elements radioactius prové d'un medicament que es va comercialitzar als EUA durant els anys vint i que contenia radi i mesotori en dosis d'un microgram per ampolla i es subministrava sota el nom de Radithor. A causa de l'esmentada fascinació que el públic sentia pels espectaculars descobriments de la radioactivitat i l'ús en la terapèutica de càncer del radi, es van començar a preparar una varietat de medicaments que contenien elements radioactius. La fama que cerclava la figura de Mme. Curie contribuïa poderosament a la difusió d'aquesta terapèutica suposada com una nova panacea. Així aparegué el que s'anomenava «radioteràpia suau» (*mild radium therapy*), de la qual el Radithor era un dels principals exponents. Aquesta terapèutica es basava, a més, en el suposat efecte beneficiós estimulants de leucòcits, determinat per experiments animals, i en el pretès efecte en un gran nombre de malalties, des del reumatisme i l'anèmia fins a l'esclerosi múltiple i la sífilis. El que més destacava d'aquesta terapèutica radioactiva era l'epítet de «reforçant»; que combatia l'anorèxia, la debilitat i la impotència sexual. A causa del preu elevat d'aquest tractament, tan sols gent acomodada el varen emprar, i així es relata el cas d'un milionari (E. M. Byers) que va ser un dels que, per consell facultatiu, en va iniciar el tractament. Al cap d'un temps que creia que se sentia amb més forces, aquest home va trobar que anava perdent dents i, més tard, se li va diagnosticar càncer ossi, del qual va morir. Però aquesta no fou l'única víctima del Radithor, sinó que el seu «inventor», W. Bailey, va morir de càncer anys més tard. Investigadors mèdics van acudir a la seva tomba i descobriren que les seves despulles mostraven un alt nivell de radioactivitat, ja que, bé per manipulació o bé per ingestió, aquest «inventor» s'havia contaminat de la seva aigua «miraculosa». Assabentat d'aquestes determinacions, es va prohibir la «terapèutica radioactiva suau» als EUA, amb la qual cosa s'acabà l'era de la suposada panacea.¹⁰

Se sap que, des de temps antic s'usaven a Europa i als EUA aigües minerals de fonts termals amb suposats efectes curatius i sense una aparent toxicitat. Establir una connexió entre la major incidència de leucèmia i altres tipus de càncer amb el consum de determinades aigües minerals és ben difícil per la difusió i la varia-

Aigua

bilitat del consum, a més d'altres factors com ara l'estil de vida, l'ocupació professional o l'exposició a carcinògens químics.^{11, 12} Tot resultat seria conflictiu i/o inconcloent; ara, en el cas esmentat de l'excés de leucèmia investigat a Florida, es donava el cas d'una població autòctona amb consum quasi exclusiu d'aigua de pou que es va analitzar que contenia els esmentats elements radioactius, de què van resultar unes dades incontrovertibles. Seria apropiat, en el cas de les aigües minerals procedents de fonts termals o de zones geològiques amb contingut de minerals radioactius, efectuar una anàlisi exhaustiva de la radioactivitat de totes les aigües, bé envasades, o bé al peu de la font, ja que elements com el radó solen perdre activitat amb el temps. Seria, aquest estudi, interessant per a la salut pública i asseguraria al públic la manca de carcinogeneïtat de l'aigua. En qualsevol cas, l'ús d'aigües de superfície o de pous de poca profunditat seria més recomanable.

5.4. COMENTARIS CONCLUSIUS

L'aigua, el component fonamental dels sers vius i essencial per a llur manteniment, ha estat, a més, considerat per totes les religions en la seva qualitat de dissolvent purificador i miraculós. Aquest component es troba avui dia amenaçat, com ho estan també l'aire i el sòl per la contaminació duta per l'allau tecnològica, la urbanització i la superpoblació. S'afegeix, a aquest conjunt de fenòmens, l'espectre de l'efecte d'hivernacle, amb un increment concomitant de temperatura que podria ocasionar prolongades sequeres i desertització. Alguns historiadors diuen que, així com gran part de les guerres que hem experimentat aquest segle han estat provocades pel desig de controlar les fonts d'energia, el segle vinent pot molt bé ocasionar conflictes bèl·lics per procurar fonts d'aigua. Així es veu a l'Orient Pròxim i a altres llocs.

Constituiria una de les grans paradoxes de la història el fet que, civilitzacions que s'originaren a les vores de les aigües del Nil i de Mesopotàmia, entressin en un catastròfic conflicte per controlar-les.

Tampa, gener 1992

BIBLIOGRAFIA

1. ILNITSKY, A. P. [et al.], *Cancer Letters* 8: 51, 1979.
2. FLESSEL, C. P., *Inorganic and nutritional aspects of cancer*, G. N. Schnauzer, ed., Nova York, 1978, p. 117.
3. HILLEMANN, B., *Chem. and Engin. News*, 5 març 1990, p. 26.
4. UPTON, A., dins E. EFRON, *The Apocalyptic: cancer and the big lie*. Nova York, 1984, p. 117.
5. MARSHALL, E., *Science*, 247: 278, 1990.
6. FELSENFELD, A. J., i ROBERTS, M. A., *J. Amer. Med. Assoc.*, 265: 486, 1991.
7. FROBISHER, M. [et al.], *Fundamental Microbiology*, Filadèlfia, 1974, p. 681 i 698.
8. LOUIT, M., *Seminari a la Univ. de Barcelona*, maig 1991.
9. LYMAN, G. H.; LYMAN, C. G., i JOHNSON, W., *J. Amer. Med. Assoc.*, 254: 261, 1985.
10. MACKLIS, R. M., *ibid.*, 264: 614, 1990.
11. GINER-SOROLLA, A., «Contaminació carcinogènica i potencial de prevenció». *Bull. Soc. Cat. de Ciènc.* VII: 393, 1986.
12. GINER-SOROLLA, A., i CANCIO-QUEROL, M., «Efectes biològics de la radiació». *Rev. Vinaròs*, quadern 9: 3, 1991.

6. INFLUÈNCIA DE LA CONTAMINACIÓ PER PRODUCTES ORGÀNICS EN LA POTABILITZACIÓ DE LES AIGÜES

Josep Rivera¹, Ignasi Espadaler² i Josep Caixach¹

La potabilització de les aigües respon a un seguit de necessitats de qualitat, entre les quals podem esmentar: *a*) la protecció de la salut dels consumidors pel que fa a la presència de gèrmens i de productes tòxics, cancerígens, etc.; *b*) el compliment de les normatives vigents (CEE 80/778 i BOE del 20 de setembre del 1990); *c*) l'obtenció d'un producte organolèpticament satisfactori (gust, olor, aspecte, etc.); *d*) la protecció de les instal·lacions (canonades, dipòsits de calç, etc.).

L'anàlisi de contaminants orgànics (MCO) en l'aigua té una problemàtica especial, ja que requereix la utilització d'unes tècniques instrumentals complexes a causa de la gran diversitat de compostos que poden afectar la qualitat de l'aigua destinada a consum humà. La introducció de noves tècniques d'anàlisi ha mostrat la presència d'un gran nombre de substàncies orgàniques. Aquestes són, en part, d'origen natural, i la resta d'origen antropogènic, a més a més de les que es produeixen durant els processos de tractament de plantes depuradores/potabilitzadores (cloració, ozonització, etc.). Aquest estudi s'ha realitzat principalment a partir de dos sistemes hidrològics diferents: el Ter i el Llobregat.

L'Agència de Protecció Ambiental nord-americana (EPA) i la Comunitat Europea han publicat unes llistes dels anomenats «contaminants prioritaris», descrits com a substàncies tòxiques o po-

1. Laboratori d'Espectrometria de Masses (CID-CSIC). Jordi Girona, 18-26, 08034 Barcelona.

2. Institut d'Estudis Catalans. Carrer del Carme, 47, 08001 Barcelona.

Aigua

tencialment tòxiques que cal estudiar i controlar en les mostres d'aigua. L'Estat espanyol es pronuncià en el mateix sentit mitjançant la publicació, en el BOE del 20 de setembre del 1990, de la «Reglamentación técnico sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público». En aquestes directrius s'estableix la regulació de compostos orgànics com els plaguicides (insecticides, herbicides, PCB, etc.), els hidrocarburs totals, els detergents i els hidrocarburs aromàtics policíclics —PAH—).

6.1. AIGUA POTABLE

L'aigua constitueix l'element més important del món mineral i biològic. És igualment el vector privilegiat de la vida i de l'activitat humana. Tenint en compte els usos domèstics, industrials i agrícoles, la consumició global d'aigua per habitant és de 100 m³/any en els països en via de desenvolupament i arriba als 1.500 m³/any en països tals com els Estats Units d'Amèrica. L'aigua que trobem a la natura sovint no és directament utilitzable per al consum humà ni per a la indústria, perquè no és suficientment pura. A causa de la seva circulació pel sòl o superfície de la terra, l'aigua es contamina i es carrega de substàncies en suspensió o en solució: partícules d'argila, residus de vegetació, organismes vius (plàncton, bacteris, virus), sals diverses (nitrats, clorurs, sulfats, carbonats de sodi, de calci, ferro, manganès...), matèries orgàniques (àcids húmics, fúlvics, residus de fabricació industrial, pesticides), gas. La presència d'aquestes diferents impureses implica el tractament de les aigües abans d'ésser utilitzades. Considerada sovint com un símbol de puresa, l'aigua constitueix un producte alimentari indispensable, i per tant ha de complir les normes més severes pel que fa a la seva qualitat. Així doncs, la producció d'aigua potable requereix una tecnologia puntera per tal d'obtenir els millors resultats en la depuració.

6.2. ORIGEN DELS CONTAMINANTS

D'una manera general, l'origen dels productes químics usualment presents en les aigües potables i en el seu abastament poden ser:

Contaminació i potabilització d'aigües

a) Substàncies que incideixen en la qualitat de les aigües abans del tractament.

a₁) Compostos presents d'una manera natural: productes minerals (calci, metalls pesants, etc.), productes de degradació de vegetals i de sediments, tals com els àcids húmics i fúlvics, i productes provinents d'altres organismes, tals com aminoàcids i proteïnes.

a₂) Contaminants procedents de fonts puntuals tals com: aigües residuals urbanes (detergents), efluent industrial (productes de síntesi, cianurs, metalls), emmagatzematge de residus (ions metàl·lics, clorurs, nitrats, nitrits, sulfats, productes orgànics sintètics, etc.).

a₃) Contaminants que provenen de fonts no puntuals: escurrim de terres agrícoles (fertilitzants, pesticides, materials húmics), d'àres urbanes (hidrocarburs aromàtics policíclics, asbestos), de l'atmosfera (partícules amb metalls, compostos orgànics clorats, etc.).

b) Substàncies afegides intencionadament.

b₁) Desinfectants: clor, ozó, cloramines, diòxid de clor i el seus derivats.

b₂) Coagulants i els seus coadjuvants: sulfats de ferro i d'alumini, silicats activats, polielectròlits sintètics i les seves impureses.

b₃) Ajustadors de pH.

b₄) Inhibidors de corrosió: diciclohexilamina, compostos N-nitrosos.

c) Substàncies afegides inintencionadament

c₁) Impureses en els productes per al tractament de l'aigua: hidrocarburs clorats en el clor, òxids de nitrogen en l'ozó, clorats i clorits en el diòxid de clor, monòmer d'acrilamida.

c₂) Formats en la desinfecció: trihalometans en la cloració, epòxids en l'ozonització.

c₃) Substàncies provinents dels sistemes de distribució i recobriment sintètics (tetracloroetilè), asbestos, monòmers de clorur de vinil, metalls, etc.

6.3. DIRECTRIUS

Les repercussions en la salut humana provocades per la presència de compostos orgànics en les aigües potables (fig. 1) es po-

Aigua

den contrastar amb els criteris de l'Agència Internacional per a la Investigació del Càncer (IARC) referents a la classificació de les substàncies químiques segons les seves implicacions sanitàries. La classificació és la següent:

GRUP 1: Compostos químics cancerígens per als humans (amb evidències suficients obtingudes a partir d'estudis epidemiològics).

GRUP 2: Compostos probablement cancerígens per als humans.

GRUP 2A: Evidència limitada per als humans.

<i>Compost</i>	<i>Risc de càncer^a</i>	<i>Càncer/100.000 persones^b</i>	
		<i>Consum A</i>	<i>Consum B</i>
dieldrin	$2,6 \times 10^{-4}$	52,0	416 (8)
heptaclor	$4,2 \times 10^{-5}$	8,4	
hexaclorobenzè	$2,9 \times 10^{-5}$	5,8	
DDT	$1,2 \times 10^{-5}$	2,4	
lindà	$9,3 \times 10^{-6}$	1,86	0,0186 (0,01)
β -BHC	$4,2 \times 10^{-6}$	0,84	
PCB	$3,1 \times 10^{-6}$	0,62	1,86 (3,0)
cloroform	$1,7 \times 10^{-6}$	0,34	124,0 (366)
acrilonitril	$1,3 \times 10^{-6}$	0,26	
bis(2-cloroetil)èter	$1,2 \times 10^{-6}$	0,24	0,1 (0,42)
1,2-dicloroetà	$7,0 \times 10^{-7}$	0,14	
clorur de vinil	$4,7 \times 10^{-7}$	0,094	0,94 (0,1)
PCNB	$1,4 \times 10^{-7}$	0,028	
percloroetilè	$1,4 \times 10^{-7}$	0,028	
tetraclorur de carboni	$1,1 \times 10^{-7}$	0,022	0,11 (5)
tricloroetilè	$1,1 \times 10^{-7}$	0,022	0,011 (0,5)

^a Risc de càncer (estimació superior al 95 %) per cada ppb de substància ingerida.

^b Consum A: Excés de càncers per cada 100.000 habitants, basat en la ingesta diària de 2 litres d'aigua que conté 1 ppb de substància (la dosi total per dia de substància és de 2 μ g).

Consum B: Excés de càncers per cada 100.000 habitants, basat en la ingesta diària de 2 litres d'aigua que conté la màxima concentració de substància (mostrada en μ g/L entre parèntesis) observada en aigües de beguda.

FIGURA 1. Risc estimat per la ingestió de contaminants orgànics en aigua.

GRUP 2B: Combinació d'evidència suficient en animals i dades inadequades en humans.

GRUP 3: El compost no es pot classificar com a cancerigen per als humans.

La presència de contaminants en el nostre entorn i de les seves implicacions en la salut es veu reflectit en el resum d'un informe elaborat pel National Cancer Institute (1978) de la Environmental Protection Agency (EPA). Aquest informe concloïa amb les dades següents:

1) En les aigües de beguda es troben correntment petites quantitats de productes amb capacitat cancerígena demostrable en els animals.

