

Simulació numèrica mesoscalar de l'ozó troposfèric a Catalunya

Sara Ortega Jiménez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

1. INTRODUCCIÓ

1.1. L'ozó a l'atmosfera

L'ozó és una molècula formada per tres àtoms d'oxigen (O_3) que es troba en fase gasosa i de forma natural a l'atmosfera. Principalment es localitza a l'estratosfera, on es pot trobar a uns 30 km de la superfície terrestre formant l'anomenada capa d'ozó (veure Figura 1.1), que fa la funció de filtre de la radiació ultraviolada, donat que l'absorbeix en la seva formació. La capa d'ozó conté sobre el 90 % de tot l'ozó atmosfèric i ha tingut una rellevància fonamental en el desenvolupament de la vida sobre la Terra com la coneixem. En menors quantitats es pot trobar a la capa més baixa de l'atmosfera, a nivell de terra, a la troposfera, on puntualment es poden donar nivells alts de concentració perjudicials per les plantes, els humans i altres organismes i alguns materials.

L'ozó estratosfèric es genera per fotodissociació de l'oxigen molecular (absorbeix fotons amb longitud d'ona < 242 nm) que seguidament es recombina amb la molècula formant l'ozó. Hi ha uns altres processos que destrueixen l'ozó però que, per ser més lents, el balanç és de producció, no obstant desprenen calor i són els causants de la pujada de temperatura a l'estratosfera. La quantitat d'ozó que hi ha sobre una certa posició es refereix com la columna d'ozó. El valor de la columna d'ozó té una forta dependència estacional, així com de la latitud i longitud on s'estigui. El màxim valor de la columna d'ozó es dona al Pol Nord al març-abril, durant la primavera àrtica. El mínim valor es dona a l'Antàrtida en la primavera austral (setembre- octubre).

La formació d'ozó troposfèric està íntimament lligada a les concentracions d'òxids de nitrogen i d'hidrocarburs o més concretament de compostos orgànics volàtils (VOCs) (que és un terme més restrictiu perquè no inclou al metà que és un hidrocarbur poc reactiu, però abundant). Un altre factor clau en la formació d'ozó és la radiació, la quantitat de radiació amb longitud d'ona inferior a 400nm, perquè activa la reacció de formació de l'ozó. La temperatura també té un efecte catalitzador per algunes reaccions. Finalment els processos de transport i deposició que es donen a l'atmosfera també afecten a les concentracions finals en relació a l'advecció i eliminació de precursors i contaminants.

L'ozó troposfèric és un contaminant secundari perquè no s'ejecta directament a l'atmosfera, sino que es forma a partir d'altres contaminants primaris en les condicions de radiació propícies. Com que necessita radiació d'unes certes longituds d'ona per formar-se també reb el nom de fotoquímic, perquè es donin els processos químics que el crearan es necessiten els fotons d'aquelles longituds d'ona. Una petita part de l'ozó que es pot trobar a la troposfera té el seu origen en l'estratosfera, hi ha fluxes d'ozó de la capa superior cap a la superfície que són responsables d'una concentració de fons d'entre 10 i 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

A més és un gas d'efecte hivernacle (Johnson, 1992) (Forster, 2007) a causa de l'absorció de radiació. L'ozó troposfèric contribueix a l'escalfament global en menor proporció que el diòxid de carboni (CO_2) o el metà (CH_4) però amb un increment progressiu a causa de les activitats antropogèniques. Per aquest motiu s'ha d'intentar limitar l'augment en la concentració de fons que incrementa any rera any tot i els esforços d'alguns governs per reduir la contaminació.

La Unió Europea estableix a la directiva 96/62/CE del Consell (del 27-9-96) l'avaluació i la gestió de la qualitat de l'aire ambient, citant l'ozó com un dels agents contaminants

que cal controlar a tot el territori, bé amb mesures, bé amb models matemàtics, bé amb ambdós. En la directiva de desenvolupament 2002/3/CE s'estableixen els llindars d'informació i alerta a la població relatius a l'ozó troposfèric, amb valors de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de promig horari, respectivament. En el Real Decreto 1796/2003 es tornen a recollir aquests valors. Si aquests nivells són mesurats o previstos, cal informar-ne a la població, fer-ne la previsió pel següent dia, informar sobre els grups de població amb més risc i les precaucions recomanades, així com informar sobre mesures preventives per reduir la contaminació. Aquestes directives estableixen la necessitat de la modelització de contaminants i en concret de l'ozó.

