

2.3 Química de la troposfera.

Les reaccions químiques i fotoquímiques possibles són les mateixes a qualsevol part de l'atmosfera. Que es donin amb més o menys importància depèn de la concentració de les espècies, de la temperatura, de la radiació solar, etc. En aquest apartat s'esmentaran algunes reaccions que s'han vist en parlar de la química de l'estratosfera. Però cal tenir present que els processos químics globals més significatius i, sobretot, els efectes de les substàncies són diferents en una zona i en l'altra.

2.3.1 El rol de la troposfera.

Com s'ha comentat en parlar dels cicles biogeoquímics, l'atmosfera intercanvia matèria principalment amb els dipòsits de la superfície de la Terra. La troposfera n'és la porta, tant d'entrada com de sortida. En ella hi ha el 85-90% de la massa atmosfèrica total i es caracteritza per tenir una química molt rica que actua depurant l'atmosfera: el procés de degradació de la majoria d'espècies químiques emeses a l'atmosfera comença amb la seva oxidació en la troposfera. A més a més de l'oxidació química, l'eliminació també pot ser per deposició (seca i humida) i per fotòlisi. La deposició només serà efectiva per a aquelles espècies amb temps de vida relativament llarg, mentre que la fotòlisi (que haurà de ser amb $\lambda > 290$ nm) serà especialment important per a aldehids i cetones³⁰.

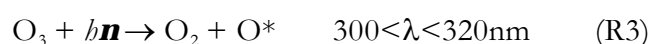
La majoria de substàncies primàries (entenem com a primàries les que encara no han patit cap transformació química ni física des de la seva emissió a l'atmosfera) es formen a la superfície de la Terra i entren a la zona de mescla. Algunes poques es generen directament a alçades majors, dins de la troposfera lliure. En les zones urbanitzades el microclima que es crea sovint hi provoca la retenció de les espècies. Si aquestes substàncies tenen un temps de vida curt seran degradades dins la mateixa capa de mescla i tornaran a la superfície de la Terra molt a prop de la seva font d'emissió. Però si tenen temps de vida suficientment llargs, entraran a la troposfera lliure on podran ser diluïdes i distribuïdes fins a zones molt llunyanes i, les més inertes, arribaran a l'estratosfera.

2.3.2 Capacitat oxidant de la troposfera.

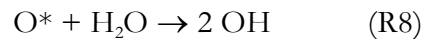
Pel que s'acaba de dir, és molt important entendre la capacitat oxidant que té la troposfera. El primer pas és identificar les substàncies que actuen com a oxidants. D'entre les possibles, les més abundants són l'oxigen molecular i l'ozó, però tenen energies d'enllaç molt grans i això les fa relativament poc reactives, excepte enfront d'alguns radicals i d'enllaços múltiples. El radical hidroxil (OH) va ser identificat cap a l'any 1970 com l'oxidant predominant de la troposfera. L'alta reactivitat del OH porta a l'oxidació i a la transformació química de la majoria de constituents traça de l'atmosfera: inicia reaccions radicalàries en cadena que oxiden l'hidrogen, el metà, el monòxid de carboni i hidrocarburs en general a diòxid de carboni i a aigua. És el que s'anomena combustió a baixa temperatura o combustió lenta de la troposfera. En molts casos, la reacció amb el radical hidroxil és l'etapa determinant de la velocitat d'aquests processos en cadena³¹. El OH és especialment reactiu si abstrueix un àtom d'hidrogen, degut a la gran estabilitat de la molècula d'aigua que es forma. No és casualitat doncs, que els treballs que es presenten en aquesta tesi es basin en quatre reaccions d'abstracció d'àtom d'hidrogen per part del OH.

El radical hidroxil inicia els processos de degradació durant el dia i és substituït pel radical nitrats (NO₃) durant la nit³⁰. Aquesta tasca complementària es deu a que el NO₃ durant el dia és fotolitzat i el OH, en canvi, es genera principalment a partir d'una reacció fotoquímica. També es generen radicals hidroxils en la reacció de l'ozó amb els alquens, i aquesta és una font de OH tant diürna com nocturna. Totes dues espècies, OH i NO₃, d'una manera més o menys directa deuen la seva existència a l'ozó troposfèric, el qual té un paper molt diferent del que tenia en l'estratosfera. En aquest apartat només es parlarà del radical hidroxil, no perquè l'oxidació per part del NO₃ o del O₃ no sigui important, sinó perquè són les reaccions que s'han estudiat en aquesta tesi.