2) En alguns abastaments d'aigua han estat trobats diferents compostos amb capacitat cancerígena demostrable en els humans.

3) És possible que el càncer induït per l'exposició a petites quantitats de substàncies no es manifesti fins al cap de vint anys o fins i tot més tard; per tant, és difícilment relacionable amb una sola causa.

4) Una part de la població està exposada a uns riscos addicionals per raó d'altres factors, com poden ser malalties prèvies, exposició a d'altres productes o susceptibilitat genètica.

(Font: Organic Carcinogens in Drinking Water detection, treatment and Risk assesment. Neil M. Ram. John Wiley, 1986.)

Les autoritats sanitàries estableixen les característiques que han de tenir les aigües potables: quines substàncies i en quines concentracions hi poden ésser presents (fig. 2). La Directriu de la Comunitat Europea pel que fa a la qualitat de l'aigua per al consum humà (80/778/EEC), defineix seixanta-dos paràmetres, els seus valors límits i el seu control. Abasta totes les aigües per al consum humà (excepte les aigües minerals). Es desenvolupa en tres annexos:

Annex I. Definició dels seixanta-dos paràmetres agrupats en cinc grups:

A) Paràmetres organolèptics.

B) Paràmetres físico-químics.

C) Paràmetres que concerneixen substàncies indesitjables en quantitats excessives.

D) Paràmetres relatius a les substàncies tòxiques.

E) Paràmetres microbiològics.

Aigua

Annex II. Control dels paràmetres i freqüència.

Annex III. Mètodes d'anàlisi.

Cadascun d'aquests annexos comprenen els paràmetres següents:

ANNEX I

A) *Paràmetres organolèptics*

1. Color 2. Turbidesa 3. Olor 4. Gust

B) *Paràmetres físico-químics*

5. Temperatura 6. pH 7. Conductivitat 8. Clorurs
9. Sulfats 10. Sílice 11. Calci 12. Magnesi
13. Sodi 14. Potassi 15. Alumini 16. Duresa total
17. Residu sec 18. Oxigen dissolt 19. Anhídrid carbònic lliure

C) *Paràmetres que inclouen substàncies indesitjables en quantitats excessives*

20. Nitrats 21. Nitrits 22. Amoni 23. N (mètode de Kjeldahl)
24. Oxidabilitat 25. TOC 26. H sulfurat 27. Extr. CHCl₃
28. Olis minerals 29. Fenols 30. Bor 31. Tensioactius
32. Organoclorats 33. Ferro 34. Manganès 35. Coure
36. Zinc 39. Cobalt 40. Mat. en suspensió 41. Clor residual
42. Bari 43. Plata

D) *Paràmetres relatius a les substàncies tòxiques*

44. Arsènic 45. Beril·li 46. Cadmi 47. Cianurs
48. Crom 49. Mercuri 50. Níquel 51. Plom
52. Antimoni 53. Seleni 54. Vanadi 55. Plaguicides i similars

56. Hidrocarburs aromàtics policíclics

E) *Paràmetres microbiològics*

57. Coliformes totals
58. Coliformes fecals
59. Estreptococs fecals
60. Clostridis sulfitoreductors
61. Gèrmens totals en aigües de consum
62. Gèrmens totals en aigües condicionades

6.4. TRACTAMENT

Per tal de corregir els paràmetres de qualitat i ajustar-los als establerts per a l'ús de l'aigua com a potable, l'aigua es tracta en les plantes potabilitzadores. Fins fa uns anys, aquest tractament consistia en: precloració, coagulació-filtració, decantació, filtració per sorra i postcloració. Actualment, un procés complet consta de: preoxidació, coagulació-filtració, decantació, ozonització, filtració per carbó actiu i postcloració. Aquest és el sistema emprat a la planta potabilitzadora d'aigua del Llobregat, a Sant Joan Despí (fig. 2). Un tractament similar es du a terme a la planta potabilitzadora del Ter, a Cardedeu, però amb variacions (ozó, etc.) degudes a la diferent qualitat de l'aigua de cada riu.

Generalment, la potabilització comporta l'aplicació de diferents mecanismes físics per a l'extracció de compostos orgànics del aigua tals com: gravetat, centrifugació, magnetisme, tensió superficial, extracció per solvents, arrossegament per gasos, destil·lació, osmosi, adsorció, filtració, ultrafiltració, floculació i sedimentació. En l'eliminació de compostos orgànics intervenen mecanismes

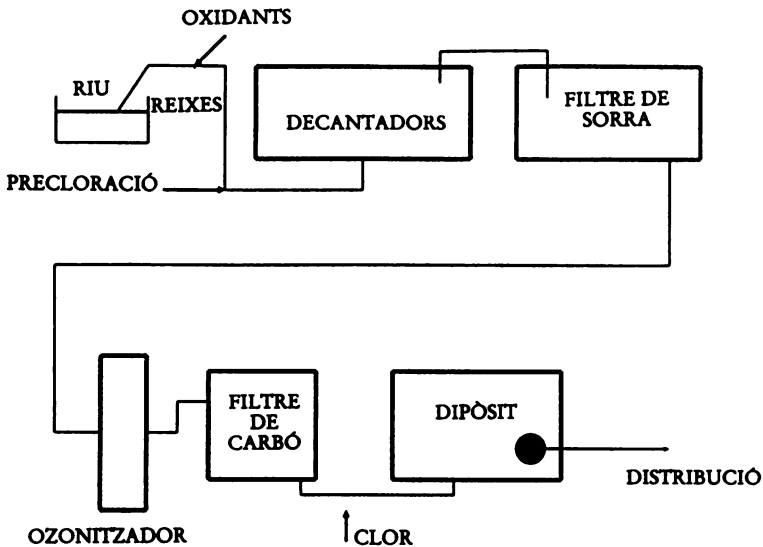
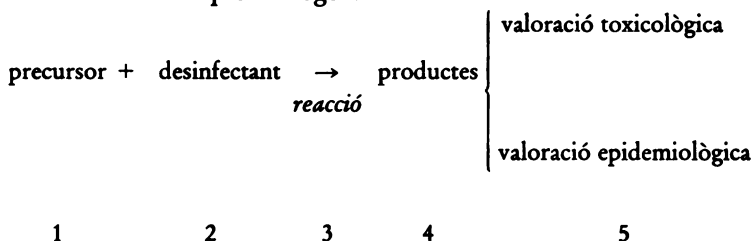


FIGURA 2. Esquema d'un procés complet dut a terme en una planta potabilitzadora.

Aigua

d'oxidació tals com: oxidació química, oxidació electrolítica i radiació UV.

8 El procés de tractament de l'aigua que s'ha de potabilitzar és, a la vegada, generador de nous compostos. Mitjançant la reacció entre els compostos existents a l'aigua crua (precursors) i el desinfectant (clor/ozó) provocarà l'aparició de nous productes, tal com es descriu en l'esquema següent:



Algunes característiques d'aquesta reacció són:

1) L'activitat mutàgena s'atribueix als subproductes de la reacció del desinfectant amb el material orgànic present en l'aigua. La seva estructura és actualment desconeguda.

2) Tots els desinfectants produeixen subproductes. En alguns casos se'n coneix l'estructura.

3) L'abast i la velocitat depenen de les característiques de l'aigua.

4) La identificació de subproductes és laboriosa.

5) L'impacte sobre el medi i sobre la salut dels subproductes no està encara ben establerta.

Finalment, un dels desinfectants més emprats per a la potabilització de l'aigua és el clor. El 1946 Green i Stumpf demostraren que el clor bloquejava l'activitat enzimàtica dels bacteris. El clor, a més a més de presentar una aplicació molt senzilla, té una persistència que permet de mantenir una certa concentració de clor residual en el sistema de distribució. No obstant això, a causa de la seva alta reactivitat, produeix, durant el procés de potabilització, uns productes indesitjables, tals com els THM, ja descrits per Rook el 1974. Per tal de minimitzar aquests inconvenients, cal optimitzar el procés de cloració, controlar la qualitat de les aigües crues, cercar noves alternatives de desinfecció mitjançant altres procediments físics (ultrafiltració, acció de radiacions ultraviolades) o químics (ozó, biòxid de clor, cloramines, sals de plata, altres halògens, peròxid d'hidrogen, permanganat potàssic, etc.). La figura 3 mostra

Contaminació i potabilització d'aigües

<i>Pesticida</i>	<i>Coagulació</i>	<i>Filtre de sorra</i>	<i>Clor</i>	<i>KMnO₄</i>	<i>GAC</i>
aldrin	±		+	+	+
endrin	±		-	-	+
dieldrin	±	±	-	-	+
heptaclor		±	-	+	
clordà					+
toxafè	-	-	-		
lindà	±	±	-	-	+
DDT	±	±	-	-	+
endosulfan	+	±			+
hexaclorobenzè		-			
paratí	-		+		+
malatí		+	+		
dimetoat		-	+		
metasistox		+			
2,4-D		-	-		+
2,4-diclorofenol			+		+
monuró		-			
diuró		-			

FIGURA 3. Eliminació de pesticides en els processos de tractament.

l'eliminació de pesticides en diferents processos del tractament.

D'altra banda, l'ús de l'ozó ja és una pràctica habitual en un gran nombre de plantes potabilitzadores d'Europa. És un poderós oxidant químic i un excel·lent agent desinfectant, superior al clor en eficàcia, sobretot com a viricida. A Catalunya s'empra en la planta de Sant Joan Despí (riu Llobregat), en un sistema que inclou ambdós desinfectants, el clor i l'ozó. Es produeix *in situ* per descàrrega en aire o oxigen secs. El processos de producció i de difusió estan ben resolts, però és un producte molt inestable; no són ben coneguts altres possibles productes formats per la seva acció i no és possible de mantenir un sistema de distribució amb ozó residual.

Els avantatges i els inconvenients de l'ús d'ambdós desinfectants, els podem descriure així:

Aigua

a) Avantatges i inconvenients de la utilització del clor en el procés de potabilització

Avantatges:

- el seu poder desinfectant és permanent durant la distribució
- elimina l'amoníac
- impedeix la formació d'algues i d'insectes en la planta
- elimina determinats gustos i olors
- elimina el color
- se'n pot disposar fàcilment i té un preu econòmic
- és un producte molt experimentat.

Inconvenients:

- no és totalment eficaç contra els virus
- en presència de fenols, pot donar clorofenols (olor i gust desagradables).
- pot donar lloc a la formació de trihalometans
- la manipulació és perillosa.

b) Avantatges i inconvenients de la utilització de l'ozó en el procés de potabilització de l'aigua

Avantatges:

- desinfecció ràpida i inactivació de virus
- microfloculació
- formació de substàncies orgàniques degradables
- augment de la polaritat
- transformació de substàncies resistents en substàncies biodegradables
- menys formació de tòxics que el clor.

Inconvenients:

- alt consum d'ozó per les substàncies orgàniques
- cost elevat d'instal·lació i operació
- disminució del pes molecular
- requereix una postcloració de seguretat
- control més difícil que el clor.

La tendència actual va dirigida a mantenir el clor com a garantia de desinfectant residual a la distribució, mentre la millora de la qualitat es confia a d'altres reactius com, per exemple, l'ozó.

VARIACIÓ EN ELS FOCUS D'INTERÈS DE L'ESTUDI DE LA QUALITAT DE L'AIGUA DE BEGUDA EN DIFERENTS CAMPS ANALÍTICS DURANT EL SEGLE XX

CANVIS EN L'ESFORÇ DE VIGILÀNCIA PER PART DELS SUBMINISTRADORS D'AIGUA EN LES AIGÜES CRUES, TRACTAMENT I DISTRIBUCIÓ

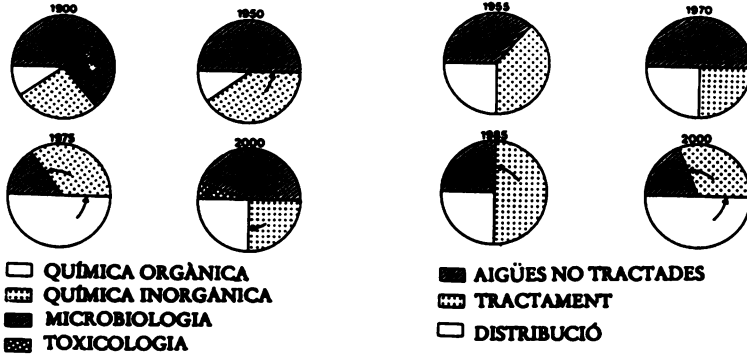


FIGURA 4. Variació dels focus d'interès en el procés de potabilització.

La figura 4 mostra la variació des de l'any 1955 fins al 2000 dels focus d'interès en el procés de potabilització de l'aigua en tres diferents camps: abastament/fons, tractament i distribució. També es presenta la variació en les anàlisis de compostos orgànics, inorgànics, microbiològics i toxicològics en el transcurs del segle XX.

BIBLIOGRAFIA

1. Directiu de la CEE relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà. 80/778/CE, DOCE, L 229/11, (1980).
2. Reglamentación técnico sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público. Real Decreto 1138/1990, BOE, 226, (1990).
3. N. SALVATELLA. *Medi ambient, tecnologia i cultura*. núm. 2. Març del 1992. P. 16-23.
4. J. J. ROOK. *Journal Water Treatment and Examination*, 23, 234, (1974).

Aigua

5. J. A. COTRUVO. «Drinking water standards and risks assessment». *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 8, 228, (1988).
6. J. MALLEVIALLE i T. CHAMBOLLE. «La qualité de l'eau». *La Recherche*, 221, (1990), 598-606.
7. I. ESPADALER, J. CAIXACH, J. OM, F. VENTURA i J. RIVERA. *Tecnología del Agua*. 2.º monográfico 1990. 57-64.
8. GUARDIOLA, F. VENTURA, L. MATÍA, j. CAIXACH i J. RIVERA. «Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of volatile organic compounds in Barcelona tap water». *Journal of Chromatography*, 562, (1991), 481-492. Biomedical Applications.

7. L'AIGUA EN MOVIMENT: UN DESAFIAMENT PER A LA MATEMÀTICA

Carles Perelló*

No tan sols com a substrat de la matèria viva és l'aigua d'una importància primordial. Hi ha d'altres aspectes on l'aigua té un paper fonamental pel que fa a l'activitat humana. D'entre aquests aspectes, volem destacar en aquest article aquells que estan relacionats amb el moviment de l'aigua o al si de l'aigua.