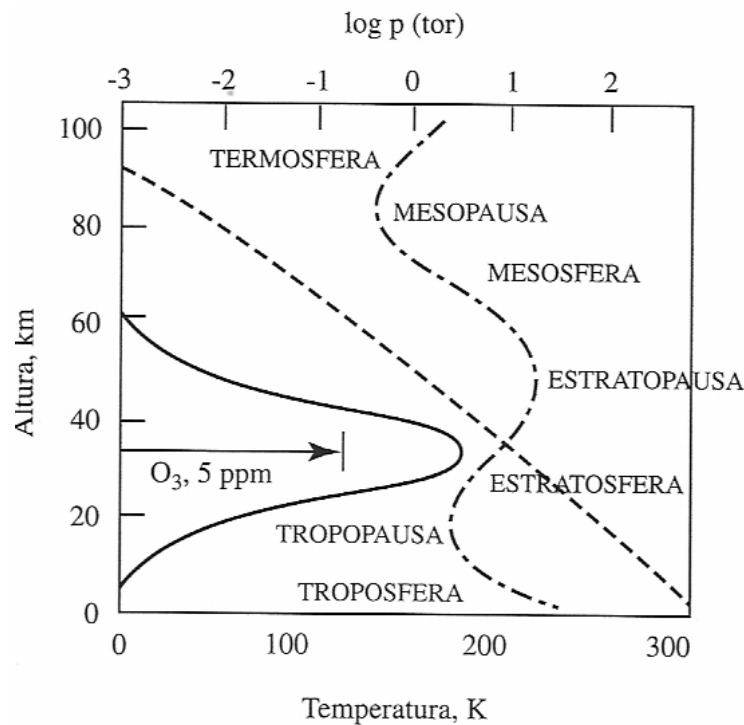


Figura 1.1. Variació atmosfèrica en alçada de la pressió (----), la temperatura (-·-·-) i la concentració d'ozó (___) (Extret de Figueruelo i Dávila, 2004)

En el Sud d'Europa el problema de l'ozó s'agreuja (Silibello et al., 1998; Grossi et al., 2000) a causa dels alts nivells de radiació solar que s'assoleixen a la primavera i a l'estiu. En les àrees industrials i en especial a sotavent les concentracions d'ozó prenen magnituds preocupants. Per aquests motius cal controlar-lo, estudiar-lo i modelitzar-lo, aquest últim punt és el tema d'estudi d'aquesta tesi.

1.2. L'ozó troposfèric a Catalunya

Durant les darreres dècades, la quantitat d'ozó a la troposfera ha augmentat considerablement, una possible causa és l'increment de forma continuada dels seus precursors com són els òxids de nitrogen i els compostos orgànics volàtils. Una prova d'aquest fet són les altes concentracions d'ozó mesurades en àrees urbanes, industrials i molt especialment en moltes zones rurals situades a sotavent. A Catalunya cada any es mesuren quantitats d'ozó que superen el llindar d'informació de la població durant les èpoques de primavera i/o estiu.

Les seves característiques, regió Mediterrània al sud d'Europa amb estius càlids i assolats afavoreixen la formació d'ozó. A més la seva orografia amb una franja muntanyosa paral·lela a la costa i els Pirineus i pre-Pirineus al Nord actuant com a barreres, justifica que l'estudi es focalitzi a l'àrea de Catalunya, emprant una resolució

major que en la resta. Tot i que les contribucions a escala sinòptica pugin ser destacables per la contribució en el valor de fons, des del punt de vista local les diferències en les concentracions a petites distàncies seran causades per la contribució local i les característiques mesoscalars de la zona.

Les estacions de mesura de contaminants són essencials per poder detectar les zones més susceptibles de tenir nivells elevats de contaminants. No només ens interessa conèixer els nivells d'ozó, si no que serà molt important la informació sobre òxids de nitrogen ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) i compostos orgànics volàtils (VOCs, referit als hidrocarburs gasosos sense incloure el metà), també del monòxid de carboni (CO) i de la matèria particulada, ja que intervenen en les reaccions atmosfèriques que tenen relació amb l'ozó.

Les estacions de mesura que hi ha a Catalunya estan distribuïdes en base a la quantitat de població i a la necessitat de control. Al llarg dels anys s'han anat renovant les estacions i els criteris de gestió, actualment les gestiona el Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya.

A la Taula 1 es detalla la informació proporcionada per les estacions de mesura desde l'any 1994. És indicatiu de l'evolució de les concentracions altes d'ozó. Es destaquen la zona de la Plana de Vic i la zona del Camp de Tarragona perquè són les que experimenten més superacions del llindar d'informació a la població. Es pot observar com l'any 2003 va ser un dels anys amb més incidències, situació que es va donar a altres llocs d'Europa per l'onada de calor que es va patir durant l'estiu (Vautard et al., 2005).

Taula 1.1. Superacions del llindar d'informació a la població a Catalunya des del 1994 fins al 2007.

Any	Nº estacions de mesura	Hores superació	Dies amb superació	Estacions amb superació	Dies amb superació Camp de Tarragona	Dies amb superació Plana de Vic
1994	40	238	54	22	7	18
1995	43	147	37	20	7	19
1996	45	327	49	29	12	8
1997	46	216	46	23	17	10
1998	46	230	43	28	1	31
1999	47	43	15	16	2	6
2000	47	61	25	12	9	11
2001	48	96	25	20	3	10
2002	36	41	13	9	2	-
2003	38	216	49	21	17	25
2004	42	43	16	10	7	9
2005	51	111	26	20	6	11
2006	49	112	28	21	10	14
2007	49	13	6	7	3	3

Font: DMAH.

http://mediambient.gencat.net/cat/el_medi/atmosfera/emissions/nivells_ozo.jsp?ComponentID=29591&SourcePageID=23429#1

Com a conseqüència d'això, els beneficis mediambientals de controlar, quantificar i preveure la dosi i exposició de la població humana, de la vegetació i dels materials a l'ozó mitjançant la mesura i la modelització són clars. A continuació es comenten els afectes en els éssers vius.

