



Kutsadura atmosferikoaren kimika

Irakasleak:

**M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual
Estibaliz Sáez de Cámara Oleaga**

Bilboko Ingeniaritza Eskola

Argazkiaren egilea:
M. Carmen Gómez Navazo

3. UNITATE DIDAKTIKOA: ATMOSFERAREN KIMIKA HETEROGENEOA

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA

5.1. Troposferako prozesu heterogeneoak

5.2. Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

5.3. Aerosolak: jatorria eta ezaugarriak

5.3.1. Sorrera-mekanismoak

5.3.2. Eraldaketa-prozesuak

5.4. Deposizio-atmosferikoa

5.4.1. Atmosferako gasen eta aerosolen deposizio- eta eliminazio-prozesuak

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Troposferako prozesu heterogeneoak

Aurreko gaietan jorratu ditugun erreakzio homogeneoez gain, Troposferan bi fasetan edo gehiagotan erreaktiboak inplikatzen dituzten **prozesu heterogeneoak** gertatzen dira.

Kimika atmosferikoan garrantzitsuak dira erreaktiboak gas-fasetik likido-fasera **transferitzea** dakarten prozesu heterogeneoak, eta, ondoren, **erreakzio kimiko** bat likido-fasearen barruan. Atmosferako gas batzuk, disolbagarritasunaren arabera, hodeietan, lainoan eta abarretan dauden ur esekien tanta txikiei gehitzen zaizkie, eta **ur-fasean oxidatu** daitezke, gas-fasean ikusitakoak baino abiadura nabarmenagoan.

Beraz, **hodeiek**, gasak disolbatzeko ingurune likidoa emateaz gain, **ingurune kimiko aktibo** bat eskaintzen dute, **ur-faseko erreakzioak** gerta daitezten.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Troposferako prozesu heterogeneoak

Hodei bat atmosferan esekita dauden milaka milioi ur-partikula eta izotz ñimiñoz osatutako bilduma ikusgarri bat da, lurrazalaren gainetik; **tanta txikiz** osatutako agregatu bat da, zentimetro kubiko bakoitzeko ehunka tanta dituen, eta horien erradioak mikra batzuen ingurukoak dira.

Hodeiak atmosferan sortzen dira, airea ur likidoarekiko (edo zenbait kasutan izotzarekiko) gainsaturatzen denean. Hori lortzeko modurik errazena aire-partzelak **igotzea** da, **ihintz-puntuaren** azpitik hoztuz. Urarekiko gainsaturazio txiki bat lortzen denean, ur-lurruna **hodei-kondentsazioko nukleoak** (CCN: Cloud Condensation Nuclei) airean dauden partikulen gainean kondentsatzen hasten da, eta horien gainean ur kondentsatuak tantatxo txikiak sortzen ditu.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Troposferako prozesu heterogeneoak

Hodeiek mota guztietako formak eta koloreak hartzen dituzte, eta troposferaren maila guztietan daude. Bere ezaugarri bereziek bere eraketa dakarten prozesu atmosferikoen berri eman dezakete edo eguraldiaren baldintzetan berehalako aldaketa bat adieraz dezakete.

1. Taula. Hodei mota ezberdinak horien esanahi eta argibideekin.

Latinezko aurrizkia edo atzizkia	Esanahia	Argibidea
Cirrus	hari itxura	Hodei altuak
Alto	altu	Erdi mailako hodeiak (nahiz eta esanahi handia izan)
Stratus	luzea, leundua eta nibelatua	Hodeiak geruzatan
Cumulus	talde, multzo	Pilatutako hodeiak
Nimbus	hodei	Euri-hodeiak

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Troposferako prozesu heterogeneoak

Hodeien ezaugarri nagusiak hodei mota (osatzen den altuerarekin lotua) eta ezaugarri mikrofisikoak dira:

- **Hodeiko ur likidoaren edukia:** $0,05 - 3 \text{ gH}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-3}$ aire
- **Tanten kontzentrazioa:** kontzentrazioa 10 cm^{-3} -tik 1000 cm^{-3} -ra aldatzen da, batez beste ehunka tanta cm^3 -ko.
- **Tanten tamaina:** Hodeiko tantak mikra gutxi batzuetatik $100 \mu\text{m}$ -ra aldatzen dira, eta batez besteko diametroa 10 eta $20 \mu\text{m}$ artekoa da.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Troposferako prozesu heterogeneoak

Hodeiaren funtzioak

- Planetaren **erradiazio globalaren balantzean** elementu nagusia, eguzkitik datorren erradiazioa islatuz (uhin laburrekoak) eta lurretik datorrena xurgatuz (uhin luzekoak).
- **Material gaseosoak eta partikulatuak (aerosolak)** hartzen dituzte, eta lurrazalera itzultzen dituzte, deposizio hezea.
- Nabarmen eragiten diote atmosferako **garraio bertikalari**. Hodeiekin lotutako goranzko eta beheranzko korronteez zehazten dute espezieen birbanaketa bertikala atmosferan.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Ura hodei bat (edo laino bat) sortzeko kondentsatzen hasten denean, inguruan dauden gasak ur-tantetan disolbatzen hasten dira.

Ura gasarekin orekan badago, gasaren disolbagarritasuna **Henryren legea** aplikatuz kalkula daiteke, temperatura konstantean. Likido batean disolbatutako gas kopurua gas horrek likidoan eragiten duen presioarekiko zuzenki proportzionala da.

Non:

$$C_g = k_h p_g$$

C_g : gas solutuaren kontzentrazioa (disolbagarritasuna) uran (M)

p_g : gasaren presio partziala (atm)

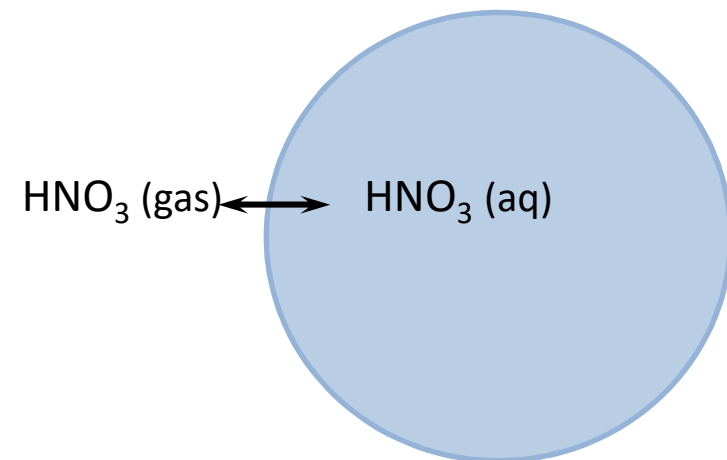
k_h : Henryren konstantea (M atm⁻¹)