L'aigua ha estat el medi en què s'han mogut els homes muntats en les seves embarcacions. Els corrents marins són factors climatològics importants, com queda de manifest quan el fenomen anomenat «el niño» fa canviar aquests corrents a l'oceà Pacífic. També l'aigua entra en la vida de l'home com l'agent que transmet l'energia industrial, ja sigui amb turbines hidràuliques, ja sigui amb màquines de vapor.

L'home ha esmerçat molt d'enginy en l'estudi de les propietats mecàniques de l'aigua. Per a portar-lo endavant, ha hagut d'utilitzar i fins i tot de crear una gran quantitat de conceptes i tècniques, molts d'ells de la matemàtica.

Ja Arquímedes fa dos mil tres-cents anys va estudiar els cossos en flotació. Per procediments geomètrics força rigorosos, va determinar sota quines condicions un cos, que idealitzava un vaixell, es mantenia en la seva posició o bé es trabucava en inclinar-lo lleugerament. Prop de dos mil anys després, Pascal i Torricelli van aclarir el concepte de *pressió*, i d'aquesta manera van posar els fo-

* Departament de Matemàtiques, Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

naments de la hidrostàtica. L'estudi del moviment de l'aigua, la hidrodinàmica, fou iniciat al segle XVIII per Daniel Bernoulli. D'ell és la ben coneguda fórmula que ens diu que en un líquid en moviment estacionari (és a dir, en què la velocitat no canvia amb el temps), la meitat de la velocitat al quadrat més la pressió és una constant al llarg de les trajectòries del líquid.

Va ser Euler, però, qui va crear la teoria matemàtica de la hidrodinàmica. Ho va poder fer perquè ja es disposava de l'eina del càlcul infinitesimal i amb els principis de la mecànica de Newton, tot i que va haver d'incorporar nous conceptes i notacions, com per exemple les derivades parcials. Les motivacions d'Euler no eren exclusivament acadèmiques: el primer treball que va fer sobre hidrodinàmica va ser per a dissenyar turbines hidràuliques per a moldre gra. En tractar d'entendre el comportament d'aquestes màquines, obtingué les equacions que, una mica més endavant, en bastir ell mateix una teoria general, donen lloc a les conegudes *equacions d'Euler*, que descriuen completament el moviment d'un líquid incompressible sense viscositat.

Aquestes equacions són, sense dubte, un dels grans èxits en l'esforç de la humanitat per a entendre el món. Tenint en compte que el càlcul infinitesimal i les lleis de la mecànica s'havien fet per a explicar el moviment de partícules sota l'acció de forces mútues, no deixa de ser curiós que les mateixes eines, una mica més desenvolupades, servissin per a explicar una cosa d'aparença tan diferent i complexa com és el comportament d'un medi continu.

Sense pretendre fer un curs d'hidrodinàmica, destacarem quines són les idees bàsiques en la descripció del moviment d'un líquid.

La primera hipòtesi és que el líquid no es «trenca» en moure's, sinó que les seves diverses parts són portades pel moviment i es deformen d'una manera contínua. D'aquesta manera s'associa una velocitat a cada partícula, que canvia d'una manera contínua. De fet, en la descripció d'Euler no es pensa tant en la velocitat de cada partícula, sinó la velocitat que tenen les partícules en un punt de l'espai en un instant determinat. D'una manera més precisa, la velocitat és un *camp vectorial*, és a dir, una funció que dona la velocitat d'una partícula, que ocupa la posició x , a l'instant t , que designem per $v(x, t)$. La hipòtesi de continuïtat és que v , és a dir, cada una de les seves tres components, v_1 , v_2 i v_3 , és una funció contínua de les components (x_1, x_2, x_3) de x i de t . De fet, es de-

mana una mica més: que v sigui una funció *contínuament diferenciable*, és a dir, que les derivades parcials de cada component de v respecte de les components de x i de t siguin funcions contínues.

A més, si suposem que el líquid és incompressible, s'ha d'admetre que la *divergència* del camp vectorial v sigui nul·la, és a dir, que $\operatorname{div} v = \partial v_1/\partial x_1 + \partial v_2/\partial x_2 + \partial v_3/\partial x_3 = 0$. Això vol dir que si considerem una regió arbitrària ocupada pel líquid, la quantitat neta de líquid que travessa la frontera, és a dir, el balanç entre el que n'entra i el que en surt, és zero.

Ara, si una «partícula» del líquid es mou, va ocupant diverses posicions en passar el temps t . Si $x(t)$, amb les seves tres components ens dóna aquesta posició, llavors $x'(t)$, la derivada de la funció x respecte de t ens dóna la velocitat $v(t)$ de la partícula, i la segona derivada $x''(t)$ ens en dóna l'acceleració $a(t)$. Aquesta acceleració té, doncs, l'expressió

$$\begin{aligned} a(t) &= \frac{d}{dt} v[x_1(t), x_2(t), x_3(t), t] = \\ &= \frac{\partial v}{\partial x_1} x'_1 + \frac{\partial v}{\partial x_2} x'_2 + \frac{\partial v}{\partial x_3} x'_3 + \frac{\partial v}{\partial t} = \\ &= v_{x_1} v_1 + v_{x_2} v_2 + v_{x_3} v_3 + v_t = \langle v, \nabla \rangle v + v_t, \end{aligned}$$

on hem denotat per v_i la derivada parcial de v respecte de la variable x_i , i per v_t la seva derivada respecte de t . L'expressió escrita al final és una manera més concisa d'escriure els termes que la precedeixen. S'entén que la fórmula anterior és vectorial, és a dir, que n'hi ha una d'escalar per a cada component v_i al lloc de v .

Considerem ara les forces que mouen l'aigua. Si suposem que no hi ha viscositat, l'única força que una part del líquid exerceix sobre una altra és mitjançant la pressió. La hipòtesi que es fa és que la pressió en un punt d'una secció interna considerada és d'una magnitud independent de la direcció de la secció i normal a aquesta. Aquesta magnitud de la pressió la designem per $p(x, t)$, que indica que és funció del punt de l'espai i de l'instant considerats, que també considerem que té derivades parcials, respecte de x_i i de t , contínues.

Considerant les forces que actuen sobre una «partícula», o més precisament, sobre qualsevol part del líquid, s'obté, d'acord amb els mètodes del càlcul infinitesimal, que la força, per unitat de vo-

Aigua

lum deguda a la pressió és donada per $-\frac{1}{\rho}$ grad p , on ρ és la densitat del líquid i grad p denota el vector de les derivades parcials de p respecte de les x_i :

$$\text{grad } p = (p_{x_1}, p_{x_2}, p_{x_3}).$$

Adoptant les lleis de la mecànica de Newton, hem d'igualar l'acceleració d'una partícula multiplicada per la seva massa, amb la força que s'exerceix sobre ella. Considerant la partícula com el límit d'una part del fluid que té un diàmetre que tendeix a zero, ens queda que

$$a(t) = \langle v, \nabla \rangle v + v_t = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p + g.$$

Aquí hem indicat amb g qualsevol altra acceleració sobre les partícules del fluid deguda a forces externes, com pot ser la gravetat.

Per simplicitat, i d'acord amb un costum ben establert, considerarem que la densitat ρ de l'aigua val 1, per què finalment les equacions d'Euler ens queden

$$\begin{cases} v_t + \langle v, \nabla \rangle v + v_t = - \text{grad } p + g \\ \text{div } v = 0. \end{cases}$$

Aquestes equacions, al seu temps, van ser donades com a condicions que necessàriament havien de complir la velocitat i la pressió de l'aigua, i poc es pensava que determinaven del tot el seu moviment. Sorprenentment, resulta que és així, si és que precisem quina és la condició, és a dir, la velocitat del fluid al temps inicial, i si estipulem també les condicions a les fronteres del recipient que conté el líquid. Per exemple, podem demanar que el líquid no s'escapi a través de les parets del seu contenidor, excepte en certes regions d'aquestes parets, on podem fixar la velocitat o bé la pressió. Un cas seria el d'una canonada amb les pressions determinades en els seus dos extrems. Si volguéssim donar les velocitats, hauríem de tenir compte amb la incompressibilitat.

La demostració matemàtica que les equacions d'Euler determinen l'esdevenidor de l'estat del fluid si es coneixen les condicions

inicials i les condicions a la frontera, és d'una certa dificultat i no està encara resolta en tots els casos. El que falta és veure que, en el model matemàtic, les solucions existeixen per a tot temps en el cas tridimensional general.

Si es vol tenir en compte la viscositat, llavors s'ha de tornar a considerar una part prou petita del fluid i les forces que actuen sobre ella. En aquest cas, a més de la pressió que actua normalment a la frontera de la part considerada, cal tenir en compte les forces de fricció, que hi actuen tangencialment. Fent consideracions que ens estalviarem, s'obté un nou terme per a la força sobre les partícules, que afegit als que ja teníem, dona com a resultat les *equacions de Navier-Stokes*:

$$\begin{aligned} v_i + \langle v, \nabla \rangle v &= - \text{grad } p + \nu \Delta v + g \\ \text{div } v &= 0. \end{aligned}$$

Aquí ν és el coeficient de viscositat cinemàtica, i Δv és un vector de tres components, una per a cada component v_i de la velocitat:

$$\Delta v_i = \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_3^2}.$$

Aquesta expressió es coneix com la *laplaciana* de v_i i ens mesura en certa manera la difusió de la velocitat deguda a la fricció interna del líquid.

Per a determinar el comportament del líquid en funció del temps, ens cal, a més, donar el camp de velocitats en l'instant inicial a més de les condicions de pressió i velocitat en la frontera de la regió considerada. Hi ha una diferència important respecte del cas en què no hi ha viscositat, ja que en aquest darrer és una condició natural demanar que el líquid no travessi les parets, i això queda reflectit en el fet que la velocitat hi sigui tangencial. En canvi, quan tenim viscositat, la condició natural és que el líquid quedi «enganxat» a les parets, i llavors la velocitat ha d'anul·lar-s'hi per a evitar forces de fricció infinites.

Les equacions de Navier-Stokes —és a dir, la influència de la viscositat— no van poder ser plantejades correctament fins que no es va disposar dels conceptes i les eines matemàtiques per a retratar l'estat d'esforços interns d'un continu, i en particular, sense tenir

un mínim de teoria sobre la constitució i les influències relatives internes en un medi continu. Això no es va aconseguir fins a la primera meitat del segle passat.

Com en el cas de les equacions d'Euler, les de Navier-Stokes ens haurien de proporcionar, conegudes les condicions inicials, una única solució al llarg del temps. En el cas de fluxos en dimensió dos, els teoremes matemàtics existents així ens ho garanteixen. En dimensió tres, però, encara hi ha problemes per a establir aquesta existència i unicitat per a tot temps positiu d'una manera general. Tot i això, el model obtingut, en la pràctica, és prou bo per a modelar el comportament d'un fluid si les velocitats no són massa grans.

Cal fer notar que, encara que no coneixem les expressions matemàtiques dels fluxos solucions de les equacions, siguin la d'Euler o la de Navier-Stokes, el que sí que podem fer és avaluar-les numèricament. I aquí és on els ordinadors digitals han influït enormement en tot l'estudi de la hidrodinàmica: ja no cal posar un model en el laboratori dins d'un corrent per a simular les condicions reals. N'hi ha prou amb introduir a l'ordinador, convenientment «discretitzades», les equacions de la hidrodinàmica per a obtenir-ne les solucions aproximades. De fet, hauríem volgut dir «tan aproximades com vulguem», però les limitacions de capacitat dels ordinadors fa que tot sovint no sigui així.

Considerarem ara uns quants exemples de les conseqüències de l'aplicació d'aquestes equacions a casos senzills.

Una situació molt estudiada és l'anomenat *flux potencial* en el pla. Aquesta situació correspon a un líquid sense viscositat movent-se amb la tercera component de la velocitat, v_3 , igual a 0, i amb v_1 , v_2 i p independents de x_3 , per la qual cosa es pot considerar que el flux té lloc en el pla (x_1, x_2) amb components v_1 i v_2 per a la velocitat. A més, podem restringir-nos a estudiar el cas en què el flux és estacionari, és a dir, en què tant v com p no depenen de t . I encara, per a simplificar més, podem considerar que no hi ha «vorticitat», és a dir, que la integral de la component tangencial de la velocitat sobre qualsevol corba tancada del pla és zero. En paraules més planeres, això vol dir que no hi ha una tendència del flux a girar al voltant dels punts. Quan la vorticitat és nul·la, diem que el camp de velocitat és *irrotacional* perquè el *rotacional* de v , que val $\partial v_2/\partial x_1 - \partial v_1/\partial x_2$ en el cas pla que ens ocupa, resulta 0 a tots els punts.

d'una funció ϕ de (x_1, x_2) amb valors reals, és a dir, $v = \text{grad } \phi$, on $\text{grad } \phi$ és el camp vectorial de components $\partial\phi/\partial x_1$ i $\partial\phi/\partial x_2$.

Com que $\text{div } v = 0$, resulta doncs que $\text{div grad } \phi = 0$, és a dir,

$$\partial^2\phi/\partial x^2 + \partial^2\phi/\partial x^2 = \Delta\phi = 0.$$

La funció ϕ s'anomena *potencial*, i és per aquesta raó que el flux és anomenat també *potencial*.

Per a trobar solucions d'aquests fluxos potencials podem, doncs, limitar-nos a resoldre l'equació de Laplace $\Delta\phi = 0$ amb condicions en la frontera apropiades. Per al cas pla que estem considerant, es troben les solucions fent servir les *aplicacions conformes* de la teoria de variable complexa.

Fixant-nos només en aquests tipus de fluxos, ens trobem amb situacions prou interessants. Per exemple, ens podem imaginar un objecte immers en un corrent que tendeix a una velocitat fixada a l'infinit: com si poséssim un obstacle a un corrent inicialment uniforme. Sent el flux estacionari, les partícules en mouen sobre línies fixades que anomenem *línies de flux* o de corrent. Aquestes línies estan deformades perquè s'adapten a la forma de l'obstacle, però prou lluny d'ell conserven aproximadament el seu caràcter de paral·lelisme i uniformitat de velocitat.

Si sota aquestes circumstàncies calculem la força que el fluid exerceix sobre l'obstacle, obtenim el valor zero. És a dir, el líquid no exerceix cap força sobre el cos que hi és immers! Certament, això desafia la intuïció que tenim sobre l'efecte d'un corrent sobre un obstacle. Aquest curiós resultat és conegut com a *paradoxa de D'Alembert*.

Per a explicar la desviació entre l'experiència i aquest resultat teòric, es té, d'una banda, l'existència de friccions internes degudes a la viscositat, que en els casos experimentals no semblen ser suficients per a explicar-ho. De fet, sembla que les forces de fricció tendrien a portar el cos en la direcció del corrent. En canvi, s'observa, si l'obstacle té una forma de placa inclinada, que hi ha forces transversals al moviment de l'aigua. Tant és així que, salvant el «detall» que l'aire no és incompressible, aquesta força transversal és la que s'utilitza per a sustentar els avions en vol.