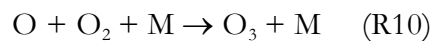
El OH es forma³² a partir de la fotòlisi de l'ozó que s'ha vist en el cicle de Chapman:



L'àtom d'oxigen es forma en un estat excitat (*) i pot reaccionar amb l'aigua, que és molt més abundant a la troposfera que a l'estratosfera, per donar dos radicals hidroxil:



Una part de l'ozó troposfèric prové de l'estratosfera, però aquesta seria una font insuficient. En la mateixa troposfera, els òxids de nitrogen generen ozó:



Els òxids de nitrogen tenen un paper molt important en el control de la concentració de OH no només perquè generen ozó, sinó també perquè en els processos d'oxidació del CO i d'hidrocarburs permeten la regeneració dels radicals hidroxil. És també en la degradació dels compostos orgànics en presència de monòxid de nitrogen (NO) que es genera NO₂, amb la posterior formació d'ozó (R9-R10).

2.3.3 L'oxidació del monòxid de carboni i del metà

Les principals reaccions del radical hidroxil troposfèric són l'oxidació del CO i del CH₄. Això provoca que el radical hidroxil sigui molt sensible a les seves concentracions²⁷.

La major part del CO que actualment hi ha a la troposfera és antropogènic. Les seves fonts principals són l'ús de combustibles fòssils, la crema de biomassa i l'oxidació del metà. Un 95% d'aquest CO és eliminat per la reacció amb el OH, que és prou ràpida perquè el CO no es pugui distribuir uniformement per tota la troposfera. En les zones urbanes és on se'n troba una concentració més alta.

Com es pot veure en la Figura 9, l'oxidació del CO genera CO₂, que és un dels principals gasos hivernacle. La resta de productes obtinguts en aquesta degradació dependrà de la concentració d'òxids de nitrogen. Si aquesta és baixa, per exemple en atmosferes remotes, es

formarà peròxid d'hidrogen, que és molt higroscòpic i porta a la formació de boires, però que també pot fotolitzar-se per donar OH o reaccionar amb el OH. En una atmosfera amb concentració elevada de NO, com passa en les zones urbanes, el radical hidroxil es regenerarà i es formarà ozó. En la Figura 9 es pot comprovar com els òxids de nitrogen (NO_x) controlen el cicle entre HO_2 i OH, i també la quantitat d'ozó que es forma en el procés de degradació.

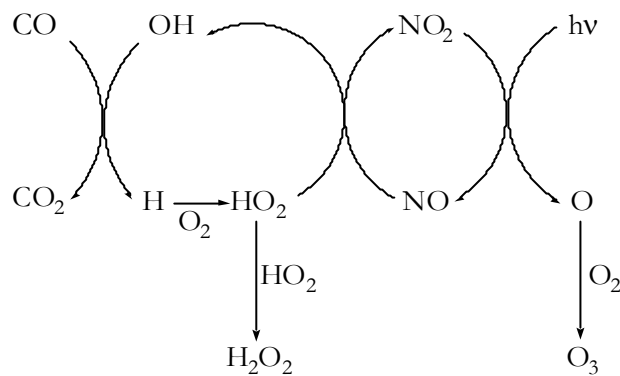


Figura 9. Oxidació del monòxid de carboni (CO) iniciada pel radical hidroxil.

En el cas del CH_4 , gas que contribueix a l'efecte hivernacle, les seves fonts principals són els terrenys humits, les termites, el gas natural, els animals remugants i els camps d'arròs. La seva eliminació de la troposfera té lloc principalment per la reacció amb el OH, però és prou inert (temps de vida mitja 10-14 anys) perquè un 15% arriba a l'estratosfera. En la troposfera, el seu mecanisme d'oxidació consta de diverses etapes. Comença amb l'abstracció d'hidrogen per part del radical hidroxil i la resta del procés depèn de la concentració d'òxids de nitrogen. Per claredat, en les figures següents es mostren per separat la degradació en absència i en presència d'òxids de nitrogen (Figura 10 i 11, respectivament). Cal tenir en compte que els dos mecanismes també poden actuar simultàniament.