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Kimika heterogeneoan, hodeietako ur-tantetako gasen disoluzioa interesatzen zaigu, ura hodeiak (edo lainoak edo lanbroak) sortzeko kondentsatzen hasten den unean inguruko gasak tantetan disolbatzen hasten baitira.

$$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = K_{\text{H,HNO}_3} * p_{\text{HNO}_3}$$



Non:

$K_{\text{H}} \equiv$ Henryren konstantea ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$)

$p_{\text{HNO}_3} \equiv$ presio partziala (atm)

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} \equiv$ kontzentrazioa (disolbagarritasuna) (mol L^{-1})

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

*Henryk gas-likido disoluzioaren oreka baino ez du aipatzen, hots, gasaren **disolbagarritasun fisikoa**, eta ez ingurune urtsuan gerta daitezkeen ondorengo **disoziazio-prozesuak**.*

H₂O₂ oso **disolbagarria** da uretan ($1 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$) eta gas-faseko kontzentrazioa ppbv-ren tartean egon arren, uretan orekan duen kontzentrazioa disolbatutako gasak oxidatzeko nahikoa da.

O₃ ere uretan **disolbagarria** da (0.011 M atm^{-1}). Biek SO₂-ren oxidazioan parte hartzen dute (aurrerago ikusko dugu).

2. Taula. Henryren legearen koefizienteak 298K-ko uretan disolbatutako gas batzuentzat.

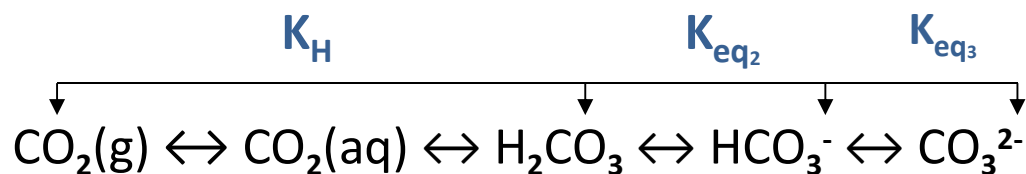
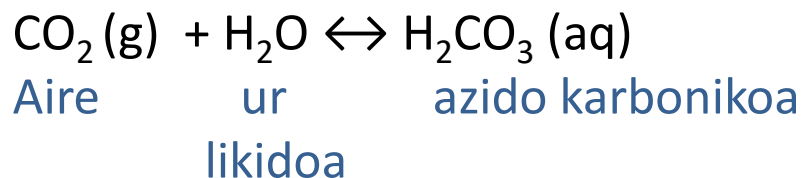
Especie	H (M atm ⁻¹)	Especie	H (M atm ⁻¹)
O ₂	$1.3 \cdot 10^{-3}$	HONO	$4.9 \cdot 10^1$
NO	$1.9 \cdot 10^{-3}$	HO ₂	$1.2 \cdot 10^3$
NO ₂	$1.0 \cdot 10^{-2}$	NH ₃	$6.2 \cdot 10^1$
N ₂ O	$2.5 \cdot 10^{-2}$	HCl	$7.3 \cdot 10^2$
O ₃	$1.1 \cdot 10^{-2}$	HCHO	$6.3 \cdot 10^3$
CO ₂	$3.32 \cdot 10^{-2}$	H ₂ O ₂	$1.0 \cdot 10^5$
SO ₂	1.23	HNO ₃	$2.1 \cdot 10^5$
OH	$2.5 \cdot 10^1$	NO ₃	$2.1 \cdot 10^5$

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Ondorengo disoziazio-prozesuak gertatzen direnean, ur-tanten barruan, gasaren **benetako disolbagarritasuna oso desberdina** izan daiteke, disoluzio-oreka eskuinera desplazatzeko joera baitago, eta disoluzioan dagoen **espeziearen guztizko kopurua** Henryren legeak **aurreikusitakoa baino handiagoa** baita.

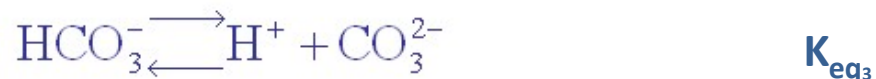
Euri-ur naturalaren pH-a ez da ur puruaren pH-a, atmosferan CO₂ dagoelako:



5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Euri-ur naturalaren pH-a

CO₂ hidratatua (azido karbonikoa) ur-disoluzioan portatzen da azido gisa, eta horrek beste oreka batzuk sortzen ditu.



Uretako disoluzioan dagoen CO₂ hiru espezieren nahasketa da: CO₂ hidratatua (azido karbonikoa), HCO₃⁻ bikarbonato ioia eta CO₃²⁻ karbonato ioia.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Euri-ur naturalaren pH-a

Lehenengo erreakzioaren oreka:



$$K_{\text{eq}} = K_{\text{HCO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2}}$$

Non:

K_{HCO_2} = Henryren konstantea ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$)

$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$ = kontzentrazioa (disolbagarritasuna) (mol L^{-1})

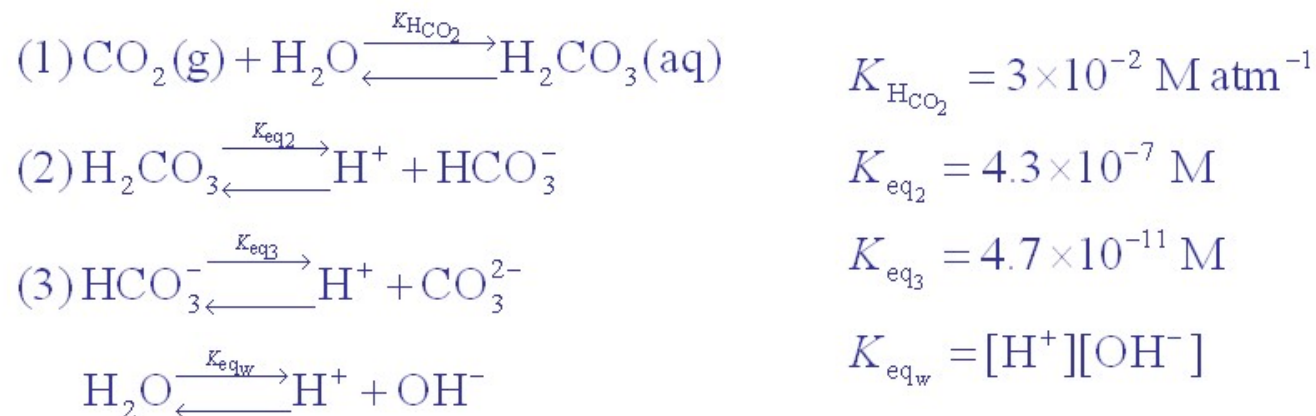
p_{CO_2} = presio partziala (atm)