Es necessita, doncs, una nova explicació. Aquesta es troba en què, al moment d'establir-se el règim estacionari a partir de la situació transitòria d'introducció de l'obstacle al corrent, es crea una

circulació al voltant de l'objecte immers. És a dir, si prenem una corba tancada al voltant de l'objecte, resulta que ja no és cert que la integral de la component tangencial del camp de velocitats sigui nul·la, encara que aquesta nul·litat continua sent certa si la corba no encercla l'obstacle. El mecanisme de generació d'aquesta circulació comporta modificacions en el flux que tenen a veure amb la formació d'esteles al darrere d'un obstacle dins d'un corrent.

Quan tenim aquesta circulació al voltant de l'obstacle, llavors la força que hi exerceix el líquid ja no és zero, sinó que és proporcional a aquesta circulació i a la velocitat del corrent, i està dirigida perpendicularment a la direcció general d'aquest corrent.

En el cas que el líquid sigui viscos, la situació és molt més complicada i no es pot reduir a un flux potencial. De fet, es coneixen ben poques solucions matemàtiques de les equacions de Navier-Stokes amb fluxos estacionaris. Un d'ells és l'escolament d'un líquid al llarg d'un tub, que si és circular dóna un perfil de velocitats parabòlic. L'altre és l'anomenat *flux de Couette*, en el qual el líquid es mou entre dues plaques paral·leles amb moviment uniforme a una distància constant l'una de l'altra. El perfil de velocitat resulta lineal. En el *flux de Couette circular* el líquid es troba entre dos cilindres coaxials que giren relativament l'un de l'altre, les línies de corrent són cercles en plans perpendiculars a l'eix i centrats en ell, i la velocitat en els cercles de radi r és de la forma $ar + b/r$, i coincideix amb la dels cilindres en els punts en què el líquid els toca.

Tot i que no se'n coneix l'expressió, es pot demostrar matemàticament l'existència de molts altres fluxos estacionaris per a un líquid viscos; per exemple, l'escolament per una canal amb obstacles. Hi ha d'altres situacions en què semblaria que hi hauria d'haver solució estacionària, d'acord amb observacions experimentals, però la matemàtica no ha estat capaç d'establir-ne l'existència. Tal és el cas del flux al voltant d'un cercle en el pla, amb velocitat uniforme a l'infinit.

Aquestes solucions estacionàries, d'altra banda, poden ser estables o no ser-ho. Al darrer exemple, posem per cas, del flux passant un cercle en el pla, l'evidència experimental mostra que, si la velocitat del corrent és prou gran, llavors es produeix una estela fuetejant, que correspondria a solucions periòdiques, fet que podria voler dir que la solució estacionària, per a aquesta velocitat, és inestable, i en canvi resulta estable el règim periòdic. Fent servir un tecnicisme, es diu que s'ha produït una *bifurcació* per a un cert va-

lor de la velocitat. Això vol dir que s'ha produït un canvi qualitatiu en el comportament del flux. En el nostre exemple, passa de tenir un règim estacionari estable a tornar-se inestable. Aquest exemple, però, s'ha escapat fins ara de l'anàlisi matemàtica, començant, com ja hem dit, perquè ni tan sols s'ha establert l'existència de la solució estacionària.

Un cas en què l'anàlisi matemàtica sí que ha pogut explicar el fenomen observat és el de la bifurcació que es produeix en el flux de Couette circular quan es sobrepassa una certa velocitat crítica per a la rotació relativa dels cilindres. S'ha observat que, a partir d'una certa velocitat, el flux estacionari circular perd l'estabilitat, i en canvi s'estableix un nou flux estacionari amb el fluid distribuït en anells entorn de l'eix, amb un flux helicoïdal dins de cada anell. Aquests anells s'anomenen *cel·les de Taylor*.

Quan, en els dos exemples anteriors, fem créixer la velocitat, es produeixen altres bifurcacions, és a dir, canvis de comportament —almenys, pel que podem observar al laboratori. Aquests canvis de comportament solen desembocar, per a una velocitat prou alta, en un *flux turbulent*. Això vol dir que aparentment el flux s'ha tornat caòtic i que les velocitats i els seus canvis semblen aleatoris. L'aparició de la turbulència pot fer pensar que, a causa de fenòmens microscòpics, les equacions de Navier-Stokes deixen de ser vàlides. No ens n'hauríem d'estranyar, d'aquesta possibilitat, puix que per a la deducció d'aquestes equacions hem fet servir fonamentalment el principi que no es presenten discontinuïtats ni en el fluid, ni en les seves velocitats, ni en les derivades d'aquestes darreres.

Hi ha, però, altres intents d'explicació del fenomen de la turbulència que no forcen a abandonar la validesa de les equacions en aquestes condicions. Un dels intents és explicar-ho mitjançant l'aparició dels anomenats *atractors estranys*. Aquests atractors no apareixen al si del líquid, sinó a l'espai dels possibles estats del líquid. En aquest espai, el comportament del fluid està representat per una corba que comença en l'estat inicial i que progressa en el temps passant per diferents estats. Una explicació de la turbulència està en què aquestes corbes tenen un comportament molt complicat. No tendeixen ni a una solució estacionària ni a una solució periòdica. Segons aquesta manera de veure les coses, totes les solucions amb condicions inicials, dins de certes limitacions, tendrien a un atractor format per òrbites de comportament complicat, que arrossegarien a aquest comportament les que s'hi aproximen.

Aigua

L'inconvenient d'aquesta visió és que, en un líquid turbulent, sembla que *cada* estat és complicat, no tan sols l'evolució de l'estat en el temps, i l'atractor estrany no explica la complicació espacial.

Una altra explicació de la turbulència ens diria que les equacions de Navier-Stokes porten en elles mateixes el germen de la seva invalidació. Recordem que hem esmentat que en tres dimensions no s'ha pogut demostrar que les solucions de les equacions existeixen per a tot temps positiu. Si s'analitzen les causes d'aquest problema, es veu que l'obstacle consisteix en el fet que poden aparèixer punts de l'espai on les solucions, és a dir, la velocitat, no és acotada. Com si apareguessin vòrtexs amb velocitat tendint a l'infinit en un punt. Certament, l'existència d'aquests vòrtexs invalidaria la deducció que hem fet de les equacions de Navier-Stokes. Sigui com sigui, les equacions mateixes ens els forneixen. Certament, no observarem mai velocitats infinites ni els seus gradients infinits en el si d'un fluid. El que sí que s'observa, però, en un flux turbulent, és l'aparició de gran nombre de vòrtexs. Pot ser que siguin els generats per les equacions que, en no poder assolir velocitats infinites, s'atomitzen fins a fer invàlides les equacions.

Retornant als aspectes de l'aigua en moviment més lligats a la vida de l'home esmentats al començament d'aquest article, farem uns quants comentaris sobre el paper que hi juga la matemàtica.

Pel que fa al moviment de vehicles en un medi aquós, el que hem dit sobre obstacles en un corrent s'hi aplica directament: tant se val que sigui l'obstacle que es mogui en un líquid quiet com un corrent de líquid que es troba l'obstacle quiet. Per a resoldre el problema d'un cos en moviment, el que es pot fer és una simulació numèrica de les equacions de Navier-Stokes. No deixen, però, d'haver-hi problemes quan la velocitat és prou gran. Un d'aquests problemes té a veure amb l'anomenada *capa límit*, que és la part del líquid més propera al cos submergit i que és on els canvis de velocitat del líquid són més grans, puix que aquesta s'ha d'anul·lar en els punts de contacte amb el sòlid. Aquesta capa límit és difícil d'estudiar, fins i tot amb els mètodes numèrics que es fan servir amb els ordinadors més capaços. Un dels aspectes de la dificultat es presenta quan aquesta capa límit, és a dir, la regió amb grans gradients de velocitat, es desenganxa del sòlid immers. Llavors es pot produir el fenomen conegut com a *cavitació*, que consisteix en la formació de regions de molt baixa pressió, on poden produir-se fins i tot canvis de fase del fluid. A més, en desenganxar-se la capa

límit es generen vòrtexs que interactuen entre ells de manera complicada i donen lloc, eventualment, a regions turbulentes. Sigui com sigui, podríem dir que la problemàtica del moviment dels cossos submergits en un fluid viscos incompressible està resolta en la pràctica, combinant la simulació numèrica amb l'experiment. Queden, però, molts punts no resolts satisfactòriament des del punt de vista matemàtic. Si es tracta de fluids compressibles, per exemple l'aire, llavors les equacions es compliquen, i, a altes velocitats, apareixen regions on la velocitat i la pressió canvien molt en poc espai, que es coneixen com a *xocs*. També es tracten en la pràctica amb simulació numèrica, però els problemes matemàtics sense solució satisfactòria són, naturalment, encara més nombrosos que en el cas incompressible.

També hem parlat dels corrents marins. Aquí el problema no està en la turbulència o en les capes límits o en el xocs, sinó en la complicació del model. Aquests corrents depenen de vents, temperatures, salinitat, marees, rotació de la Terra, etc. Tot i que se'n pot fer un model mitjançant equacions en derivades parcials susceptible de ser simulat en un ordinador, la complexitat de les interaccions amb altres factors no ha permès fer prediccions prou precises. Així és com el fenomen d'«el niño», que fa canviar els corrents i, amb ells, el clima de les costes americanes del Pacífic, encara roman sense explicar, i es produeix d'una faisó que sembla aleatòria.

Hem de fer notar aquí que no sols és la complexitat de les dades el que dificulta la predicció, sinó també la inestabilitat del fenomen, que fa que petites desviacions de les condicions en un moment donat originin canvis enormes al cap d'un temps relativament curt; és el que s'anomena *efecte papallona*. Les equacions dels corrents marins, lligades a tota la meteorologia, pateixen d'aquesta inestabilitat.

Finalment, també hem esmentat les màquines que aprofiten l'energia de l'aigua per a produir força motriu. En el cas de les turbines hidràuliques, la problemàtica és ben bé la mateixa que en el cas d'un cos immers en el líquid en moviment. Es presenten els fenòmens de desenganxament de la capa límit, cavitació i turbulència. Si les turbines són de vapor, la situació és semblant a la d'un flux supersònic passant un obstacle: a més dels problemes anteriors, hem de tenir en compte la formació de xocs. Tot i això, es simula més o menys amb èxit mitjançant ordinadors digitals. Fem

Aigua

notar, però, que per a construir turbines no n'hi ha prou amb quatre càlculs: la problemàtica és tan complexa que ben poques indústries al món són capaces de fer-ho bé.

No deixarem passar l'ocasió per a fer veure que la matemàtica també incideix en la comprensió de les reaccions químiques que tenen lloc entre reactants dissolts en un líquid i, d'aquesta manera, més o menys directament en l'aigua com a substrat de la vida. Efectivament, la dinàmica de les interaccions dins d'un reactor químic és modelada per equacions en derivades parcials del tipus de reacció i difusió, és a dir, per $v_t = f(u) + d \Delta_x u$, en què u , funció de l'espai x i del temps t , és un vector les components del qual són les concentracions dels diferents reactants. Sota certes condicions, les reaccions tendeixen a un equilibri uniforme, però, en canviar aquestes condicions (per exemple, la mida del reactor), es pot produir una bifurcació que inestabilitza aquest equilibri uniforme i fa que les concentracions tendixin a una distribució no constant. És un fenomen de *morfogènesi*. En el cas de la matèria viva, podria ajudar a explicar la diversificació que es produeix durant el desenvolupament embrionari. Certament, no serveix per a predir el que passarà, però en certa manera explica quina mena de cosa està passant. I aquest és un aspecte important de la matemàtica. No tan sols és el seu aspecte predictiu el que ens interessa, sinó el seu aspecte explicatiu, que ens ajuda a entendre millor el món.

BIOFLUIDS

8. LA SABA

L. Henar Alegre i Batlle*

Els orígens de les plantes els hem de buscar en el medi aquàtic, i sempre més la vida de les plantes ha estat completament lligada al seu contingut en aigua.

El fet de passar de la vida aquàtica a la terrestre va comportar una sèrie de problemes, i la necessitat d'adquirir i retenir aigua en va ser un dels més importants. Les plantes van haver de desenvolupar arrels llargues que les fixessin al terra i absorbissin aigua i nutrients, a més de fulles protegides a fi d'evitar les pèrdues excessives d'aigua, però que alhora permetessin l'absorció de la llum i el bescanvi de gasos.

Com més grans eren les dimensions de les plantes, més separades quedaven, en l'espai, les fulles de les arrels, la qual cosa implicà un transport a distàncies llargues que permetés a la tija i a l'arrel bescanviar d'una manera eficient els productes d'absorció i assimilació.

Les plantes terrestres són sers vius complexos que, per a subsistir en un medi heterogeni, sòl/atmosfera, els és imprescindible mantenir un fluid aquós. Aquest comprèn un transport d'aigua i nutrients absorbits per les arrels des del terra fins a les fulles: transport ascendent, en contra de la gravetat. D'altra banda, presenten una circulació de substàncies assimilades, des de les fulles fins a la resta d'òrgans de la planta; transport predominantment descendent.

* Departament de Biologia Vegetal, Universitat de Barcelona. E-08028 Barcelona.

La *saba* és el fluid aquós de les plantes. Podem considerar: a) La *saba del xilema* o saba ascendent, que consisteix en el fluid aquós que transporta els nutrients (minerals en dissolució) del sòl o substrat des de l'arrel fins a les fulles; en aquest cas, també es parla de transport d'aigua i nutrients al llarg del xilema. b) La *saba del floema*, saba elaborada o saba «descendent», que consisteix en el fluid aquós que transporta principalment fotoassimilats: sucres, des de les fulles (òrgans formadors) fins a la resta d'òrgans de la planta (òrgans consumidors); també es coneix per *transport de substàncies assimilades*.

La saba del xilema es forma a partir dels processos d'absorció d'aigua i nutrients del terra. La formació de la saba del floema necessita l'aigua i els ions transportats pel xilema a més del metabolisme de la planta i principalment del procés de la fotosíntesi.

Hem de considerar un transport del fluid aquós a llargues distàncies a través d'uns conductes específics (transport mitjançant xilema i floema), a més d'un transport a curtes distàncies que es dona a través de les cèl·lules i que correspon a les vies del simplast (mitjançant el citoplasma cel·lular) o de l'apoplast (mitjançant la paret cel·lular).