1.3. Efectes en els éssers vius

L'ozó troposfèric és considerat un dels pitjors contaminants de la baixa troposfera atenent els diferents efectes que pot provocar als éssers vius i a diferents materials (Guderian et al., 1985; Hewitt et al., 1990). Al voltant del 40 % d'ozó inspirat és absorbit ràpidament a la regió nasal, i el 60 % restant penetra en el sistema respiratori. Per concentracions molt elevades ($400 \mu\text{g}/\text{m}^3$) danya les cèl·lules bronquiolars i alveolars, produint en poc temps canvis en la bioquímica dels pulmons i induint inflamacions (Colls, 1997).

No obstant, a les concentracions més altes que ocasionalment es mesuren ($180\text{-}270 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a Catalunya, l'ozó actua com un oxidant en contacte amb els teixits pulmonars irritant la zona. Els efectes poden ser: disminució de la funció pulmonar, decreixement de l'activitat pulmonar amb efectes més forts si el subjecte està fent exercici físic. Irritació dels ulls, del nas i de la gola, acompanyat de mal de cap. Essent més sensibles alguns individus i sectors de la població, com són els infants, la gent gran i persones que realitzin exercici físic a l'exterior, així com les persones amb afeccions respiratòries.

Contaminants de l'aire com el NO_2 , PM, VOCs s'han relacionat amb l'increment d'al·lèrgies i l'asma (Shea et al., 2008). L'exposició a l'ozó incrementa els casos d'asma segons mostren l'augment en les visites d'urgències, les hospitalitzacions i l'ús de medicaments d'emergència. Alguns estudis han relacionat el increment d'asmàtics amb els nivells alts de concentració d'ozó (Gent, 2003), donat que l'asma és una resposta al·lèrgica del sistema respiratori. Aquests estudis mostren una relació amb els nivells alts d'ozó i els casos d'asma atesos en la unitat d'emergències dels hospitals. Els individus exposats a nivells d'ozó elevats ($320\text{-}500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) augmenten els nivells de reacció a l'inhalar al·lèrgènic (Shea et al., 2008).

A Trasande and Thurston (2005) apareix una piràmide amb l'estimació dels efectes de mantenir els nivells d'ozó segons els límits permesos durant el 1997 a la ciutat de Nova York, és a dir de no superar els $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en una hora, ni tenir nivells de $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ o superiors en promig de 8 hores. Sobre una població de 8 milions d'habitants s'estima que mantenint-se per sota dels nivells d'ozó esmentats s'evitaren dos milions de casos (persones-dia / any) amb molèsties i símptomes respiratoris. S'evitaren 930 000 casos (persones-dia / any) amb activitat restringida per malaltia. S'estima que s'evitaren 180 000 (persones-dia / any) atacs d'asma, 3500 visites mèdiques d'urgència per problemes respiratoris. S'evitaren 265 ingressos per asma en hospital i 240 d'altres ingressos en hospitals. Finalment, es calcula que s'evitarien 75 morts.

Els efectes de l'ozó sobre la vegetació també causen perjudicis. Penetra a través dels estomes, provocant immediatament el seu tancament disminuint l'activitat fotosintètica. Quan es difon per les cèl·lules de la planta, entra en contacte amb les parets cel·lulars, amb la membrana plasmàtica i per concentracions prou elevades, pot arribar a penetrar a l'interior de la cèl·lula. Com és altament oxidant, reacciona amb els àcids grassos insaturats provocant el trencament de la molècula, cosa que deteriora la permeabilitat de la barrera cel·lular. A més, l'ozó reacciona amb les proteïnes en les membranes cel·lulars, donant lloc a l'oxidació d'alguns aminoàcids importants en el cicle vital de les plantes (Doménech, 1995)

També poden aparèixer lesions necròtiques a la part superior de les fulles amb només unes hores d'exposició. Altres símptomes són el bronzejat i la necrosis intravenal en les monocotiledònies i l'aparició d'una certa pigmentació vermella en les coníferes. En altres espècies apareixen taques grogues en les fulles, disminueix el creixement i la producció de les plantes. Es redueix el rendiment de les collites i en disminueix la seva qualitat.

Respecte els materials el caràcter oxidant de l'ozó fa que a baixes concentracions sigui capaç de deteriorar polímers orgànics, en particular, el cautxú. L'ozó actua trencant les llargues cadenes del polímer, de forma que el material es torna més fluid i perd resistència a la tensió. L'ozó afavoreix la formació d'enllaços entre cadenes diferents, que és el que fa que el polímer es torni elàstic i més trencadís (Doménech, 1995).

1.4. L'ozó i l'escalfament global

En el darrer informe del IPCC, Fourth Assesment Report (Forster et al., 2007) apareix l'ozó troposfèric com a causant d'una contribució positiva en el forçament radiatiu provocat per l'activitat humana, que vol dir, que l'augment de l'ozó troposfèric per causa de l'activitat industrial i la crema de combustibles fòssils és una de les causes de l'escalfament global i el canvi climàtic associat. Com es pot veure a la Figura 1.2. després del diòxid de carboni, el metà, l'òxid nítrós i els hal·locarbur trobem la contribució de l'ozó. L'estratosfèric contribueix de forma negativa a causa del seu decreixement, però el troposfèric actua com a gas d'efecte hivernacle per haver augmentat en les darreres dècades, hi actua amb contribució positiva, retenint radiació a l'atmosfera i per tant incrementant l'escalfament.