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

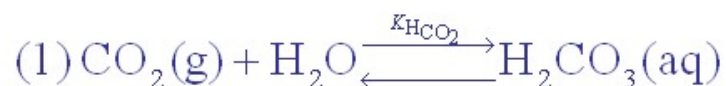
Euri-ur naturalaren pH-a

CO₂/H₂O sistemaren oreka-erreakzioak:



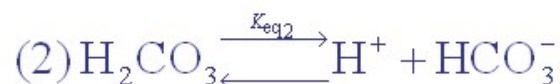
5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan



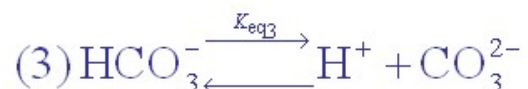
$$(1) K_{\text{HCO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}$$



$$(2) K_{\text{eq}2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{eq}2} K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$



$$(3) K_{\text{eq}3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{K_{\text{eq}2} K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{eq}3} K_{\text{eq}2} K_{\text{HCO}_2} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$



$$K_{\text{eq}w} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Euri-ur naturalaren pH-a

Ebatzi beharreko ekuazioak oreka-konstanteetan oinarritzen dira, baina kargen neutraltasunean oinarritutako beste erlazio bat sartu behar da. Horretarako, pentsatu behar da euri-urak ez zuela karga elektrikorik, eta ez dela kargarik gehitu CO_2 xurgatzeagatik.

Horregatik, neutraltasun horri eusteko, hidrogeno ioien (H^+) karga positibo osoak berdindu egin behar du ioi bikarbonatoaren (HCO_3^-), karbonato ioiaren (CO_3^{2-}) eta hidroxilo ioien (OH^-) karga negatiboa:

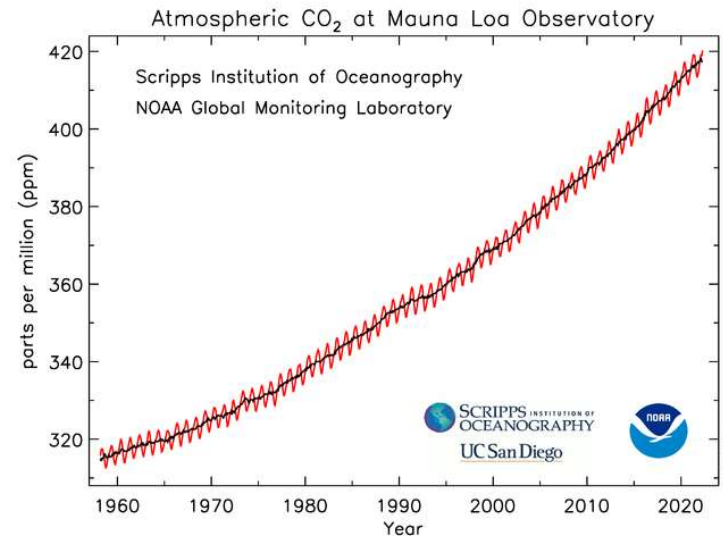


loi karbonato bakoitzak (CO_3^{2-}) bi karga negatibo dituenez, horren karga mol bakoitzeko bikoitza da \rightarrow bere koefizientea 2 da.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Euri-ur naturalaren pH-a



[CO₂]= 415 ppm
 p_{CO2} kalkulatzeko
 eta pH-a
 kalkulatzeko dugu

1. Irudia. Hileko batez besteko karbono dioxidoa, Hawaiiko Mauna Loa behatokian neurtuta. Iturria: [NOAA-n domeinu publikoan argitaratutako irudia \[1\]](#).

$$[H^+] = \frac{K_{eqw}}{[H^+]} + \frac{K_{eq2} K_{HCO_2} P_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2K_{eq3} K_{eq2} K_{HCO_2} P_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

$$pH = -\log_{10}[H^+] = 5.6$$

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

Garrantzizko prozesu heterogeneo batzuk erreaktiboak gas-fasetik likido-fasera **transferitzea** dakarte, eta, ondoren, **erreakzio kimiko** bat likido-fasearen barruan.

4. gaian ikusi dugun arren **SO₂**-aren zati bat gas-fasean dauden erreakzio homogeneoetan troposferan oxidatzen dela (**•OH** erradikalaren bidez), **erreakzio nagusia SO₂-ak S (VI) duen oxidazioa da, ur-faseko erreakzio heterogeneoetan.**

Ur-faseko oxidazio-abiadura azkarra da, SO₂ eta haren oxidatzaileak hodeietan, lainoan eta abarretan dauden ur-tanto txiki esekietan disolbatzen direnean.