8.1. ABSORCIÓ I TRANSPORT D'AIGUA I NUTRIENTS. EL XILEMA

8.1.1. *L'aigua a les plantes*

L'aigua constitueix més del 70 % del pes fresc dels teixits vegetals; valors superiors al 90 % són freqüents en els òrgans en creixement, com són les fulles, els fruits i els brots. La major part de l'aigua es troba en el citoplasma cel·lular, on constitueix entre el 90 % i el 95 % del pes total, però també es troba a les parets cel·lulars i en el lumen dels vasos conductors.

En totes les plantes és característica l'existència d'una fase líquida contínua que va des del terra o substrat-arrel-part aèria de la planta fins a les superfícies d'evaporació de les fulles, on es continua amb el vapor d'aigua de l'atmosfera formant la denominada *continuitat sòl-planta-atmosfera* (SPAC).

A les plantes, i de manera permanent, hi ha un moviment ascendent d'aigua i nutrients que pot ser originat per dues forces de naturalesa diferent. Una d'elles, la més important, seria el transport

d'aigua i nutrients donat a la *transpiració* o pèrdua de vapor d'aigua a la superfície de les fulles; l'altra, menys important en la majoria dels casos, seria la *pressió radicular*, la qual origina una exsudació d'aigua líquida a les vores i a les puntes de les fulles, denominada *gutació*.

Encara que tots dos fenòmens, transpiració i gutació, comporten una pèrdua d'aigua per les fulles, són diferents, no solament en la manera de perdre l'aigua, en l'estat líquid en el cas de la gutació i en forma de vapor d'aigua en la transpiració, sinó, a més, en la seva relació amb l'ascens de l'aigua per la tija. La gutació és conseqüència d'aquest ascens, provocat per la pressió radicular, mentre que la transpiració és la causa del transport.

D'altra banda, els dos mecanismes d'ascens de l'aigua tenen característiques en comú, com són:

1) El transport d'aigua i nutrients és en sentit ascendent, de l'àpex de l'arrel a les fulles, té lloc en forma líquida i es localitza fonamentalment en el lumen dels vasos i traqueïdes, que són la via de menor resistència al transport.

2) Aquest moviment d'aigua té lloc d'una manera passiva des del punt de vista termodinàmic, això es, des de les zones de més energia lliure a les de menys.

8.1.2. *Forces que determinen el moviment d'aigua i nutrients.* *Potencial hídric*

El moviment passiu de qualsevol substància té lloc sempre a favor d'un gradient de potencial químic. En l'estudi del moviment de l'aigua s'utilitza, per convenció, el potencial hídric (ψ), definit com la diferència entre el potencial químic de l'aigua en el sistema i un potencial químic de referència, prenent com a tal el de l'aigua pura, lliure, a la pressió atmosfèrica i a la mateixa temperatura, dividit pel volum molar de l'aigua.

El moviment d'aigua en forma líquida a la planta és un flux en massa provocat per les diferències de potencial hídric.

TRANSPIRACIÓ

D'acord amb el llibre Guinness de rècords mundials, l'arbre més alt és actualment una sequoia (*Sequoia sempervirens*) amb una

Biofluids

alçària de 113,1 m, i es considera que han pogut existir arbres com els eucaliptus amb alçàries de més de 143 m. En qualsevol dels casos, en aquests arbres tan alts s'ha de transportar aigua des de les arrels fins a la punta de la capçada, cosa que significa un transport al llarg d'una distància vertical d'aproximadament 120 m. Quin és el mecanisme d'aquest moviment?

Per als volums d'aigua que desplaça, la transpiració és el factor dominant que mou l'aigua al llarg de la planta i, per tant, el factor decisiu en l'economia hídrica dels vegetals. En la major part de les plantes cultivades, es perd, d'aquesta manera, entre 100 i 500 kg d'aigua per cada kilogram de matèria seca produïda; això implica que les plantes de creixement ràpid poden evaporar al dia unes quantes vegades el seu propi pes en aigua. Així, una fulla de girasol pot perdre l'equivalent al seu contingut d'aigua cada 20 minuts.

És obvi que la supervivència de les plantes no seria possible si les pèrdues per transpiració no fossin equilibrades immediatament per l'absorció d'aigua per les arrels.

Aquest fenomen es produeix gràcies al fet que l'evaporació de l'aigua provoca un gradient de potencial hídric en la planta que determina l'absorció d'aigua i el seu ascens per la tija; d'aquesta manera, l'absorció i la pèrdua d'aigua estan relacionades i el seu contingut en la planta es manté dintre d'uns marges relativament estrets.

En les plantes mesòfiles ben proveïdes d'aigua, les pèrdues d'aigua en les fulles durant el dia estan entre 0,5 i 2,5 $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ en un clima càlid. Durant la nit, el valor de transpiració és molt més baix, al voltant de 0,1 $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, i encara més petit. Valors característics per a la transpiració durant tot el dia varien entre 5 i 15 $\text{g H}_2\text{O} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Naturalesa de la transpiració: com tot procés de difusió, la del vapor d'aigua compleix les lleis de Fick i depèn del gradient de concentració de vapor d'aigua, que és la força motriu del moviment i de les resistències difusives a aquest.

ASCENS DE L'AIGUA EN LA PLANTA. TEORIA DE LA COHESIÓ-TENSIÓ

En condicions de subministrament d'aigua suficient, a mesura que l'aigua es perd per transpiració, és reemplaçada per l'aigua absorbida per les arrels. Hi ha un flux permanent d'aigua a la planta que comprèn el seu transport des del terra fins a la superfície de

l'arrel, el transport radial en aquesta fins als vasos llenyosos, el transport longitudinal per l'arrel i la tija fins a les fulles pel lumen dels vasos i les traqueïdes i, finalment, el moviment en el mesofil·le de les fulles fins al punt d'evaporació. La idea que aquest moviment de l'aigua es deu a la generació de potencials hídrics negatius en les fulles a conseqüència de l'evaporació va ser postulada per H. H. Dixon fa més de setanta anys, i avui dia és universalment acceptada (teoria de la cohesió-tensió).

D'acord amb aquesta teoria (fig. 1), l'evaporació de l'aigua a les parets del mesofil·le genera un potencial hídric negatiu (1). Això provoca el moviment de l'aigua fins als punts d'evaporació. La reducció del potencial hídric de les cèl·lules immediates als vasos provoca la sortida de l'aigua des d'aquests, amb la generació d'una

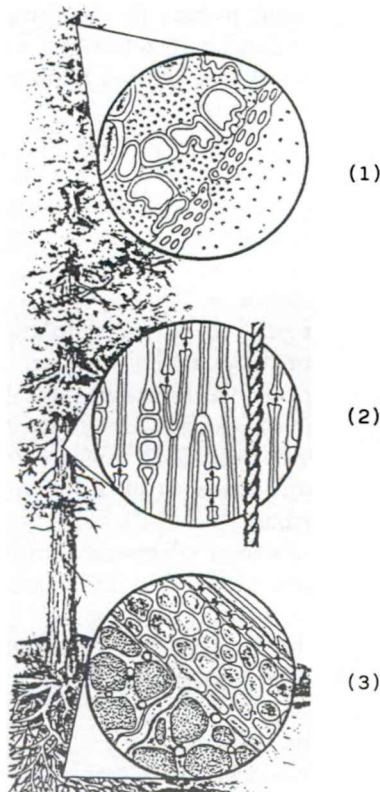


FIGURA 1. Resum de la teoria de la cohesió-tensió.

Biofluids

pressió negativa; l'aigua en els teixits conductors està, per tant, sotmesa a tensió. L'aigua en el xilema s'estén en una columna contínua, a causa de les forces de cohesió entre les seves molècules (2), des de les fulles fins a l'arrel. Es mou en un sentit ascendent al llarg del gradient de pressió, i genera a la vegada una pressió negativa en la base del xilema de l'arrel de magnitud suficient per a provocar el seu moviment des de l'arrel a través del còrtex (3).

L'ascens de l'aigua per la tija no és un fenomen de capil·laritat, que imposaria una resistència al moviment incompatible amb les velocitats i el flux existents a les plantes; l'acoblament d'un sistema capil·lar d'evaporació de gruix reduït (mesofil·le) a un sistema conductor de diàmetre més gran (vasos i traqueïdes) permet combinar els potencials hídrics baixos generats per aquell amb una via de transport de baixa resistència.

El moviment de l'aigua durant la transpiració no necessita l'energia metabòlica. La transpiració actua com a bomba de succió, i estira la columna d'aigua al llarg de tota la planta.

El funcionament del mecanisme de transport descrit depèn:

a) Del desenvolupament de potencials hídrics suficientment baixos a les fulles per a provocar l'ascens de l'aigua.

b) De l'estabilitat de la columna d'aigua sotmesa a una tensió.

Aspectes més importants de la teoria de la cohesió per a l'ascens de l'aigua durant la transpiració:

1) Força motriu, evaporació:

— Evaporació de l'aigua a les parets cel·lulars, atès el potencial hídric més petit del vapor d'aigua a l'atmosfera.

— Generació d'un potencial hídric negatiu en formar-se una interfase aire-aigua en els espais capil·lars de la paret.

— L'energia per a l'evaporació de l'aigua prové del Sol (intercepció de l'energia radiant i calor sensible de l'aire).

2) Cohesió en el xilema:

— La columna d'aigua en el xilema està sotmesa a una tensió, que es manté per les forces de cohesió de l'aigua i les dimensions capil·lars dels elements xilemàtics.

— Si es formen bombolles d'aire, no s'estenen a altres tràquees o traqueïdes, ateses les característiques de les puntuacions entre elles.

3) Absorció de l'aigua del terra:

— El potencial hídric negatiu és transferit, finalment, a les cèl·lules de l'arrel i al terra, i provoca el moviment de l'aigua cap a la planta.

— L'abundant ramificació del sistema radicular i els pèls radicals asseguren el contacte entre la planta i el terra.

ESTABILITAT DE L'AIGUA EN EL XILEMA

Les tensions a què es troba sotmesa l'aigua en el xilema arriben a ser considerables. La necessària per a mantenir la pressió hidrostàtica de la columna estàtica d'aigua en un arbre de 100 m d'alçària és, aproximadament, 1 MPa, a la qual cal sumar la necessària per a vèncer les resistències al moviment de l'aigua. Algunes vegades s'han mesurat tensions al xilema superior a 2 MPa.

Les forces de cohesió entre les molècules d'aigua són, però, suficientment elevades per a suportar aquestes tensions, sempre que es trobi confinada a l'interior dels tubs capil·lars.

Experimentalment s'ha demostrat que és necessària una tensió superior a 2 MPa per a poder trencar una columna d'aigua pura en un capil·lar de vidre de 500 μm de diàmetre, dimensions a les quals poques vegades s'arriba en els elements xilemàtics. Aquest valor és notablement més elevat, de fins a 25 MPa, quan l'aigua es troba en les capil·lars més fins.

Les columnes d'aigua sotmeses a tensió són inestables, ja que en aquestes condicions l'aigua presenta la tendència a passar a vapor. Aquesta situació metastable de l'aigua en forma líquida es manté a l'interior dels elements conductors, i també en els capil·lars, mentre hi ha una fase líquida homogènia, però la presència de petites bombolles de gas provoca la ràpida vaporització de l'aigua i la formació de cavitats (embòlia gasosa) que interrompen la columna líquida. Aquesta interrupció inactiva el transport de la columna d'aigua, a causa de la poca adhesió entre les molècules de vapor d'aigua.

L'embolisme és un fenomen comú quan les plantes transpiren molt intensament i, particularment, els dies que fa vent, possiblement perquè l'agitació facilita l'alliberament dels gasos dissolts en el fluid xilemàtic. Quan els elements conductors sotmesos a tensió estan deformats mecànicament, la relaxació repentina d'aquesta deformació quan es forma una fase gasosa en el seu interior produeix un so característic clarament audible amb l'ajuda d'un estetoscopi. D'aquesta manera s'han pogut establir els valors de tensió en el xilema per als quals té lloc l'embolisme; segons les espècies, oscil·len entre $-0,5$ i -3 MPa, valors del mateix ordre que les ten-

Biofluids

sions màximes mesurades en el xilema en condicions de transpiració intensa.

Durant els moments de màxima transpiració, un número gradualment creixent dels elements conductors queda, d'aquesta manera, inactiva. El transport d'aigua a la planta continua, de tota manera, per l'estructura del xilema, adaptada clarament a fi d'afrontar aquesta situació.

ANATOMIA DEL XILEMA I TRANSPORT D'AIGUA

Les dues necessitats bàsiques de les plantes, que són l'existència d'una via de transport de l'aigua, d'elevada capacitat i baixa resistència i la protecció contra la interrupció del transport provocada per l'embolisme, es troben perfectament conjugades en el xilema. Les dimensions dels elements conductors (vasos i traqueïdes) i la seva ordenació a la tija semblen respondre a un compromís entre aquestes dues necessitats, que es veuen influïdes de manera oposada per les dimensions i la disposició d'aquells.

Des del punt de vista hidràulic, com més gran és la longitud i el diàmetre dels elements conductors més petita és la seva resistència (i més gran, per tant, l'eficàcia) per al transport de l'aigua. Els vasos llenyosos de diversos metres de longitud (fins a 8 m) i fins a 500 μm de diàmetre, que es troben a les lianes i en alguns arbres, presenten des d'aquest punt de vista més avantatges; però, per contra, són molt més susceptibles de presentar embòlia gasosa, que, quan es produeix, inactiva l'element conductor afectat en tota la seva longitud. Per aquesta raó, també s'hi troben elements conductors de diàmetre més petit i molt més curts (de pocs centímetres) que, a més, constitueixen les úniques formacions diferenciades per al transport en la major part de plantes herbàcies. En el cas que els vasos conductors siguin curts i de diàmetre més petit, l'embolisme es presenta més difícilment, i la inactivació per la formació d'una bombolla d'aire queda restringida a l'element on es produeix, atès el tipus de puntuacions que presenten els vasos conductors.

MOVIMENT DE L'AIGUA I RESISTÈNCIA AL TRANSPORT

El moviment radial a l'arrel presenta una de les resistències més grans al moviment de l'aigua i és la més important a les plantes herbàcies.

El flux axial de l'aigua en la planta té lloc quasi exclusivament en el xilema. La conductivitat hidràulica del xilema és, comparativament a la dels altres teixits, molt elevada, i per tant la resistència del xilema és normalment el component més petit de la resistència total.