El decaïment del valor de la columna d'ozó en l'Antàrtida a la primavera, es va detectar a mitjans del segle passat (1956). En relació al decreixement de l'ozó estratosfèric, es va determinar un decreixement de la columna d'ozó alarmant a mitjans de la dècada dels vuitanta i es va concloure que la causa era per l'activitat humana. Substàncies que s'havien cregut innòcues van resultar perjudicials per la capa d'ozó, la contaminació per clor produïa la destrucció de la capa que protegeix la Terra de la radiació. La posterior actuació governamental de prohibició dels CFCs per protegir la capa d'ozó, va ser un dels acords als que es van arribar al protocol del Montreal signat el 16 de setembre de 1987.

En relació a l'ozó troposfèric, les activitats antropogèniques han contribuït a l'augment de l'ozó mitjançant l'increment de les emissions de monòxid de carboni, d'hidrocarburs i d'òxid de nitrogen, els quals reaccionen produint ozó. En l'informe de l'IPCC s'estima que la contribució de l'ozó troposfèric al forçament radiatiu és $+0.35 \pm 0.15 \text{ W/m}^2$, aquest càlcul es basa en un promig sobre els resultats de simulacions que van de $+0.25$ fins a $+0.65 \text{ W/m}^2$. És una contribució no menyspreable i una raó més per estudiar l'ozó i les causes que el generen.

Radiative forcing of climate between 1750 and 2005

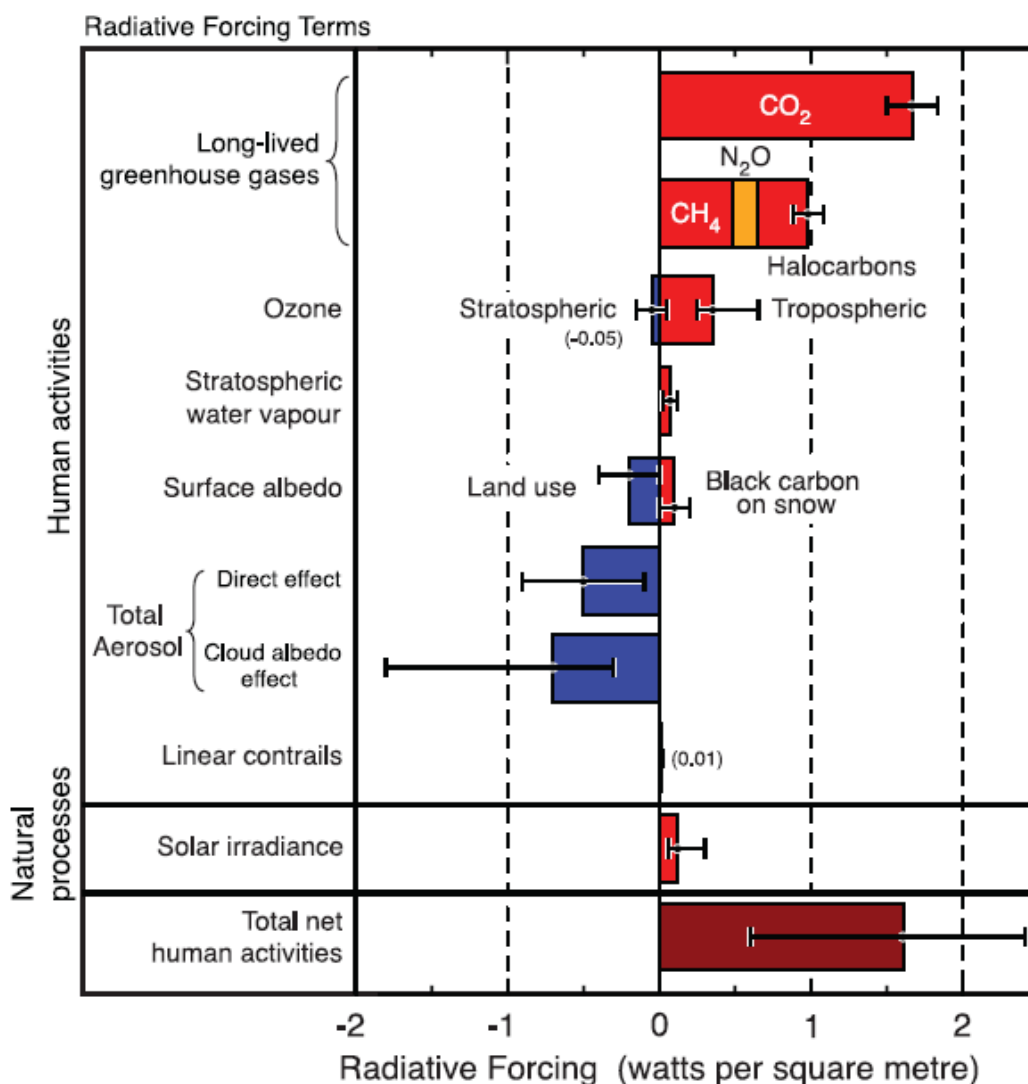


Figura 1.2. Resum dels principals components del forçament radiatiu en el canvi climàtic. Els valors representen el forçament radiatiu el 2005 relatiu al començament de l'era industrial (sobre 1750). Un forçament positiu comporta un escalfament del clima i un forçament negatiu un refredament. La línia negra que acompanya a cada barra de color representa la incertesa. (Extret de Forster et al., 2007)

1.5. La química de l'ozó troposfèric

Per entendre la formació de l'ozó cal fixar-se en les reaccions químiques que l'origen, donat que no és un contaminant que s'emeti directament a l'atmosfera si no que és un contaminant secundari que es forma a partir d'uns precursors: els hidrocarburs (RH, VOC) i els òxids de nitrogen (NO_x) amb l'ajut de la radiació solar (hv).