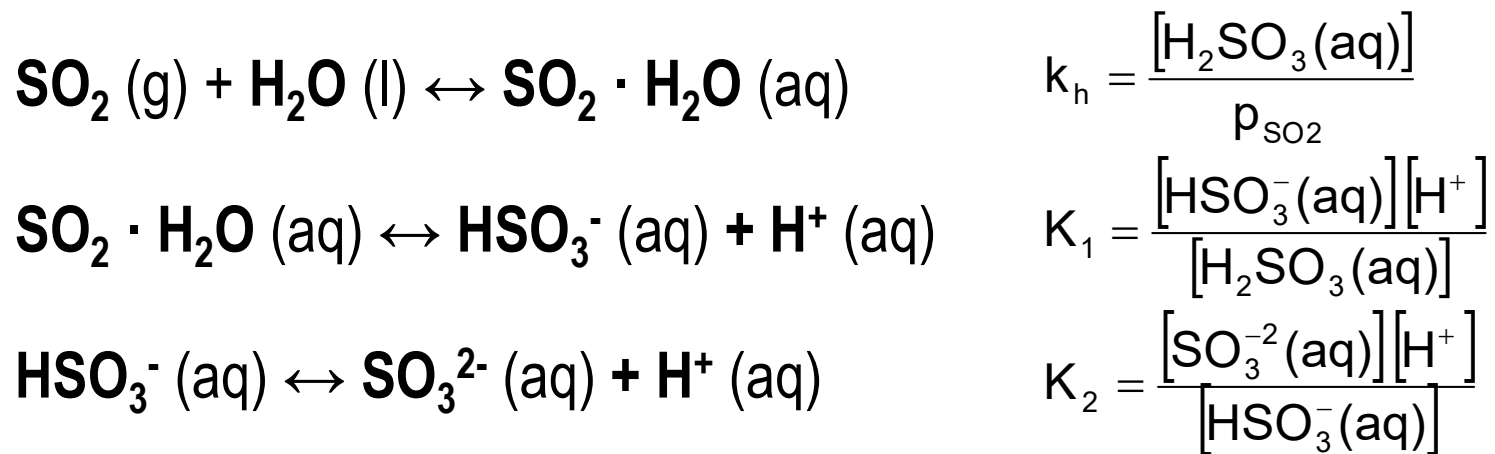
Lehenengo, SO₂ ur esekiaren tantetan disolbatzen da.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂ uretan disolbatzen denean, honek erreakzionatu egiten du ion bisulfito eta ion sulfito osatzeko, orekako hiru erreakzioak honakoak dira:



25 °C-an K₁ eta K₂ 1,3 10⁻² y 6,2 10⁻⁸ dira, hurrenez-hurren, eta k_h = 1,3.

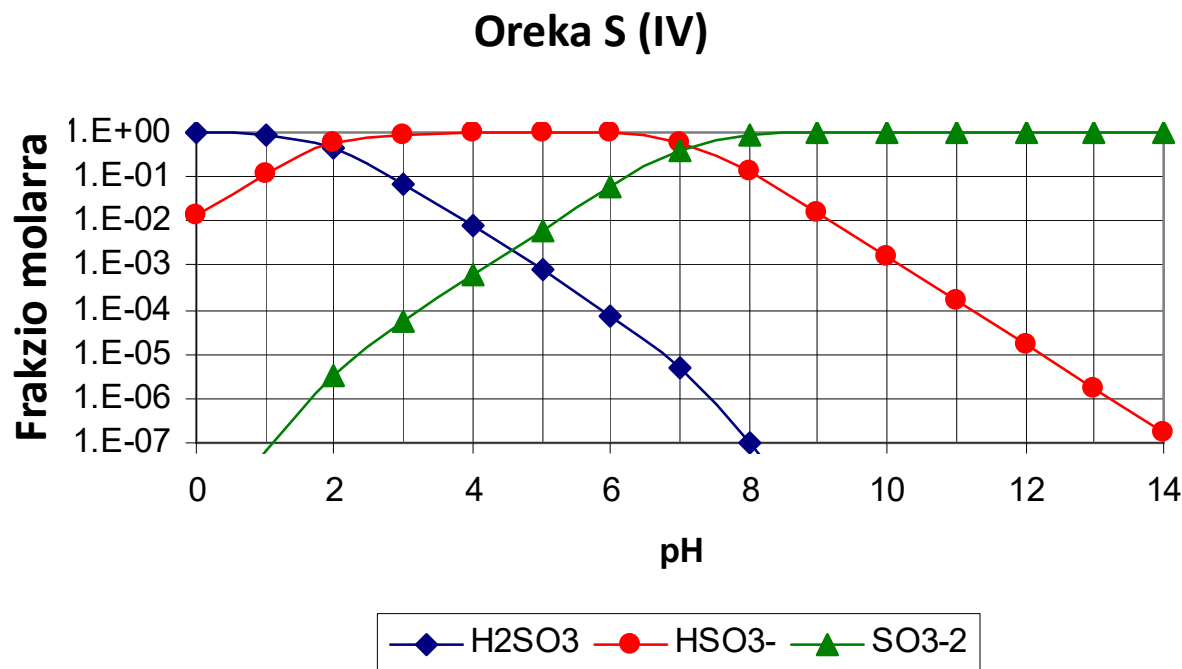
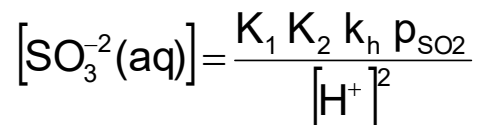
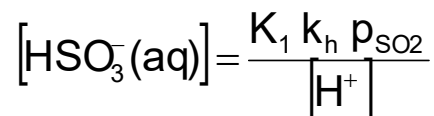
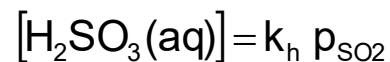
5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren disoluzioa ur-tanta esekietan

CO₂-rako oreka planteatu den moduan, SO₂-tik eratorritako orekan dauden hiru espezieen kontzentrazioak kalkula daitezke ur-disoluzioan:

Disolbagarritasun osoa handiagoa da pH altuetan!



2. irudia. Disoluzio urtsuan SO₂-tik eratorritako orekan dauden hiru espezieen frakzio molarra pH ezberdinetan.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

Troposferan aerosol hidrofilo, laino, hodei eta euri-uran (beraz, **fase berri batean**), **SO₂-ren oxidazioa** gertatzen da.

Tanta atmosferikoetako agente oxidatzaile garrantzitsuena **ez da O₂**, baizik eta **O₃** eta hidrogeno peroxidoa, **H₂O₂**, kontzentrazio oso baxuetan dauden arren. O₃ eta H₂O₂ kontzentrazioak askoz handiagoak dira smog fotokimikoetatik datozen aire-masetan aire garbian baino.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

Printzipioz, H₂O₂ da **atmosfera**ko oxidatzaile **rik azkarrena** pH **tarte zabal baten ganean**. Uretan oso disolbagarria den konposatua da, eta ia ez da disoziatzen (elektrolito oso ahula).

H₂O₂ **oso disolbagarria da uretan (1 10⁵ M atm⁻¹)**, eta gas-fasean duen kontzentrazioa ppb-en tartean egon arren, uretan orekan duen kontzentrazioa oso handia da:

1 ppb H₂O₂ gas-fasean, presio totala: 1 atm

P_{H₂O₂}=10⁻⁹ atm → **1 10⁻⁴ M likido-fasean** 298 K.