Les velocitats màximes que es troben per al moviment de l'aigua en el xilema estan relacionades amb el valor de la resistència. Les mesures més precises, que a més presenten l'avantatge que no són destructives, s'han realitzat amb el sistema de Huber. Consisteix a escalfar breument la saba circulant pel xilema i determinar, mitjançant un termoparell, el temps que tarda a arribar la pulsació de calor uns quants centímetres més enllà. Com calia esperar, les velocitats en els vasos conductors amplis, com és el cas del freixe, són molt més grans que en els arbres de vasos estrets, com és el cas del bedoll. Quan es mesuren les velocitats de transport al llarg del tronc, es pot observar que augmenten a primeres hores del matí en iniciar-se la transpiració, i això demostra que la transpiració estira la saba a llarg de la tija. S'han observat alguns màxims de velocitat al migdia, entre 1 i $6 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ per als vasos estrets i de 16 a $45 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ per a arbres de vasos amples. Les velocitats més petites s'observen en les coníferes.

El moviment de l'aigua des dels elements del xilema fins a la superfície d'evaporació de les fulles té lloc, fonamentalment, per les parets cel·lulars. Encara que la seva conductivitat és molt baixa, el camí recorregut és molt curt, aproximadament de $50 \mu\text{m}$, la resistència en el mesofil·le durant la transpiració és menys important que a l'arrel.

8.1.3. Regulació dels transport d'aigua a la planta

El moviment de l'aigua en la planta és el resultat d'una diferència de potencial hídric entre el terra i l'atmosfera. El flux d'aigua en la planta (J) es pot relacionar amb el valor d'aquesta diferència mitjançant l'expressió

$$J = \frac{\Psi_{\text{aire}} - \Psi_{\text{terra}}}{R}$$

on R es la resistència total al moviment de l'aigua en el sistema.

Encara que no és estrictament correcte aplicar aquesta equació al moviment de l'aigua, és si més no útil per a determinar la magnitud de les resistències que aquesta troba en el seu moviment. Al llarg del sistema de transport, hi ha un descens gradual en el valor del potencial hídric, que en una primera aproximació és proporcional a la resistència al moviment de l'aigua en cada una de les fases del sistema. Valors característics per als diversos punts del sistema són:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{sòl}} &= -0,1 \text{ MPa} \\ \psi_{\text{arrel}} &= -1 \text{ MPa} \\ \psi_{\text{fulla}} &= -1,5 \text{ MPa} \\ \psi_{\text{atmosfera}} &= -100 \text{ MPa}\end{aligned}$$

La màxima resistència al transport es dona, per tant, en la interfase fulla-atmosfera. Els estomes localitzats a l'epidermis de les fulles tenen un paper importantíssim en la regulació de la transpiració i, per tant, en el transport mitjançant el xilema. Qualsevol modificació en el valor d'aquesta resistència, p. ex. de variacions en l'obertura dels estomes o en el gruix de la capa estacional d'aire, condueix immediatament a una variació en el transport de l'aigua. Com que les altres resistències són molt més petites, canvis relativament importants d'aquestes tenen un efecte poc acusat en el flux total de la planta, encara que alterin els valors de ψ en els diferents punts del recorregut de l'aigua. Així, si en una planta que està transpirant en règim estacionari s'augmenta de cop la resistència de l'arrel (p. ex., disminuint la seva temperatura o per anaerobiosi), es redueix immediatament el transport radial de l'aigua i, per tant, la quantitat d'aigua que porta cap a les fulles. Això provoca una reducció de ψ a les fulles, la qual cosa provoca un augment del calor del $\Delta\psi$ a través de l'arrel fins que queda restablert el flux radial d'aigua fins a un valor pròxim a l'original.

8.1.4. Pressió radicular

La corrent d'aigua provocat per la transpiració arrossega els elements minerals incorporats en el lumen dels vasos llenyosos i n'impideix l'acumulació.

Quan la transpiració és poc important o quan no n'hi ha, els ions s'acumulen en l'apoplast del cilindre central de les arrels i pro-

voquen un descens del potencial hídric. Conseqüentment, es produeix un transport d'aigua des de la solució externa, i la seva entrada deforma les parets i genera, d'aquesta manera, una pressió hidrostàtica denominada *pressió radicular*, que impulsa la solució cap a la tija pel lumen dels vasos.

En algunes plantes, la pressió radicular es manifesta pel fenomen de la gutació, amb l'alliberament de gotes en els extrems i els marges de les fulles, normalment localitzades prop de les terminacions del xilema o en els estomes modificats (hidatodes).

S'observa, principalment, a les plàntules durant la nit o a primera hora del matí, quan la transpiració és baixa.

Els valors de la pressió radicular en la majoria de les plantes varien entre 0,1 i 0,3 MPa.

8.2. TRANSPORT DE SUBSTÀNCIES ASSIMILADES. EL FLOEMA

El floema és el conducte que transporta principalment els productes resultants de la fotosíntesi (fotoassimilats) des de les fulles madures fins a les zones de creixement i emmagatzemament, incloent-hi les arrels. Així mateix, redistribueix part de la dissolució que ha arribat a les fulles mitjançant el xilema.

Sobre el transport de substàncies assimilades es poden fer tota una sèrie de preguntes, com ara: en quins teixits té lloc?, a quina velocitat?, com?, quin és el mecanisme de transport?, com es troben coordinats el sumministrament i la demanda?

El concepte de la circulació de la sang va quedar ja ben establert per W. Harvey al voltant de l'any 1660, però el mecanisme del transport de soluts en les plantes no ha quedat resolt fins fa poques dècades, si bé fa temps que s'hi està treballant. Per què és tan difícil l'estudi del transport de substàncies assimilades pel floema? En part, perquè el transport té lloc en conductes formats per files de cèl·lules microscòpiques que es col·lapsen amb facilitat quan es manipulen per ésser estudiades. En els animals, el sistema de circulació és molt més voluminós.

Més subtil, però fins i tot més important que les dimensions del sistema vascular, és el fet que els fluids en el floema es troben sota

Biofluids

una pressió molt elevada, molt més gran que en el sistema circulatori dels animals. Quan es tallen les cèl·lules del floema, s'elimina la pressió, i la secreció instantània del contingut del floema altera o destrueix l'estructura cel·lular que existia abans de tallar-ho.

8.2.1. *Transport de soluts orgànics*

L'any 1675 M. Malpighi i, posteriorment, S. Hales i altres autors realitzaven incisions anul·lars a la base d'una tija o d'una branca, suficientment profundes perquè afectessin la part més interna del floema, on es localitzen els elements cribrosos funcionals, però sense arribar a afectar el xilema, operació que rep el nom d'*anel·latge*. D'aquesta manera, van observar que la zona per sota de l'anellat quedava reduïda i van demostrar que el transport de substàncies orgàniques té lloc per l'escorça de l'arbre, mentre que el transport d'aigua i nutrients no es veu afectat en eliminar l'escorça. En els seus experiments, a més, van demostrar d'una manera clara que els assimilats (saba elaborada) són necessaris per al creixement d'aquelles parts de la planta que no poden realitzar la fotosíntesi. A partir d'estudis amb marcadors radioactius, s'ha pogut demostrar que els assimilats es mouen a distàncies relativament llargues pels elements cribrosos, els quals formen tubs cribrosos en el teixit floemàtic. La gravetat no regula el transport pel floema; el que ho controla és la posició de la font i del consumidor. Les fulles, amb la seva capacitat de realitzar el procés de la fotosíntesi, constitueixen la *font*, però un òrgan de reserva que exporta, com pot ser en alguns casos, per exemple, una arrel napiforme, també és una font. Els cotilèdons i les cèl·lules de l'endosperma de les llavors són fonts per a les plàntules que estan germinant. Qualsevol teixit que està creixent, emmagatzemant o metabolitzant pot ser un *consumidor*. Els fruits que s'estan desenvolupant, formació de tiges, arrels, tubercles, flors o fulles joves, en són exemples.

8.2.2. *Composició del fluid del floema*

La taula 1 ens presenta les característiques i la composició del contingut del fluid floemàtic tot comparant-lo amb el del xilema. A pesar de les diferències que hi poden haver entre les diferents

TAULA I

Comparació entre la composició de la saba del xilema i la del floema en el tramús (*Lupinus albus*)

	<i>Saba del xilema</i> (mg · L ⁻¹)	<i>Saba del floema</i> (mg · L ⁻¹)
sacarosa	NP	154.000
aminoàcids	700	13.000
potasi	90	1.540
sodi	60	120
magnesi	27	85
calci	17	21
ferro	1,8	9,8
manganès	0,6	1,4
zinc	0,4	5,8
coure	Tr	0,4
nitrat	10	NP
hormones vegetals	P	P

NP = No es troba present en quantitats detectables

Tr = Traces; P = Present

espècies, les xifres presentades es poden considerar representatives del fluid del floema.

De la taula es desprèn que, encara que el xilema i el floema siguin teixits especialitzats, un en el transport de la saba bruta i l'altre en el transport de la saba elaborada, hi ha suficients nutrients orgànics i inorgànics en ambdues sabses.

8.2.3. Mecanisme de transport dels assimilats. El flux en massa

El model de transport dels assimilats a través del floema va ser proposat per primera vegada per E. Münch l'any 1926 (fig. 2). És senzill, i es basa en un model real que es pot construir en el laboratori: dos osmòmetres connectats entre ells per un tub. Els osmòmetres es poden submergir en la mateixa solució, o bé en diferents que, a la vegada, poden estar connectades o no, però que tenen aproximadament el mateix potencial. El primer osmòmetre conté una solució que és més concentrada que la solució del seu voltant; el segon osmòmetre conté una solució menys concentrada

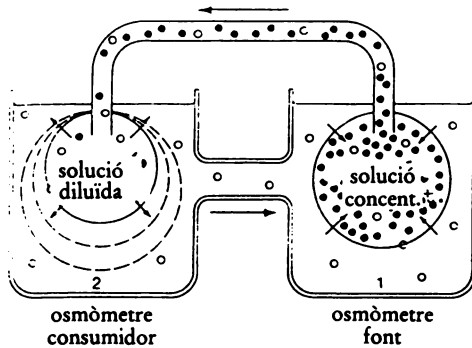


FIGURA 2. Model experimental en què es basa la teoria de transport en massa de Münch.

que la del primer osmòmetre. L'aigua entra per osmosi al primer osmòmetre i augmenta la pressió. De seguida la pressió que va augmentant en el segon osmòmetre condueix a un potencial hídric més positiu que l'existent en el medi del voltant; d'aquesta manera, l'aigua es difon cap enfora de la membrana. Això allibera la pressió en el sistema i es difon més aigua cap a l'interior del primer osmòmetre des de la solució del voltant. El resultat és un flux en massa de la solució (aigua amb soluts) a través del tub cap a l'interior del segon osmòmetre. Si les parets del segon osmòmetre són elàstiques, la pressió és alliberada fins i tot si no es treu aigua, i, si el segon osmòmetre es troba envoltat per una solució més concentrada que la de dintre, l'aigua es difondrà en el medi fins i tot sense augmentar la pressió.

En el model de Münch, el flux en massa d'aigua s'atura quan s'ha desplaçat el solut suficient des del primer fins al segon osmòmetre per a igualar els seus potencials de pressió. Münch suggereix que les plantes tenen un sistema similar, però amb avantatges. Els elements cribrosos pròxims a les cèl·lules que són font d'assimilats (generalment, les cèl·lules fotosintètiques del mesofil·le) són anàlogues al primer osmòmetre, i la concentració d'assimilats es manté alta en aquestes cèl·lules pels sucres produïts per la fotosíntesi en les cèl·lules del mesofil·le pròximes. La concentració d'assimilats al final de la font es manté baixa, ja que els assimilats són transferits a altres cèl·lules, on són metabolitzats, incorporats per al creixement o emmagatzemats, freqüentment, sota la forma de midó. El canal que connecta la font amb el consumidor

és el sistema del floema amb els tubs cribrosos; la solució del voltant és la de les parets cel·lulars i la del xilema.

El flux a través dels tubs cribrosos és passiu i té lloc com a resposta al gradient de pressió originat per la difusió d'osmosi de l'aigua cap a l'interior dels tubs cribrosos a la font del sistema i cap enfora dels tubs cribrosos al final del consumidor del sistema. Es requereix el metabolisme a fi de mantenir les cèl·lules en les condicions que permetin el flux, se n'eviti la sortida, i es recullin els assimilats que surten.

8.2.4. Anatomia del floema

Amb molta freqüència, una funció es pot arribar a comprendre si es té en compte l'estructura on té lloc.

Estructura del floema: En primer lloc, hem de considerar els *elements cribrosos*, cèl·lules vives allargades, generalment sense nucli, en els quals té lloc el transport. En les angiospermes, es troben connectats els uns amb els altres mitjançant porus (*placa cribrosa*) i formen agregats llargs de cèl·lules que reben el nom de *tubs cribrosos* (fig. 3). Una característica dels tubs cribrosos és la presència de proteïna floemàtica (P-proteïna), generalment filamentosa. En les gimnospermes i plantes vasculars inferiors, les plaques cribroses no s'observen d'una manera tan clara; en aquest cas, constitueixen àrees cribroses amb porus petits a les parets laterals i en les parets inclinades del final, que reben el nom de *cèl·lules cribroses*. Els elements cribrosos es formen a partir de cèl·lules procambials, cèl·lules que presenten les característiques citològiques típiques de cèl·lules meristemàtiques o parenquimàtiques joves; parets cel·lulars primàries pecto-cel·lulòsiques no engrossides, un nucli funcional, vacuòl delimitat per tonoplast i un citoplasma ric en estructures membranoses i orgànuls amb una ciclosi cel·lular molt important. La conversió d'aquestes cèl·lules en una estructura altament especialitzada per al transport, que són els elements cribrosos, és un procés de diferenciació irreversible que implica una autofàgia selectiva del protoplasma i la formació d'estructures especialitzades en la paret.