Els hidrocarburs i la majoria de compostos orgànics que es poden trobar a l'atmosfera són termodinàmicament inestables a l'oxidació i tendeixen a ser oxidats en una sèrie de passos. S'eliminen de l'atmosfera per l'activació de reaccions químiques i fotoquímiques. Aquestes reaccions són responsables de la formació d'alguns contaminants secundaris i de la formació de precursors (alguns hidroxils OH que no són en sí mateixos contaminants però que contribueixen a la formació de contaminants com l'ozó).

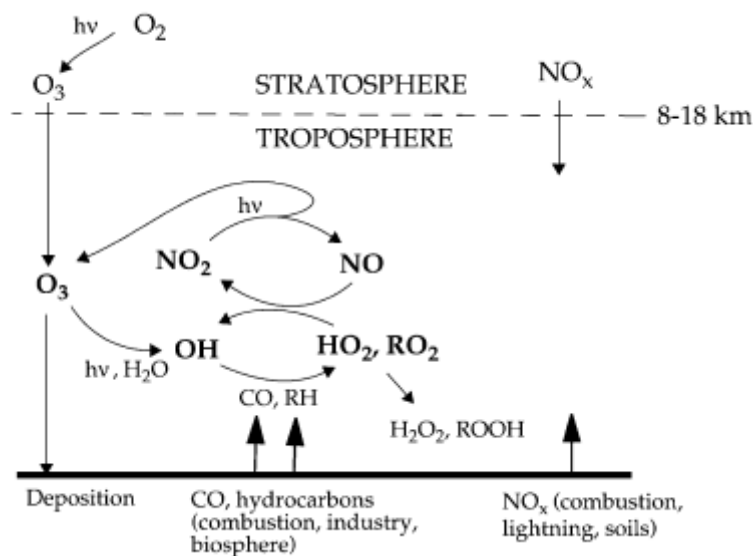


Figura 1.3. Esquema de la química de l'ozó troposfèric per mostrar l'encreuament dels cicles químics de l'ozó, HO_x, i NO_x en presència de RH. (Extret de Jacob, 2000)

D'altra banda, l'ozó és de gran importància en la química atmosfèrica perquè a més de ser un oxidant en ell mateix també és font del radical hidroxil OH, que és el reactiu per excel·lència de la troposfera. També determina la concentració d'NO en l'aire, que és un gas molt reactiu i que intervé en nombrosos processos de la química atmosfèrica.

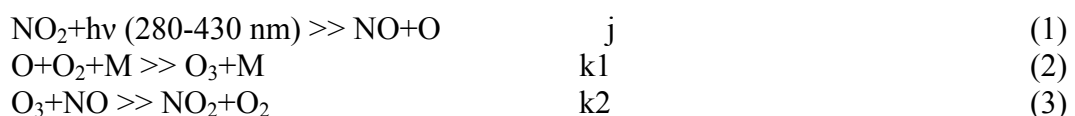
Aquests cicles interrelacionats O₃, HO_x, NO_x s'alimenten de les emissions antropogèniques (CO, RH) i de les naturals (RH, NO_x). Dels processos d'intercanvi entre la troposfera i l'estratosfera o entre la superfície i l'atmosfera, en general en presència de radiació (hv) el resultat és de creació d'O₃ (veure esquema a la Figura 1.3).

A continuació es fa una descripció dels processos que intervenen en la formació i la destrucció de l'O₃.

1.5.1. Fotoquímica

Una molècula pot absorbir radiació electromagnètica, que es simbolitza per hv, i separar-se en els àtoms o molècules que la formen. Els àtoms inestables o les molècules fraccionades poden combinar-se per formar molècules estables, desprenent l'excés d'energia en forma de radiació electromagnètica (hv). Aquestes reaccions, en les que hi ha absorció de radiació, s'anomenen fotoquímiques i el procés pel qual es donen aquestes reaccions s'anomena fotòlisi.

És ben conegut que la formació de l'ozó és el resultat de complexes interaccions químiques que involucren nitrogen (NO_x) i espècies orgàniques (RH) en presència de radiació solar. Si només hi hagués els NO_x la producció i destrucció de l'ozó seguiria l'equilibri següent:



On j, k1, k2 són les constants de velocitat de la reacció.

Les reaccions són ràpides i tal com l'NO esdevé, es forma NO₂ amb la mateixa rapidesa:

$$j[\text{NO}_2] = k_2 [\text{O}_3][\text{NO}]$$

Aquesta expressió està igualant la velocitat de la reacció (1) amb la velocitat de la reacció (3), tan ràpidament com es dona la reacció (1) es donarà la reacció (2). Així es pot donar un ràtio entre concentració de NO_2 i NO en funció de la formació d' O_3 .

$$[\text{NO}_2]/[\text{NO}] = (k_2/j) [\text{O}_3]$$

Aquesta equació determina el quocient de concentracions d' NO_2 i NO quan el sistema està en un estat estable fotoestacionari (Hobbs, 1995).