Ozonoarena baino altuago (1,1·10⁻² M atm⁻¹):

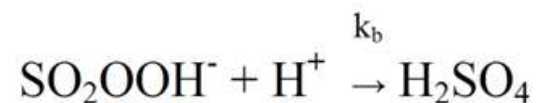
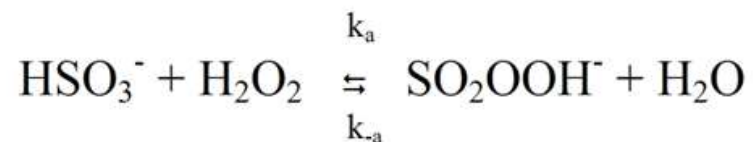
80 ppb O₃ gas-fasean → **8,8 10⁻¹⁰ M likido-fasean**

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

H₂O₂-ak berehala oxidatzen du S (IV) disoluzioan, SO₂H₂O, HSO₃⁻ y SO₃²⁻ espezieetako edozeini erasoz, baina erreakziorik azkarrena eta nagusiena **bisulfitoarekiko erreakzioa** da. Bere mekanismoa guztiz argituta ez badago ere, urrats hauen bidez deskriba daiteke:



$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_a k_b [\text{HSO}_3^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{-a} + k_b [\text{H}^+]}$$

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO_2 -ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

Oro har, H_2O_2 -k eraginda S(IV)-ren oxidazio-abiadura likido-fasean:

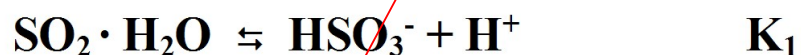
$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{k[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K[\text{H}^+]}$$

$$k = 7,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{a } 298 \text{ K}$$

$$K = 13 \text{ M}^{-1}$$

Adierazpen hori eta SO_2 -aren disolbagarritasuna pH-arekin handitzen dela kontuan hartuta, orekak gogoratu:



pH > 1 denean, $1 + K[\text{H}^+] \sim 1$ ordezkatu daiteke

$$[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] = K_1 \text{H} \cdot P_{\text{SO}_2(\text{g})}$$

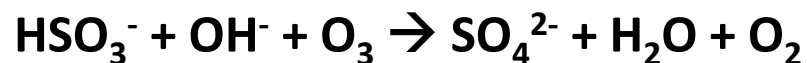
5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

Beraz, ondorio bat atera daiteke: **gas-faseko SO₂ kontzentrazio jakin baterako, H₂O₂ bidez pH-ren araberako ez diren oxidazio-abiadurak lor daitezke ur-fasean.**

Garrantziari dagokionez, hurrengo oxidatzailea O₃ da. Nahiz eta O₃-ak oso poliki erreakzionatzen duen gas-fasean dagoen SO₂-arekin, erreakzioa nahiko azkarra da likido-fasean, baina **bere zinetika pH-aren oso mendekoa** da. Ur-faseko S(IV) oxidazio-abiadura nabarmen jaisten da pH-a gutxitzen den heinean, eta pH > 5,5 H₂O₂-arekin lehiatzen da. Proposatutako mekanismoetako batek espezie ionikoen parte hartzea kontuan hartzen du:



Honako erreakzio-abiadurarekin:

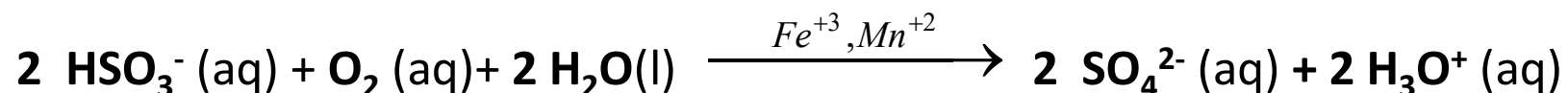
$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = (k + k' [\text{OH}^-])[\text{HSO}_3^-][\text{O}_3]$$

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

Oxigeno disolbatuak SO₂-a fase urtsuan oxidatzeak ez dirudi garrantzi handia duenik sulfato atmosferikoaren eraketan, prozesua **azidotasunaren** oso mendekoa delako eta oinarrizko baldintzetan soilik izango litzatekeelako eraginkorra, normalean ez baitira gertatzen kutsatutako aire-masetan.

Baldintza jakin batzuetan, adibidez industria-gandorretan, metal-kontzentrazio handiak egon daitezkeenean, oxidazio-abiadura nabarmen handitzen da Fe⁺³ eta Mn⁺² espezieen presentzian:

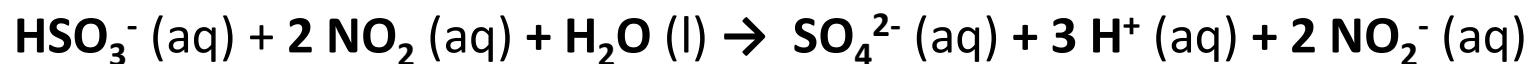


5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Gasen disoluzioa ur-tanta esekietan

SO₂-ren oxidazioa fase urtsuan: S(IV)-tik S(VI)-ra

Azkenik, **NO₂**-ak uretan disolbatutako SO₂-arekin erreakzionatu dezake S(VI) osatzeko. NO₂-a nahiko disolbaezina den arren, badirudi erreakzio globalaren abiadura nahikoa azkarra dela **pH altuetan**, bere ekarpena hautemangarria izan dadin:



Oro har, **pH altuen kasuan**, SO₂ oxidatzeko mekanismo guztiak dira eraginkorrak. **pH baxuetan**, hidrogeno-peroxidoarekin erreakzioa azkar gertatzen da soilik.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak

Material partikulatua -ingelesetik particulate matter PM- (= aerosolak)

Gasez gain, atmosferan aerosolak daude.

Aerosol atmosferikoa material partikulatuaren sinonimo gisa erabiltzen da askotan, eta **100 μ m baino gutxiagoko aireko partikula solido eta/edo likido esekiak dira (ur purua ez direnak).**

Normalean, kedarra eta hautsa solidoei dagozkie; lanbroa eta lainoa, berriz, likidoei (**aire-masa jakin batean esekitako partikulen bilduma**).

Partikula eseki txikienek 3nm inguruko tamaina dute (molekula baten tamaina 0,1-1 nm artekoa da) eta partikula esekien goiko muga 100 μ m ingurukoa da (5 magnitude-ordena hartzen dituzte: 0,003-100 μ m).