En segon lloc, hem de considerar les *cèl·lules acompanyants* (en les angiospermes) o cèl·lules albuminoides (en les gimnospermes), molt relacionades amb els elements cribrosos. Presenten un citoplasma relativament dens i nucli. Generalment, presenten molts plasmodesmes en les parets entre els elements cribrosos i les seves

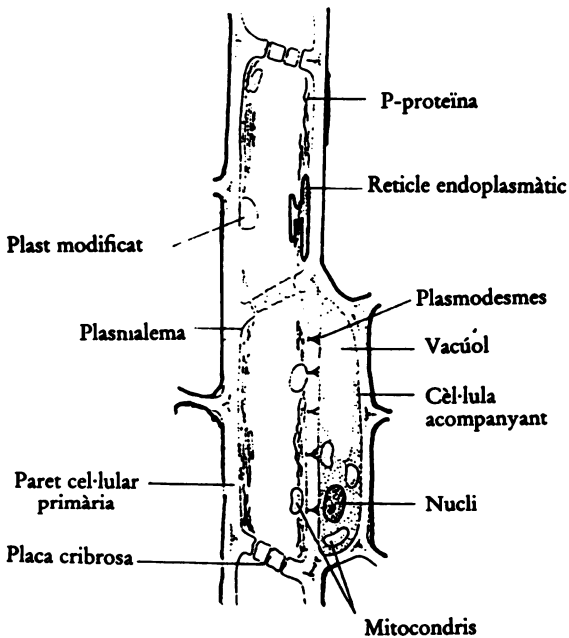


FIGURA 3. Representació esquemàtica dels tubs cribrosos.

cèl·lules acompanyants, amb els porus dels plasmodesmes generalment ramificats cap a la banda que mira a la cèl·lula acompanyant. Encara no es coneix amb precisió quin és la funció exacta de les cèl·lules acompanyants, però sempre es troben presents, viables en el floema que està funcionant i degradades en el floema senescent. Generalment, tenen el mateix potencial osmòtic (o sigui, la mateixa concentració de sucres que els elements cribrosos associats). En algunes espècies, les cèl·lules acompanyants tenen nombrosos plecs a la paret, que expandeixen la superfície de la membrana i reben el nom de *cèl·lules de transferència*. Aquestes cèl·lules podrien contribuir significativament a transferir els assimilats des de les cèl·lules del mesofil·le als tubs cribrosos.

Les *cèl·lules del parènquima floemàtic* són cèl·lules de paret prima similars a les altres cèl·lules del parènquima de la resta de la planta. Les *fibres del floema* s'agrupen algunes vegades en una beina. Com en els altres teixits, tenen parets cel·lulars gruixudes que els donen resistència.

8.2.5. Velocitat del transport mitjançant el floema

Es pot expressar de dues maneres: com a *velocitat*, transport per una determinada distància lineal i per unitat de temps, o com a *taxa de transferència en massa*; fa referència a la quantitat de saba que passa a través d'una secció transversal del floema per unitat de temps. La tècnica més utilitzada per a la mesura d'ambdós paràmetres consisteix a subministrar a la fulla CO_2 marcat amb ^{11}C o ^{14}C i detectar-ne l'arribada a l'òrgan consumidor o a una determinada distància de l'aplicació. Les velocitats de transport que s'han detectat estan entre 30 i $150 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ i es pot considerar, com a mitjana, la velocitat d' $1 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

8.2.6. Càrrega i descàrrega del floema

S'han de considerar diferents etapes de transport implicades en el moviment de productes resultants de la fotosíntesi (fotoassimilats), des dels cloroplasts de les cèl·lules del mesofil·le, on es sintetitzen, fins als elements cribrosos del floema:

- 1) Els triosafofats que es formen durant el procés de la foto-

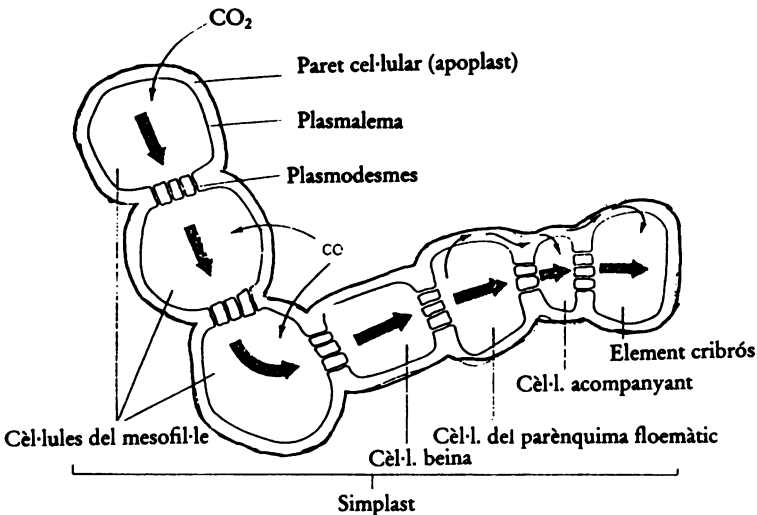


FIGURA 4. Diagrama de la via possible de la càrrega del floema: fletxes grans, transport simplàstic de sucres; fletxes més primes, transport mitjançant l'apoplast.

Biofluids

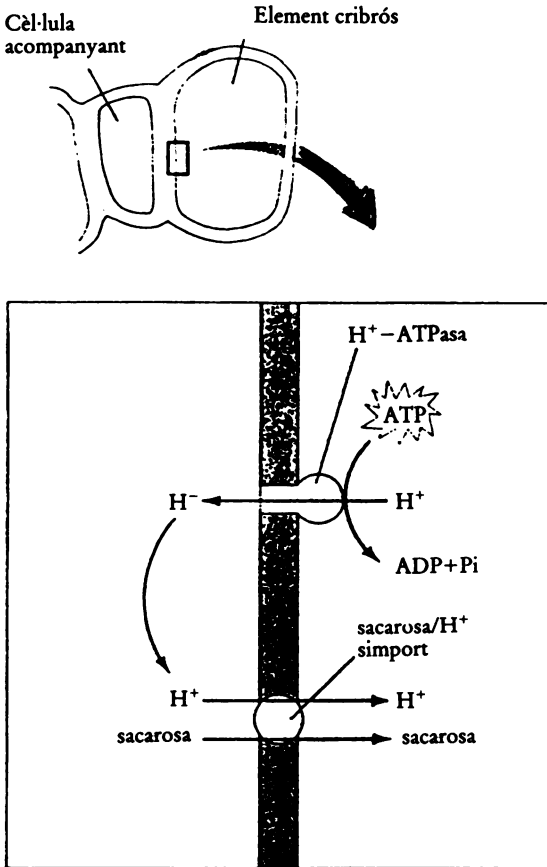


FIGURA 5. Model de cotransport per a la càrrega del floema al nivell de la cèl·lula acompanyant.

síntesi en els cloroplasts surten al citoplasma, on deriven cap a la formació de sacarosa.

2) La sacarosa, majorment per la via del simplast, és transportada d'una cèl·lula a una altra (transport a curtes distàncies).

3) En la tercera etapa, la *càrrega del floema*, la sacarosa és transportada activament a l'interior dels elements cribrosos.

Una vegada dins dels elements cribrosos, la sacarosa i els altres productes seran transportats fins a l'òrgan consumidor (transport a distàncies llargues). Els processos relacionats amb la càrrega del floema es representen en els figures 4 i 5.

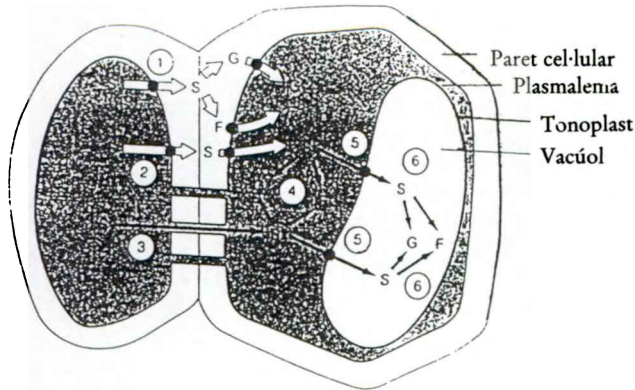


FIGURA 6. Diagrama de la via possible de descàrrega de sacarosa en el teixit consumidor: S, sacarosa; G, glucosa; F, fructosa.

La *descàrrega del floema* fa referència als mecanismes relacionats amb la sortida de la saba des dels elements cribrosos del floema als òrgans consumidors. Una vegada els assimilats han arribat a l'òrgan consumidor seran repartits per totes les cèl·lules, on seran metabolitzats i emmagatzemats. La figura 6 representa les possibles etapes de les vies de descàrrega del floema.

* * *

De tot els que hem vist fins ara es pot deduir que la saba, en el seu sentit general com a fluid aquós de les plantes —comprentent, per tant, el transport mitjançant el xilema i mitjançant el floema—, és imprescindible per a la vida de les plantes, ja que possibilita tant els processos d'aportació d'aigua i nutrients a la planta com la redistribució de substàncies assimilades i, alhora, regula tot el metabolisme de la planta en general.

BIBLIOGRAFIA

- SALISBURY, F. B.; ROSS, C. W. 1992. *Plant Physiology*. Wadsworth Publishing Company. 4a edició.
 TAIZ, L; ZEIGER, E. 1991. *Plant Physiology*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.

9. LA LLET MATERNA, L'ALIMENT NATURAL DEL NOUNAT

Mercè Pamblanco*

L'alletament, una funció fisiològica evolutivament antiga, de fa uns dos-cents milions d'anys, consisteix a alimentar al pit amb la llet secretada per les mames. Aquest tipus d'alimentació, característic dels mamífers, els fa ser completament dependents de la mare durant la primera etapa de la seua vida. N'hi ha que consideren el nounat humà com un fetus durant els primers nou mesos, ja que depèn dels pits de la mare, que funcionen nutricionalment com si es tractés d'una placenta externa (fig. 1).

Una característica important de l'alletament és que la composició de la llet i la durada de la lactància s'adapten a les necessitats específiques de cadascuna de les cries de mamífer. En termes generals, el contingut de proteïnes de la llet varia en funció de la velocitat de creixement de la cria; per exemple, el cavall necessita 60 dies per a duplicar el seu pes del naixement i el conill, tal sols 6 dies; el contingut de proteïnes de la llet és del 2 % i del 10-13 %, respectivament. També sembla haver-hi relació entre el contingut de proteïnes de la llet, la durada de la gestació i els anys de vida d'una espècie; per exemple, 10-13 % de proteïnes, 28 dies de gestació i 5-7 anys de vida en la conilla, i 1,2 % de proteïnes, 280 dies de gestació i 70 anys de vida en la dona.

Malgrat que la composició de la llet de cada espècie està adaptada a les necessitats pròpies de cada cria, des de fa temps s'han utilitzat llets de diferents animals (burra, egua, llama, camell, ren, ant, vaca, iac, búfal, cabra i ovella) per a alimentar nens. Cal des-

* Departament de Bioquímica i Biologia Molecular, Universitat de València. 46100 Burjassot.

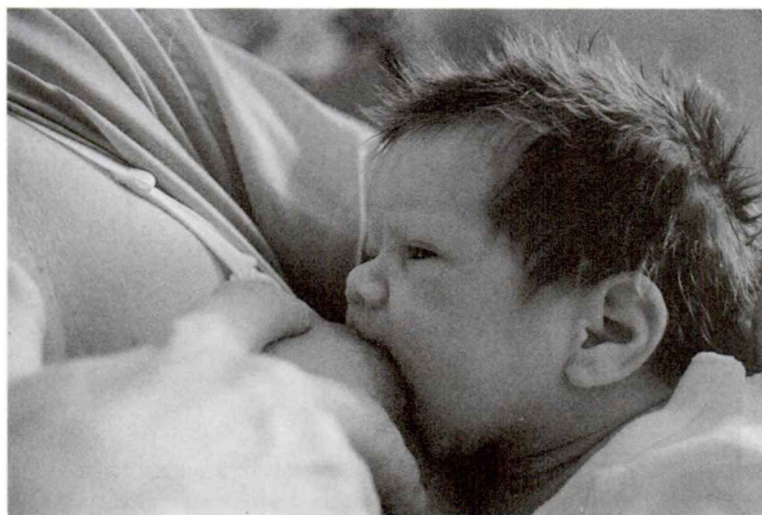


FIGURA 1. Alletant als dos dies de vida.

tacar la gran diferència que hi ha entre les llets de ren i de dona (la primera conté deu vegades més de proteïnes, cinc vegades més en greixos i la meitat de sucres), i, al contrari, el grau de semblança entre la de la burra i la de dona. De fet, al París del segle passat els nens solien alimentar-se amb la llet de burres que tenien al costat mateix dels hospitals. A hores d'ara, la lactància artificial utilitza les fórmules infantils, aliments basats en proteïnes de llet de vaca, dissenyades per tal que s'assemblen a la llet de dona. Tanmateix, hi ha importants diferències. Aquests preparats no contenen les proteïnes que amb la llet de dona protegeixen els nens de les infeccions i, en canvi, són rics en β -lactoglobulina, proteïna absent en la llet humana, que és responsable de la majoria de les al·lèrgies que tenen els nens que prenen aquestes fórmules. També difereixen en els tipus de greixos i de sucres.

9.1. PER QUÈ LA LLET MATERNA ÉS L'ALIMENT IDEAL DELS NOUNATS? QUINS SÓN ELS SEUS COMPONENTS I QUINA ÉS LA SEUA FUNCIÓ?

La composició de la llet de dona és molt complexa (vegeu la taula 1). Es coneixen centenars de components diferents. Tanma-

TAULA I

La composició de la llet humana és molt complexa

NUTRIENTS

- proteïnes
- greixos
- lactosa
- minerals
- vitamines

COMPONENTS NO NUTRITIUS

- cèl·lules
- factors antibacterians i antivirals (proteïnes, àcids grassos)
- enzims
- hormones
- transportadors de minerals

COMPONENTS QUE PROTEGEIXEN ELS NADONS
CONTRA LES INFECCIONS

- cèl·lules
 - immunoglobulines A
 - lactotransferrina
 - lisozim
 - lipasa estimulada per sals biliars
-

teix, el component majoritari, vora el 88 %, és l'aigua. Entre els components sòlids, el 12 % restant, hi ha substàncies que nodreixen i d'altres amb funcions ben diferents. Les proteïnes, els greixos i la lactosa constitueixen vora el 95 % dels sòlids. N'hi ha 1,0 g, 3,8 g i 6,0 g, respectivament, per cada 100 cm³ de llet. Ara bé, la resta dels components, no pel fet d'estar en quantitats molt petites, fins i tot com a traces, són menys importants.

Les *proteïnes* tenen funcions variades (nutricionals, de defensa, de biosíntesi o de digestió d'altres components làctics, de transport de minerals...). Com a nutrients, les proteïnes aporten aminoàcids per al creixement. Les caseïnes constitueixen del 20 % al 40 % del total de les proteïnes; formen agregats amb el calci i el fòsfor, amb la qual cosa aquests minerals hi són en gran quantitat.

Biofluids

La resta de les proteïnes constitueixen el lactosèrum, i són majoritàries, en aquesta fracció, les proteïnes de defensa (la lactotransferrina, el lisozim i les immunoglobulines A). Altres proteïnes sèriques són la seroalbúmina i la α -lactalbúmina, que participa precisament en la biosíntesi de la lactosa en la glàndula mamària. Cal remarcar que, en els casos de fenilcetonúria, una malaltia que s'acompanya de retard mental per acumulació de la fenilalanina, l'alimentació a base de llet de vaca està especialment contraindicada per l'alt contingut en aquest aminoàcid. En canvi, es recomana la llet de dona perquè conté menys fenilalanina.