A la reacció (1) apareix la quantitat d'energia que necessita absorbir per transformar l' NO_2 a NO . A la molècula d' NO_2 li ha d'arribar un fotó amb energia $h\nu$ que correspongui a un fotó amb longitud d'ona entre 280 i 430 nm. És a dir que perquè es donin aquestes reaccions hi ha d'haver radiació solar d'aquest rang de longituds d'ona, situació que només es dona a la primavera i l'estiu.

1.5.2. El cicle de l'ozó

Les equacions d'equilibri (1), (2) i (3) produeixen concentracions d'ozó baixes i estables, però en atmosferes contaminades o amb excés de VOCs es forma ozó addicional. El mecanisme exacte de formació de l'ozó és complex, involucra reaccions amb centenars d'hidrocarburs diferents, radicals, NO i NO_2 .

De forma resumida podem dir que els hidrocarburs (RH) es trenquen a causa del radical hidroxil (OH) per formar radicals orgànics peròxid (RO_2) que reaccionen fàcilment amb NO per formar NO_2 , disminuint l' NO que intervé a l'equació (3) trencant l'equilibri i afavorint la producció d' O_3 .

Primer, el radical hidroxil reacciona amb una molècula orgànica (hidrocarbur):



On R és un radical orgànic (constituït només de C i H, per exemple C_2H_5) que reaccionarà amb oxigen molecular per formar un radical orgànic peròxid RO_2 . Llavors:



I seguiran les reaccions (1) i (2) que en les hores de sol són la font de NO_2 que per fotòlisi dona com a producte l' O_3 . La Figura 1.4. mostra els resultats d'un experiment en una cambra de laboratori extret de Colls (1997). Inicialment hi havia 500 ppb d'hidrocarbur ("propene" a la Figura 1.4.) i 400 ppb de NO i 100 ppb de NO_2 (per unitats veure Apèndix 1), que es van irradiar durant 7 hores. Al gràfic es poden veure les evolucions de les concentracions. Al final, les concentracions inicials han disminuït estrepitosament i el que s'obté és ozó, l'hidrocarbur formaldeid (HCHO) i peroxi-acetilnitrat (PAN), que són tòxics i irritants (Colls, 1997).

Per la nit, l'ozó disminueix fortament en atmosferes urbanes. L'absència de radiació solar fa que ja no es pugui formar NO per fotòlisi (1), i tan sols reacciona amb l'ozó (3). Per tant les concentracions d'ozó i NO disminueixen. L'excés d' NO_2 reacciona amb molècules orgàniques i finalment genera àcid nítric (HNO_3).

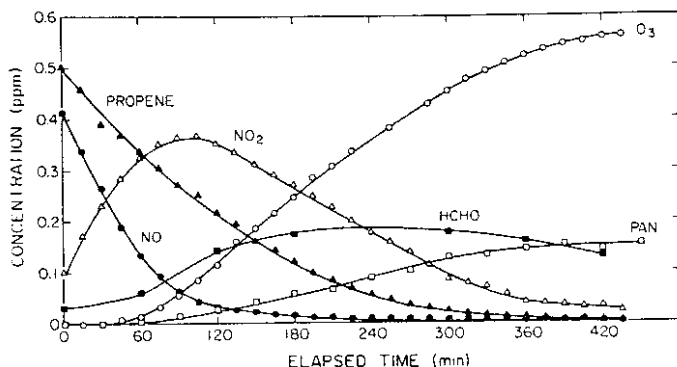


Figura 1.4. Concentracions en un experiment de laboratori amb NO_x i propà per produir O_3 en presència de radiació. (Figura extreta de Colls, 1997)

Pel descrit anteriorment, el cicle de l'ozó a la troposfera en un dia té una forma molt característica que es mostra a la Figura 1.5., causat per la dependència en la radiació. El cicle d'ozó per un dia en una atmosfera urbana presenta en les primeres hores del matí un increment d'hidrocarburs, d' NO i CO a causa de l'hora punta matinal del trànsit. Amb l'evolució diürna de la radiació hi ha el pic d' NO_2 a mig matí seguit del pic d'ozó cap al migdia i primeres hores de la tarda. Per la nit s'observa el decreixement típic de l'ozó en atmosferes urbanes.

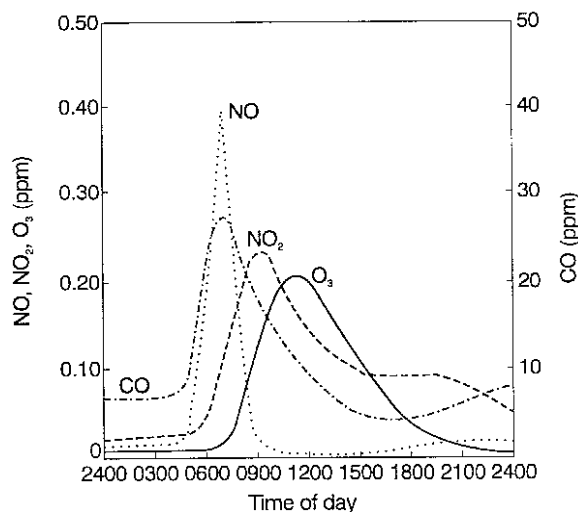


Figura 1.5. Exemple del cicle de l'ozó i els seus precursors en 24 hores a Los Angeles (Extret de Colls, 1997).