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak

Aerosolen mailak, osaera eta iturriak aztertzea garrantzitsua da, hainbat arrazoirengatik:

Eragin nagusia negatiboa da giza osasunean, arnas eta biriketako gaixotasunak izateko arriskua areagotuz.

Banaketa dosimetricoa: arnas sisteman sartzeko ahalmenaren arabera, aerosolak honela sailkatzen dira:

- **Inhalatu daitezkeenak**, arnasbidean sartzen diren partikulak, goiko bideak barne.
- **Torazikoak**, bronkioetara eta biriketara iristen diren partikulak.
- **Arnasgarriak**, biriketako gas-trukearen eskualdera iristen diren partikulak.
- **Ondorio kaltegarriak ditu ekosistemetan**, deposizioagatik, azidotzeagatik eta eutrofizazioagatik.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak

- **Eraikuntzako eta estaldurako materialen aldaketa.** Bai botatako material partikulatuagatik, bai lotutako gas azidoengatik eta horien interakzioagatik.
- **Inpaktua ikuspenean.** Espektriko ikusgaiaren erradiazioa xurgatzeak edo sakabanatzeak eragina izan dezake ikuspenean:
 - Afrikako aire-masen intrusioak.
 - Jarduera antropogeniko nabarmena duten hiri- eta industria-eremuak.
- Berotze globalaren gaineko eragina bi eratakoa izango litzateke:
 - **Efektu zuzena:**
 - Sulfato ugariak aerosolek erradiazioa modu eraginkorrean barreiatzen dute: lurrazala hoztuz.
 - Aerosol karbonazeoek eta karbono elementalak erradiazio ikusgiaia xurgatzen dute: atmosfera berotuz.
 - **Zeharkako efektua:**
 - Aerosolek hodeiak sortzeko eta aldatzeko duten gaitasuna: hodeien albedo aldatzen du, haien sakabanatze- eta xurgatze-ahalmena aldatzen du.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak

Oro har, atmosferako PM **mailak** ekarpen-, ezabaketa- edo suntsipen-prozesuen arteko balantzeari erantzuten dio une bakoitzean. ([CEAM](#), 2014)

Ekarpen-prozesuen artean,:

- 1) Iturri natural zein antropogenikoetatik egiten diren isurtze primarioak.
- 2) Bigarren mailako PM-ren "in situ" eraketa.
- 3) Garraioaren ondorioz inguruko lurzatietatik kutsatzaileak mugitzea.

Ezabaketa- edo **suntsitze**-prozesuei dagokienez, hauek dira garrantzitsuenak:

- 1) Atmosferan dauden konposatuen arteko erreakzio fisikokimikoak.
- 2) Deposizio-prozesuak.
- 3) Kutsatzaileen **garraioa** aire-partzelatik kanpo.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak

Aerosol atmosferikoa honela sailka daiteke:

- **Sorrera-mekanismoaren** edo jatorriaren arabera: lehen mailakoa edo bigarren mailakoa
- Iturriaren arabera: **naturala edo antropogenikoa.**
- Tamainaren arabera: **nanopartikulak, partikula ultrafinoak, metaketa partikulak eta partikula lodiak.**
- Konposizio kimikoaren arabera: **SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , C, metalak, lurrazaleko materialak, polena, esporak.**

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak

PM-ren deskribapen oso batek kontabilizatu egin beharko luke :

- Partikularen tamaina
- Konposizio kimikoa
- Morfologia

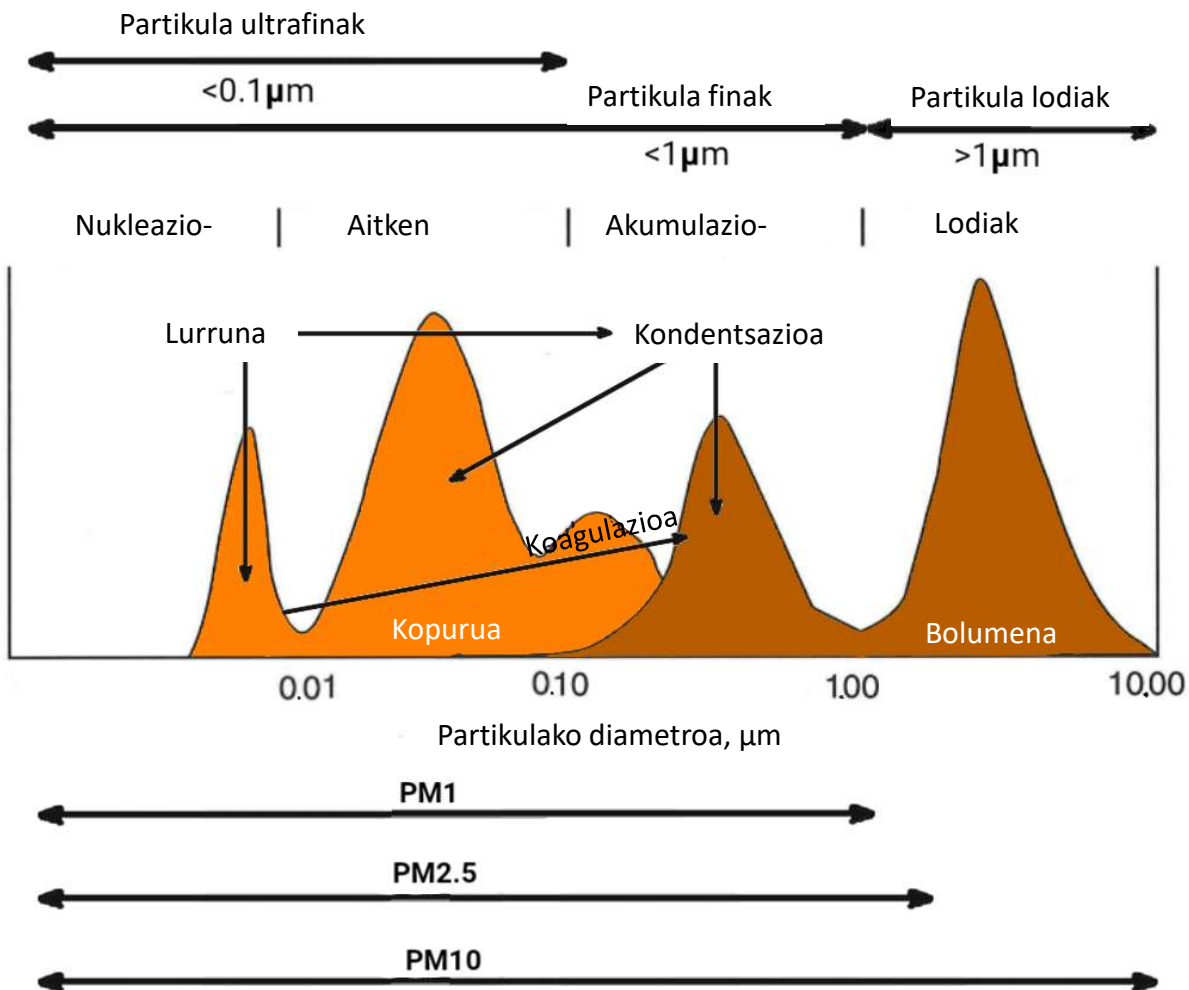
Tamaina parametro garrantzitsuenetakoa da partikula atmosferikoen propietateetan:

- Partikularen deposizio atmosferikoaren abiadura eta t_R (f) tamaina
- Arnas sisteman sartzeko gaitasuna (f)
- Argiaren dispersioa (f) partikularen tamaina. Ikuspen atmosferikoan duen eragina eta erradiazio/klima-oreka.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Sorrera-mekanismoak

Banaketa modala:
 behatutako tamainako banaketetan eta sorrera-mekanismoetan oinarritua.



3. Irudia. Partikula atmosferikoen tamainaren banaketa generikoa, eraketa-prozesuen xehetasunarekin. Iturria: elaborazio propioa BRASSEUR, G.P., PRINN, R.G., PSZENNY, A.A.P. Atmospheric Chemistry in a Changing World. New York: Springer, 2003-tik moldatua.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Sorrera-mekanismoak

Nukleazio-moda: Atmosferan sortzen diren **nanopartikulak** (3 eta 50 nm artekoak) beren **gas-aitzindarietatik** abiatuta, nagusiki: H_2SO_4 , NH_3 eta KOL-ak.

Batez besteko iraupena **minutu-ordukoa** da, azkar koagulatzen dutelako eta, horrela, haien tamaina handitzen delako.

Aitken moda (10-100 nm artean): Nukleazio-modako partikulak **koagulatuz** edo gas beroak **kondentsatuz** osa daitezke. Errekuntza-prozesu osatugabeetan ere gerta daitezke (goi-tenperaturako errekuntza). Hiriguneetan **diesel ibilgailuen “soot”-a** da bereizgarria.

Ondorioak: hodeiak sortzea. Kondentsazio-nukleoak (CCN: Cloud Condensation Nuclei)

Batez besteko bizitza **minutu-ordukoa** da, azkar koagulatzen dutelako eta, horrela, haien tamaina handitzen delako.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Sorrera-mekanismoak

Akumulazio moda (0,1-1 μm artean) Partikula txikiak **koagulatuz**, partikuletan gasak **kondentsatuz**, hodeietan gertatzen diren **likido-faseko erreakzioak** eginez, **hodeietan dauden tantak lurrunduz** eta gasekin erreakzionatuz sor daitezke. Errekuntza-prozesuetan eta tenperatura altuan isur daitezke.

Batez besteko iraupena **egun-astekoa** da, oso txikiak dira sedimentatu ahal izateko eta oso handiak koagulatu ahal izateko, beraz metatu egiten dira. Distantzia luzeko garraioa (beste kutsatzaile batzuen bektoreak dira).

Moda lodia: 1 μm -tik gora. Moda honetan dago masa gehiena, baina partikula gutxiago daude.

Prozesu mekanikoen bidez eratu ohi dira. Konposizioa jatorriaren araberakoa da.

Azkar sedimentatzen dute, eta, beraz, **minutu-ordu** inguruko iraupena dute.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Sorrera-mekanismoak

Garrantzitsua da atmosferaren kutsadura-mailen neurketa onak lortzea, horiek baitira estatuak kutsadura murrizteko neurriak hartzera bultzatzen dituen oinarria.

Neurketak airearen kalitatea kontrolatzeko sareetan egiten dira, tamaina bereizteko mekanismoak erabiltzen dituzten **laginketa-tresna espezifiko**en bidez.

Zatiki puntuaren banaketa:

Biltzeko sistemen arabera, honela sailkatzen dira: **PM₁₀** y **PM_{2,5}**



4. Irudia. EAEko airearen kalitatea kontrolatzeko sarearen estazioa, Valderejoko parke naturalean (Araba). Iturria: irudi propioa.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

- Gas-aitzindarien presentziatik abiatuta prozesu fisikokimikoen ondorioz atmosferan sortzen diren partikulak izango dira **bigarren mailako partikulak**.
- Partikula fin edo ultrafinoen barruan daude gehienbat. Partikulen gas-aitzindari nagusiak: **SO₂, NO_x, KOL** eta **NH₃**.
- Lurrin azidoak partikula bihurtzen dira gehienbat (**sulfatoak eta nitratoak**), eta amonio ioiekin batera, **aerosolen** osagai nagusiak dira. Era berean, KOLen oxidazio fotokimikotik eratorritako partikula sekundario organikoak sortzen dira (**Secondary Organic Aerosol – SOA –**).
- Gas-partikula eraldatzeko prozesuak eta, bigarren mailako aerosolen tamainako **konposizioa eta banaketa**, hainbat **mekanismo zinetikok eta oreka kimikokok** erregulatzen dituzte.