En la Figura 10 es pot veure que en absència d'òxids de nitrogen són possibles dues vies diferents d'oxidació del metà fins a formaldehid. I això considerant només la família HO_x , és a dir, sense tenir en compte que hi ha altres espècies, per exemple Cl, que hi poden intervenir. Per una de les vies es regeneren els HO_x , i per l'altra el seu balanç és negatiu.

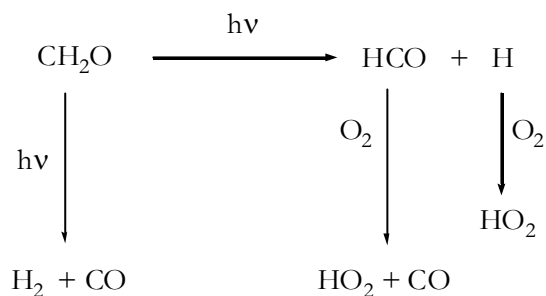


Figura 12. Fotòlisi del formaldehid.

2.3.4 Altres processos d'oxidació.

L'oxidació d'**hidrocarburs de cadena més llarga** comença amb un mecanisme en cadena semblant al descrit pel metà. El destí final sempre és el diòxid de carboni, però el procés entremig es complica per la formació de radicals alquilperoxil (RO_2) i alquiloxi (RO), els quals poden reaccionar per diverses vies. També es formen intermedis carbonílics i altres compostos orgànics oxigenats, l'estructura i el destí dels quals no és del tot clara^{27,32}. Aquests hidrocarburs estan presents a l'atmosfera en concentracions molt més petites que el metà i són menys importants en la química global de la troposfera. En les regions pol·lucionades, però, són molt importants en la formació d'ozó i en el transport dels òxids de nitrogen. L'ozó reacciona amb els alquens i els diens i, sota determinades condicions, la reacció directa amb hidrocarburs saturats també pot contribuir significativament a la seva degradació.

L'oxidació de **compostos carbonílics**, generats en la degradació dels hidrocarburs o emesos directament a l'atmosfera, s'inicia fotoquímicament o per reacció amb el radical hidroxil. Predomina un mecanisme o l'altre segons el compost en qüestió i la radiació incident. Així, el formaldehid majoritàriament és fotolitzat (Figura 12), l'acetona pot presentar competència entre els dos mecanismes, i els compostos carbonílics més grans reaccionen amb el OH predominantment³². Tots els aldehids acaben donant formaldehid, mentre que la reacció de les cetones amb el OH és similar a la dels alcans. Com a exemple d'aquests mecanismes es mostrarà el d'una de les molècules que s'ha estudiat en aquesta tesi, l'acetona³³.

A l'alta troposfera es creu que l'oxidació s'inicia principalment per *fotòlisi*.