1.5.3. La química de l'ozó troposfèric de fase gasosa

Per aprofundir una mica més en la química de fase gasosa de l'ozó a la troposfera segons Jacob (2000) cal fixar-se en l'encreuament dels cicles de l' O_3 , HO_x (= OH , H , radicals peròxid RO_2) i NO_x . A la Figura 1.6. es representa l'encreuament dels cicles amb un diagrama. L'ozó pot arribar a la troposfera per transport des de l'estratosfera, s'elimina per deposició a la superfície, i també es produeix i consumeix químicament en el sí de la troposfera. La fotòlisi de l' O_3 origina oxigen excitat que reaccionarà amb l' OH en presència d'humitat donant radical peròxid (RO_2) que interacciona amb el cicle del

NO_x generant formació d'O₃. En la majoria dels casos la destrucció i producció químiques són els mecanismes dominants. En els quals intervé la producció d'NO₂ per l'existència de radicals peròxids, que també originen els hidroxils que intervenen en la formació de l'ozó com s'exposarà a continuació.

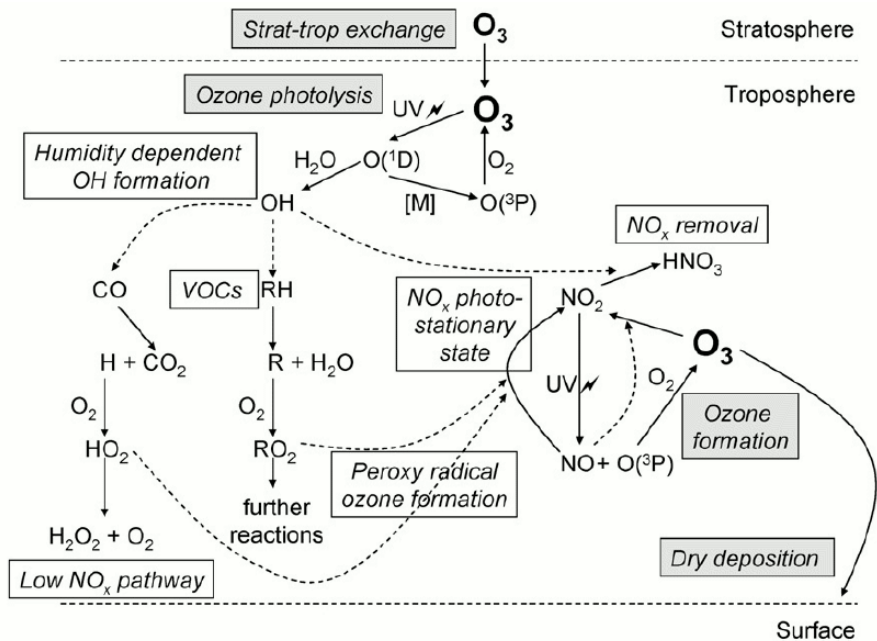


Figura 1.6. Diagrama esquemàtic dels processos de generació i d'eliminació de l'O₃ (Extret de Cape, 2008).

Mecanisme de la cadena del HO_x catalitzada

La producció d'O₃ a la troposfera es pot descriure a través de la cadena d'oxidació del CO i dels hidrocarburs amb presència d'NO_x, catalitzada per HO_x. La cadena comença amb la producció d'HO_x principalment de:



On hi ha fotodissociació d'ozó (que és una pèrdua) i formació d'hidroxil (que afavorirà posteriorment la formació d'O₃ en presència de RH). La cadena es propaga pel cicle de HO_x entre la forma OH i les formes peròxid (RO₂). El cas més simple involucra l'oxidació de CO:



La producció d'NO₂ a partir de NO competirà amb la reacció (3), de forma que disminuirà el procés de fotòlisi de l'O₃. El NO₂ pot transformar-se a NO per fotòlisi segons la reacció (1). El procés d'oxidació finalitza amb la formació de diòxid de carboni (CO₂) i matèria particulada. Algunes espècies inorgàniques són productes d'aquestes reaccions com per exemple l'ozó o l'àcid nítric HNO₃.

Aquest excés d'NO de (9) amb (1) intervé a l'oxidació dels hidrocarburs (RH) que s'esdevé per un mecanisme similar que inclou radicals orgànics de peròxid (RO₂). Una seqüència genèrica és:



Seguides de (9) i (1). A (9) i (11) hi ha una producció d'NO₂ que evitarà la producció d'NO₂ per fotòlisi de l'O₃, com ja s'ha comentat, per tant evitarà la destrucció d'O₃. Els compostos carbonil (aquí representats per R'CHO) continuen reaccionant amb l'OH, produint O₃ addicional. També poden produir HO_x per fotòlisi i fer una altra branca de la cadena, com en el cas de CH₂O:



La cadena acaba amb la pèrdua de HO_x que té lloc principalment per:



Els peròxids i l'HNO₃ poden tancar el cicle cap a HO_x per fotòlisi. Alternativament, poden reaccionar amb OH o ser eliminats per deposició. A l'alta troposfera, la reacció de HO₂, aquí amb OH, és un destructor important de HO_x:



Balanç d'O₃ i NO_x

La producció d'O₃ es dona a través de les reaccions de peròxid amb el monòxid de nitrogen (9) i (11). Mentre que la pèrdua d'O₃ es dona per (6) i (7) i per:



El temps de vida de l'O_x (família de l'ozó, on aquest s'estima com un 90 % del total d'O_x) va d'una setmana a la baixa troposfera tropical a alguns mesos a l'alta troposfera i en l'hivern extratropical.