Els greixos, a més d'aportar energia, són necessaris com a constituents de les cèl·lules. I, a més, aporten àcids grassos essencials (linoleic i linolènic) en una proporció major que la llet de vaca. També sembla que són responsables d'una activitat antiviral que és present a la llet de dona. Gran part dels greixos són triacilglicèrids (el 98 %) i, pel que fa a la resta, tenim monoacilglicèrids i diacilglicèrids, fosfolípids, colesterol i vitamines liposolubles (A, D, E i K). Els àcids grassos constituents dels triacilglicèrids són majoritàriament de cadena llarga i insaturats, la qual cosa afavoreix l'absorció intestinal del calci. A l'elevada absorció i digestibilitat dels greixos contribueix, en la llet de dona, un enzim «lipasa estimulada per sals biliars».

Pel que fa als sucres, la llet de dona conté uns 6 g de lactosa i 1 g d'altres sucres per cada 100 cm³. El tipus de sucres condiciona les espècies de bacteris que viuen a l'intestí. Així, la llet de dona, en contenir menys proteïna que la de vaca, té menor capacitat de tamponament, i el medi intestinal dels nens alimentats al pit resulta més àcid. Això afavoreix el predomini de *Lactobacillus bifidus* sobre altres bacteris que podrien ser perjudicials per als nens. D'altra banda, la galactosa, component de la lactosa, és un important constituent de lípids del cervell.

Quant als minerals, la llet de dona és tres vegades menys rica en minerals que la de vaca (0,2 g/L). Açò és particularment interessant per als lactants i prematurs amb ronyons encara funcionalment immadurs. Pel que fa a les vitamines, cal dir que la llet de dona conté totes les que són conegudes (àcid ascòrbic, àcid nicotínic, riboflavina, tiamina, àcid pantotènic, piridoxina, cianocobalamina...). En tot cas, el seu nivell depèn de la dieta de la mare.

Dels components que no tenen una funció nutricional, cal considerar les cèl·lules (la llet és un fluid viu, la sang blanca). Hi ha

unes 4.000 cèl·lules per centímetre cúbic (leucòcits, macròfags, limfòcits) amb una funció de defensa, ja que fagociten microorganismes estranys o són lloc de síntesi de proteïnes de defensa. També tenim *factors antibacterians i antivirals*; els *enzims*, que entre més de cent, el majoritari és la lipasa; les *hormones*, totes les maternes conegudes, i els *transportadors de minerals* (zinc, coure, ferro...). Les funcions dels *components* que *protegeixen* els nadons contra les infeccions són variades: les cèl·lules fagociten bacteris i sintetitzen proteïnes de defensa; les immunoglobulines A s'adhereixen a les mucoses intestinals i eviten que ho facin els bacteris; la lactotransferrina fixa el ferro que és vital per als bacteris; el lizozim ataca la paret dels bacteris, i la destrueix; la lipasa estimulada per sals biliars sembla que ataca un paràsit freqüent de l'intestí dels nens i que els provoca diarrea i disminucions del creixement. Cal destacar, a més, l'actuació sinèrgica d'aquests components; o siga, el seu efecte és molt més gran quan es combinen que quan actuen separatament.

Totes aquestes propietats i característiques funcionals dels components de la llet de dona fan que se la considere, sense cap dubte, l'aliment ideal per als nounats a terme durant els primers mesos de vida. Ara bé, per tal d'assegurar l'èxit en l'alletament del nadó, és important començar-lo poc després del part, que el nen mame freqüentment i, sobretot, que la mare estiga tranquil·la i amb la confiança que tot anirà bé. De tot açò, els principals responsables són les hormones. En efecte, l'oxitocina facilita l'ejecció de la llet en actuar sobre les cèl·lules mioepiteliales que volten les cèl·lules epiteliales mamàries, i, d'altra banda, afavoreix l'alliberament de la prolactina, hormona que actua a diferents nivells en el procés de síntesi de components lactis. Doncs bé, l'alliberament de l'oxitocina es produeix quan el nen xucla en el pit, quan alleta. L'estat d'ansietat que provoca la manca de confiança en l'èxit de l'alletament bloqueja l'acció de l'oxitocina.

Una característica destacable de la llet de dona és que la seua composició no és sempre la mateixa, açò es, *la seua composició s'adapta a la fisiologia del nounat*. En efecte, la composició de la llet de dona varia amb: la mare, l'edat gestacional del nounat, la major o menor activitat de la glàndula mamària, el principi o final de la mamada, l'hora del dia i el dia postpart (calostre, llet de transició i llet madura). Hem de destacar que les mares ben o mal alimentades produeixen una llet que conté els components majoritaris

(proteïna, greix i lactosa) en quantitats similars, tot i trobar diferències en el tipus de greix. Pel que fa a l'alimentació dels nens prematurs (edat gestacional < 37 setmanes), cal dir que el més recomanable és donar-los la llet fresca de sa mare. Açò s'explica perquè els estudis que fins ara s'han fet, encara que no són molts, mostren que la composició quantitativa i qualitativa de la llet de la mare d'aquests nens és més adequada per a ells, uns organismes que són immadurs tant bioquímicament com funcionalment. Afegirem que, en els casos en què, a causa de la immaduresa del nen o d'altres motius, no siga possible l'alletament, el que cal fer és utilitzar els serveis dels centres neonatals que possibiliten l'extracció i el subministrament de la llet de la mare per tal de donar-la al seu fill al més aviat possible i sense cap tipus de tractament per tal que conserve les propietats de defensa. Aquests nens immadurs són precisament els que més necessiten la llet de dona, ja que, d'altra banda, els preparats artificials encara estan menys adaptats a les seues necessitats peculiars.

Els *avantatges de l'alletament* són variats. Per al nadó, destaquem que la composició de la llet és òptima, adaptada a les característiques digestives i metabòliques del lactant, i és de fàcil digestió. S'hi troba a la temperatura adequada, lliure de contaminacions i adulteracions i proporciona major protecció immunològica, i també és menor el risc de sensibilitzacions al·lèrgiques. I, per a la mare, s'estableix una relació afectiva i emocional, és més pràctic i econòmic. Així mateix, la freqüència de càncer de mama sembla que és menor, l'úter involuciona abans i pot retardar l'ovulació.

9.2. COM I PER QUÈ FUNCIONA LA LACTÀNCIA NATURAL? ES POT MANIPULAR?

En la lactància es poden considerar dues fases: la de la secreció de la llet (síntesi de constituents en la cèl·lula alveolar mamària, transport intracel·lular dels constituents i descàrrega de constituents de la cèl·lula al lumen alveolar) i la de l'eixida de la llet (eliminació passiva de la llet continguda en les cisternes i en els conductes, i ejecció reflexa de la llet dels alvèols). Una cosa important del procés d'alletament és que la llet deixa de produir-se si no surt, si no se mama o si no s'extrau.

Quina és l'anatomia de la glàndula mamària? La mama preparada per a alletar té poques cèl·lules adiposes. Són sobretot cèl·lules epitelials secretores en monocapa, voltades per cèl·lules mioepitelials, que per la zona apical donen al lumen; una agrupació d'aquest tipus constitueix un acin o alvèol. El conjunt d'alvèols constitueix els lòbuls i el conjunt de lòbuls s'anomena *lobus*. En la figura 2 es pot veure que es tracta d'una organització en raïms, de manera que els diferents lúmens, on es secreten els components de la llet sintetitzats en les cèl·lules epitelials, estan connectats a través de conductes que desemboquen, tots ells, al mugró que és xuclat pel nen. Aquesta estructura lòbulo-alveolar es desenvolupa molt durant la gestació; cal destacar que no hi ha relació entre grandària del pit i grandària de la glàndula mamària. Els constituents de la llet es sintetitzen a partir de substàncies captades de la sang, que segueixen, la majoria, un camí transcel·lular (travessen la cèl·lula) o paracel·lular (entre les cèl·lules).

Les *hormones*, missatgers químics que exerceixen la seua acció en cèl·lules diferents de les que les produeixen i on arriben per la circulació sanguínia, són les responsables no sols del funcionament del teixit mamari, sinó també del desenvolupament de l'estructura lòbulo-alveolar de la mama. Tot i que els efectes de les hormones són molt variats segons les espècies, en termes generals la lactància s'associa amb un augment de la prolactina, els corticosteroides i els estrògens, i també amb una disminució de la progesterona. En qualsevol cas, la prolactina és l'hormona lactogènica per ex-

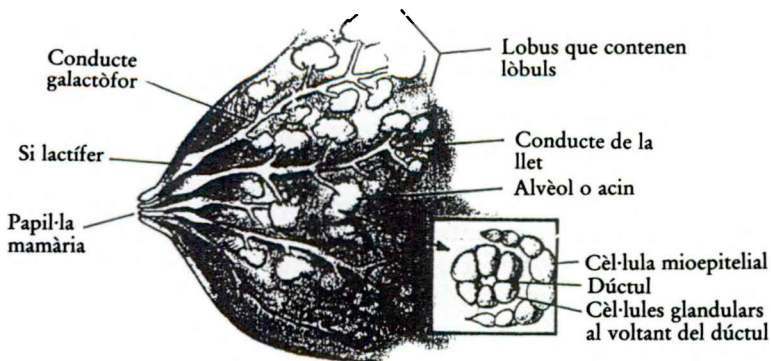


FIGURA 2. Anatomia de la glàndula mamària.

cel·lència (el seu nom ho indica, encara que està implicada en vuitanta processos fisiològics diferents). Però recordem que tan important com produir la llet és la seua eliminació, que el nen mame. S'afavoreix així l'alliberament de l'oxitocina i, per tant, de la prolactina. L'acció lactogènica de la prolactina ocorre a diferents nivells. Recordem que, per què qualsevol proteïna es sintetitze, és necessari que s'expressi el gen (DNA) que la codifica, amb la qual cosa es sintetitza una altra molècula d'àcid nucleic (RNA), que és traduïda a la proteïna en qüestió. Doncs bé, la prolactina actua promovent l'expressió del gen i/o estabilitzant la molècula intermediària de RNA i/o protegint la proteïna de la degradació. D'altres hormones afecten l'acció de la prolactina: la progesterona, inhibint-la, i els estrògens, estimulants-la. En aquest cas, augmenten el nombre de receptors de la prolactina, proteïnes de la membrana de les cèl·lules a les quals l'hormona ha d'unir-se necessàriament per tal d'exercir qualsevol de les seues accions.

A la qüestió de la possible *manipulació* de la composició de la llet, cal respondre que, efectivament, açò ja es realitza des de fa anys en la mesura que es comercialitzen les fórmules infantils o, fins i tot, preparats lactis per a adults. Es tracta, doncs, d'una modificació de la composició de la llet produïda per un determinat animal. A hores d'ara hauria d'ésser possible fabricar qualsevol tipus de llet, el que nosaltres triem, utilitzant les tècniques de DNA recombinant. En qualsevol cas, els esforços que s'estan dedicant en aquest camp de recerca estan dirigits sobretot a utilitzar la llet com a mitjà de producció de proteïnes d'especial interès biològic. Per açò s'utilitzen els animals transgènics, animals portadors de gens foranis, gens responsables de la síntesi d'aquestes proteïnes de gran interès i que no són pròpies de la llet. Contràriament al que passa amb els ratolins, l'èxit en l'obtenció d'animals transgènics grans, i que, per tant, puguen assegurar un subministrament important de llet (ovella, cabra, porca, vaca...) està molt lluny de poder ser considerat com a òptim. Malgrat els diversos problemes que volten aquest assumpte, ja és un fet l'obtenció de diverses proteïnes humanes, com ara el factor IX de coagulació (per al tractament de l'hemofília) i la α -antitripsina (per prevenir l'enfisema pulmonar), a partir de la llet d'ovella transgènica.

BIBLIOGRAFIA

Articles en llibres

- «La lactancia natural». A: *La alimentación infantil natural*. Integral, 2a ed. rev., 1991, p. 37-59.
- «Dietética del lactante». A: *Manual de dietética del niño*. G. ANDRÉ. Masson, SA, 1987, p. 19-85.
- «Secretion and composition of human milk». M. C. NEVILLE. A: *Neonatal nutrition and metabolism*. Mosby Year Book, 1991. Cap. 11, p. 260-279.
- «Lactation and its hormonal control». H. A. TUCKER. A: *The physiology of reproduction*. E. KNOBIL, J. NEILL, ed. Raven Press, 1988. Cap. 56, p. 2235-2263.
- «Modification of milk by gene transfer». J. Paul SIMONS. A: *Milk proteins. Nutritional, clinical, functional and technological aspects*. C. A. BARTH, E. SCHLIMME, ed. Springer-Verlag, 1989, p. 124-132.

Articles en revistes

- «Hormonal regulation of milk protein gene expression». B. K. VONDERHAAR, SE Ziska. *Ann. Rev. Physiol.* 51: 641-652 (1989).
- «Les manipulations génétiques: comment améliorer la croissance». L. M. HOUEBINE. *INRA Prod. Anim.* 3: 207-214 (1990).

Llibres

- Human milk in the modern world*. D. B. JELLIFFE, E. F. P. JELLIFFE. Oxford University Press, 1979.
- Breast feeding. A guide for the medical profession*. R. A. LAWRENCE. 2a ed. CV Mosby, 1985.
- Physiology of lactation*. T. B. MEPHAM. Open University Press, 1987.

ÍNDEX

	<u>Pàg.</u>
Prefaci: Ciència i llengua catalana <i>(Jordi Carbonell)</i>	7
LÍQUIDS	
1. Les solucions aquoses <i>(Enric Casassas)</i>	13
2. Els medis no aquosos <i>(L. Moret)</i>	39
AIGUA	
3. Un viatge extraordinari al món de l'aigua <i>(Gregori València)</i>	57
4. Ecologia i evolució als medis aquàtics <i>(Cristian R. Altaba)</i>	77
5. La contaminació global de les aigües: química, micro- biana i radioactiva <i>(A. Giner-Sorolla)</i>	87
6. Influència de la contaminació per productes orgànics en la potabilització de les aigües <i>(Josep Rivera, Ignasi Espadaler i Josep Caixach)</i>	101
7. L'aigua en moviment: un desafiament per a la mate- màtica <i>(Carles Perelló)</i>	113
BIOFLUIDS	
8. La saba <i>(L. Henar Alegre i Batlle)</i>	127
9. La llet materna, l'aliment natural del nounat <i>(Mercè Pamblanco)</i>	147





INSTITUT D'ESTUDIS
CATALANS
BARCELONA