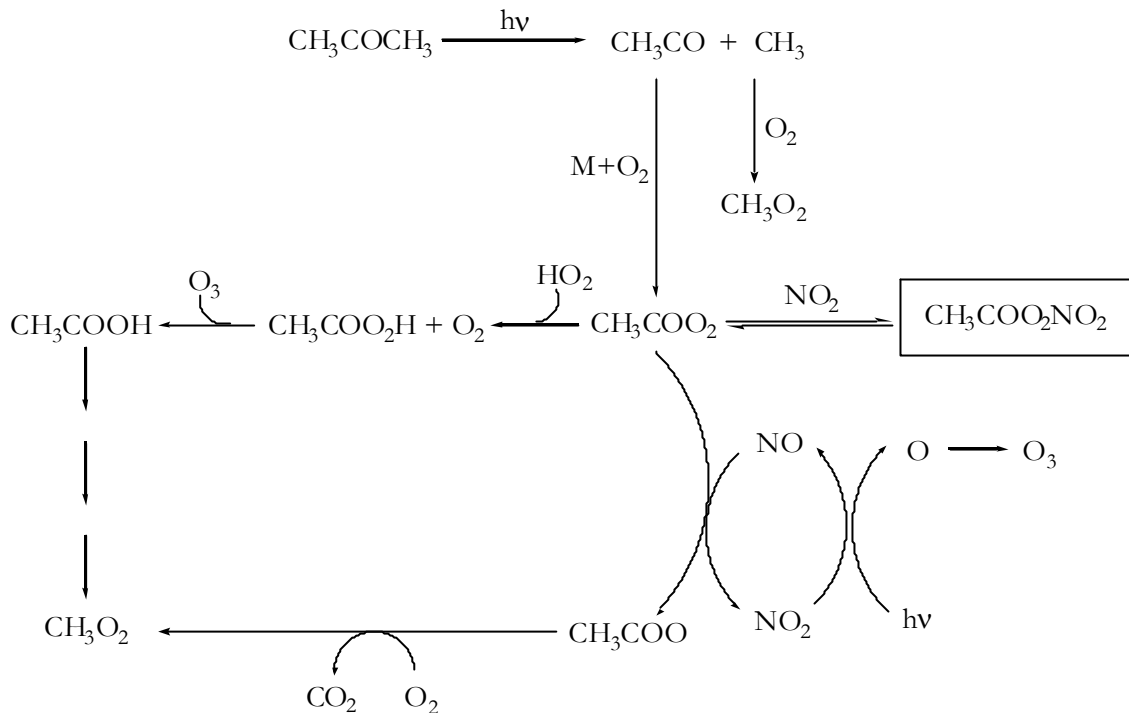


Figura 13. Fotòlisi de l'acetona en presència i en absència de NO_x .

Com es pot veure en la Figura 13, independentment de la concentració de NO_x , es forma el radical metilperoxil (CH_3O_2), que s'acabarà degradant a CO_2 (Figures 9-12). En la fotòlisi de l'acetona també es forma ozó i HO_x . Aquest fet pot ser important en l'alta troposfera, ja que la formació de OH iniciada per la fotòlisi de l'ozó es veu frenada per la baixa concentració d'aigua.

La presència de NO_x sí que és rellevant per a la formació de la molècula enquadrada en el Figura 13: el nitrat de peroxiacetil (PAN), que també es forma en l'oxidació d'altres compostos com l'acetaldehid, i que actua com a dipòsit del NO_2 . El PAN té un paper molt important en el transport i distribució dels òxids de nitrogen per tota la troposfera. Els òxids de nitrogen reaccionen relativament ràpid i la majoria dels que s'emeten formen HNO_3 dins la mateixa capa de mescla, d'on n'és eliminat per deposició. Però una part del NO_2 reacciona amb el radical peroxiacetil i forma PAN. La formació de PAN és menys important que la de HNO_3 , però és molt poc soluble en aigua i no s'elimina per deposició. Això permet que el

La primera, és l'oxidació en fase líquida un cop el SO_2 s'ha dissolt en l'aigua i ha passat a àcid sulfurós. L'oxidació d'aquest la pot produir l'aigua oxigenada (però no és gaire abundant) o l'acció de determinats ions de metalls de transició, com el ferro i el manganès.

La segona via d'oxidació del SO_2 és a través de determinats òxids metàl·lics (de ferro, titani, zinc, o tungstè) que formen partícules en suspensió. Aquest òxids s'activen fotoquímicament i, de manera directa o indirecta, fan de catalitzadors del procés.

L'eliminació d'aquest H_2SO_4 format a partir dels compostos de sofre té lloc principalment per deposició, però mentre resideix a l'atmosfera pot formar aerosols que intervinguin en els processos químics globals de l'atmosfera (punt 2.2.3).

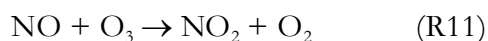
A part dels tipus de compostos comentats n'hi ha molts més que tenen importància en la química troposfèrica (hidrocarburs aromàtics, compostos halogenats, metalls, òxids metàl·lics, etc.). I tampoc s'han d'oblidar els processos heterogenis i en dissolució, però aquí no se'n parlarà.

2.3.5 La química de la capa de mescla i de la troposfera lliure.

La principal diferència entre la capa de mescla i la troposfera lliure és la concentració de les substàncies. A la capa de mescla, especialment a les zones urbanes, s'hi poden trobar una gran varietat d'espècies químiques, d'aerosols i de partícules en suspensió en concentracions molt més elevades que a la troposfera lliure. La concentració d'òxids de nitrogen en les zones urbanes és especialment alta, i ja s'ha mostrat la seva importància en els processos químics de la troposfera. Però la contaminació urbana no ve només determinada per les substàncies pol·lucionants, sinó també pel microclima que s'hi crea que sovint les reté i acumula²⁹. Aquesta contaminació de l'aire urbà s'anomena *smog* (*smoke* + *fog*), perquè està associada a una disminució de la visibilitat deguda a la dispersió de la radiació solar per les altes concentracions d'aerosols. A la capa de mescla hi tenen lloc tots els processos descrits per a la troposfera global però de forma concentrada i amplificada. Els problemes de salut i les molèsties a les vies respiratòries i als ulls són conseqüència d'aquestes partícules d'aerosols i