Liu et al.(1987) va definir l'eficiència de producció d'ozó E com el nombre total de molècules d'O_x produïdes per molècula de NO_x oxidada a HNO₃. La idea és que una molècula emesa a l'atmosfera està relacionada amb un nombre E de reaccions peroxid+NO, produint O₃, abans de ser oxidat a HNO₃. El temps de vida de HNO₃ és d'unes dues setmanes als tròpics i més a latituds mitges, en contra de la fotoquímica que tanca el cercle cap a NO_x per



La deposició és la forma dominant d'eliminació de HNO₃, en la major part de la troposfera. Els valors de E acostumen a estar compresos entre 1 en zones urbanes contaminades fins a 100 en àrees remotes. A (22) torna a aparèixer NO₂ que pot originar la formació d'O₃, en presència de radiació prou energètica.

A la nit s'observa una disminució dels nivells d'ozó. L'oxidació de NO_x cap a HNO₃ té lloc per (17) i durant la nit per hidròlisi del N₂O₅:



Durant el dia aquestes equacions no són efectives perquè NO_3 torna a NO_2 per fotòlisi en l'escala de temps de l'ordre de 10 s. La hidròlisi de N_2O_5 s'acostuma a incloure en els models com una reacció de fase gasosa amb una constant de reacció per sobre del límit estimat. No obstant, se sap que la reacció té lloc en aerosols hidratats més que en la fase gasosa.

La formació de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ (peroxi-acetil-nitrat, abreviat PAN) és un altre eliminador de NO_x en entorns rics en carbó hidratat. Pot donar-se per oxidació de l'acetaldeid:



El major destructor de PAN majorment a la troposfera és la termòlisi, regenerant NO_x :



El temps de vida dels PAN per termòlisi és al voltant d'una hora a 295K, però alguns mesos a 240K. Els PAN contribueixen notablement al total NO_y (suma dels NO_x i els productes oxidats) en regions contaminades. El transport de PAN a grans distàncies en altura (a baixa temperatura) és una font important de NO_x en troposferes remotes. (Jacob, 2000). Contribuint per tant a la formació d'ozó, ja que l'aport de NO_2 en atmosferes amb hidrocarburs provinents de la vegetació en les condicions de radiació adequades contribuiran a la formació d'aquest oxidant.

En totes aquestes transformacions intervenen centenars d'hidrocarburs que es troben en l'atmosfera baixa, cadascun amb unes constants de velocitat de reacció diferents. Per predir la formació fotoquímica es requereix un model numèric elaborat que tingui en compte totes aquestes reaccions, les dependències amb la radiació i la temperatura (Colls, 1997).

1.6. La deposició de l'ozó

La deposició és el procés pel qual els contaminants arriben a la superfície terrestre i s'hi queden, abandonant l'atmosfera. La deposició pot ser seca o humida depenent de la fase en la que els contaminants arriben a la superfície que els atrapa. Se'n diu humida quan és causada per la precipitació que arrossega els contaminants amb ella cap al terra, o per la boira o la neu. Parlarem de deposició seca quan no hi hagi pluja, ni condensació i part de les molècules gasoses es quedin subjectes al terra en lloc de persistir en l'aire.

En els gasos, la deposició cap a una superfície es produeix a causa del gradient de concentració entre la superfície i l'atmosfera. Hi ha tres processos que contribueixen a la deposició seca: la difusió turbulenta que acosta el gas cap a la superfície, la difusió molecular que acosta el gas a la capa laminar adjacent a la superfície, les característiques de les molècules i de la superfície ja que s'han d'adherir, dissoldre o reaccionar amb la superfície.

La velocitat de deposició relaciona el flux del contaminant considerat amb el gradient de concentració entre una altura de referència i la superfície considerada. Aquesta velocitat dependrà de la superfície, de les característiques del contaminant i de les condicions meteorològiques. Algunes velocitats de deposició de l'ozó es mostren a la Taula 1.2. per diverses superfícies.

Un mètode amplament utilitzat en la parametrització de les velocitats de deposició és el mètode de les resistències. S'associa una resistència a cada procés: al de transport per

difusió turbulenta, al de transport per difusió molecular i a la superfície. La resistència total és la suma de les tres i per definició la inversa de la velocitat.

Taula 1.2. Velocitats de deposició seca de l'O₃ (Figueruelo i Dávila, 2004)

Superfície	V _{d,O₃} (cm s ⁻¹)
Herba	0.1 – 2.1
Neu	0.07- 0.16
Oceà	0.04- 0.07
Camp de blat	0.20- 0.80
Camp de soja	0.29- 0.89