també de la presència de gasos tòxics com el O₃, el CO, el SO₂, el PAN o substàncies cancerígenes que es formen en els processos d'oxidació (sovint, el procés depurador de la troposfera porta a contaminants més nocius que els originals). Les partícules sòlides, a més a més, absorbeixen una gran quantitat de gasos a la seva superfície, actuen com a centres de condensació del vapor d'aigua, es deposen en les parets de les vies respiratòries i poden actuar de catalitzadors de determinats processos químics. A part dels efectes sobre la salut humana, els contaminants també actuen sobre les plantes i corrosionen i malmeten els materials.

Una de les espècies causants de l'*smog* és l'ozó, que és tòxic per als humans i per a les plantes. En la seva formació s'ha vist la importància dels òxids de nitrogen (R9 i R10). En realitat, si s'hi afegeix la reacció següent queda un cicle nul, que evitaria la formació d'ozó:



El problema és que el NO és consumit en els cicles de degradació dels hidrocarburs (Figures 9, 11, 13 i 14). En les zones urbanes es compleixen tots els requisits per a la formació d'ozó: altes emissions d'hidrocarburs en general i d'òxids de nitrogen. En el procés també es forma PAN, que és lacrimogen, radicals orgànics que reaccionen entre ells i formen més partícules en suspensió, i moltes altres substàncies nocives.

En àrees naturals, lluny de les fonts antropogèniques, també es produeix l'*smog*. En la Figura 9 s'ha mostrat com en absència d'òxids de nitrogen es pot formar aigua oxigenada en l'oxidació d'hidrocarburs, i la vegetació és una gran font d'hidrocarburs (especialment terpens). De totes maneres, s'han detectat concentracions anormalment altes d'òxids de nitrogen en atmosferes teòricament "netes", i es creu que hi han sigut transportats pel PAN.

Uns altres causants de l'*smog*, i molt tòxics, són els aerosols d'àcid sulfúric. Les emissions de compostos de sofre porten a la formació de SO₂, que ja és una substància irritant, i que s'acaba oxidant fins a àcid sulfúric, que a més a més és molt corrosiu. Per a algunes ciutats industrialitzades amb determinades condicions meteorològiques i geogràfiques aquest fenomen representa un greu problema. El pitjor episodi d'*smog* es va produir l'any 1952, a

Londres, i hi van morir 4000 persones.

A part de l'smog, la dissolució dels àcids en l'aigua atmosfèrica porta a un altre tipus de contaminació que rep el nom de pluja àcida. Els principals involucrats són el H_2SO_4 , el HNO_3 i el HCl . La deposició humida d'aquests àcids provoca l'acidificació i l'alteració dels processos químics del sòl, una disminució dels nutrients accessibles per a les plantes, la incorporació de metalls pesats a la cadena tròfica, l'acidificació d'aigües fluvials, l'erosió dels sòls, el deteriorament d'edificis i monuments, etc. La pluja àcida també és un clar exemple del que s'anomena contaminació transfrontera: no és un fenomen local ni regional, en el sentit que els seus precursors s'incorporen als moviments convectius de masses d'aire i poden arribar a zones molt llunyanes del seu punt d'origen.

Finalment, existeixen fenòmens globals que afecten a tota la troposfera com un tot. Aquest és el cas de l'efecte hivernacle. És lògic pensar que la concentració atmosfèrica de les espècies involucrades, tot i que són traces, és determinant per avaluar l'amplitud de l'efecte hivernacle. Actualment es creu que l'activitat antropogènica està provocant un escalfament global del planeta, les conseqüències del qual poden afectar seriosament les condicions de vida a la Terra.

En resum, l'smog, la pluja àcida i la contribució de diferents espècies a l'efecte hivernacle són els tres grans temes d'estudi de la química de la troposfera, igual com la capa d'ozó ho era en l'estratosfera.