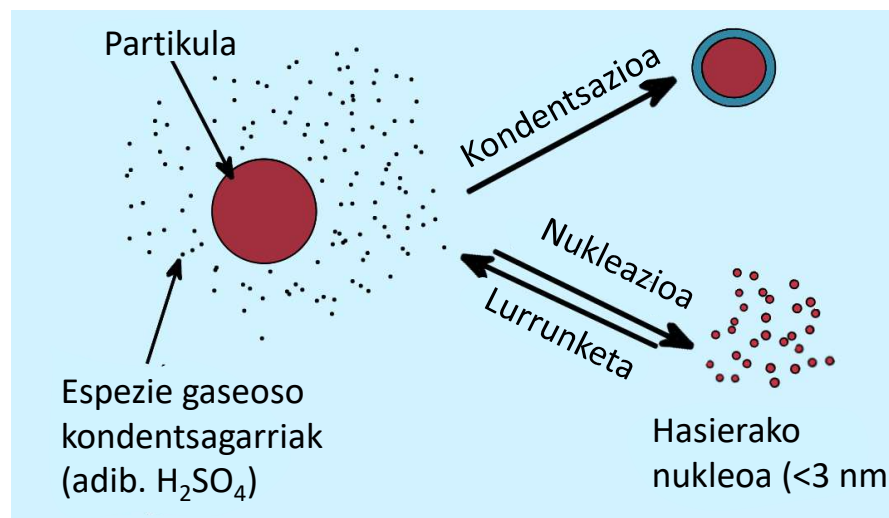
5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

H_2SO_4 (g) gas-partikula konbertsioa

Badakigu gas-faseko oxidazio-erreakzio homogeneoen bidez **sufre-konposatuak** (g) H_2SO_4 (g) **oxidatzen** direla.

H_2SO_4 (g) **nukleazio** bidez partikula bihur daiteke, eta prozesu horren bidez **gas-molekulak gehitzen dira kluster molekular bat osatzeko**. Klusterrak tamaina kritikoa lortzen badu (hasierako nukleoa < 3 nm), kluster hori egonkor bihurtzen da.



5. Irudia. H_2SO_4 (g) gas-partikula konbertsioa. Iturria: elaborazio propioa.

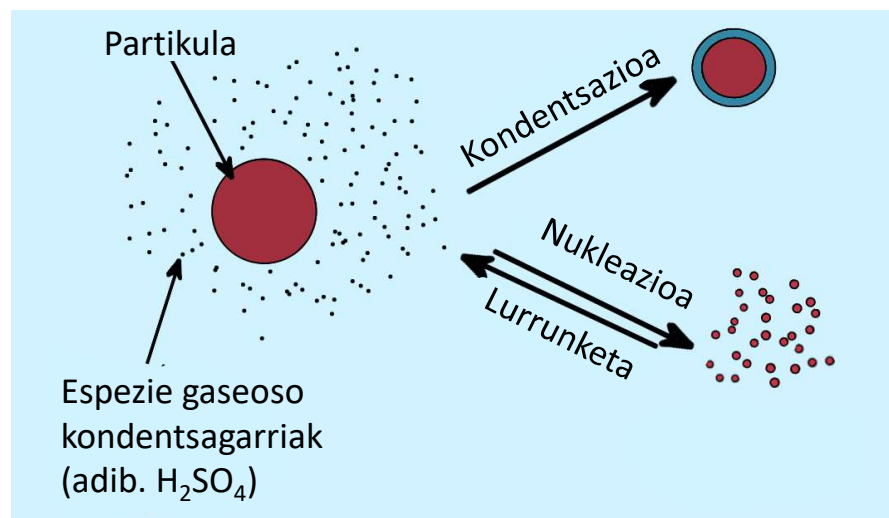
Nukleazio **homogeneoa** atmosferako partikula berrien iturria da, **nanopartikulak**.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

Conversión gas-partícula del H_2SO_4 (g)

Lurrunkortasun txikiko sulfurikoko lurrunen **kondentsazioak** lehendik dauden partikulen **nukleazioarekin lehia** egiten du.

H_2SO_4 (g) lurrun-presio oso baxua du (lurruntzeko joera txikia), eta gas-fasean dauden erreakzio homogeneoen bidez sortzen denean, sulfurikoaren lurrunak **lehendik dauden partikulen** gainean **kondentsatu** daitezke.



6. Irudia. H_2SO_4 (g) gas-partikula konbertsioa.
Iturria: elaborazio propioa.

Kasu honetan partikula handiagoak sortzen dira, **aitken** nukleoak eta/edo akumulazio moduaren nukleoak.

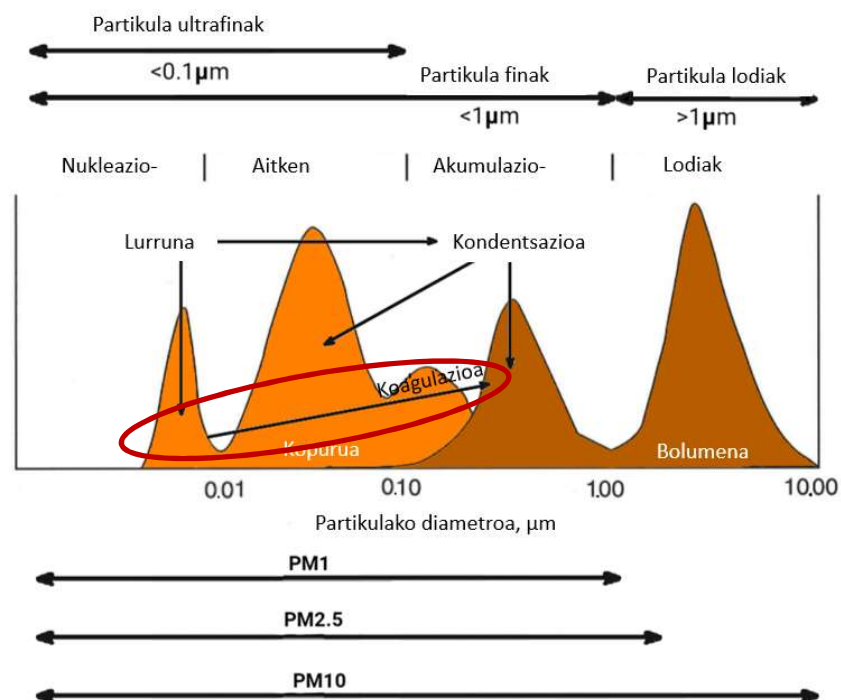
5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

Koagulazioa kontaktu bidez bi partikula elkartzea da. Prozesu horren bidez, **partikulek**, aurretik zeuden partikulekin talka egiten dute eta elkartzen dira, partikula-konglomeratuak osatuz.

Kontaktua egon behar du, baina ez da nahikoa koagulazioa gertatzeko

Prozesu hori partikulek nukleazio moduan duten mugikortasun handiari esker gertatzen da **Koagulazio**-prozesuan partikulak cm^{-3} jaisten da.



7. Irudia. Partikula atmosferikoen tamainaren banaketa generikoa, eraketa-prozesuen xehetasunarekin. Iturria: elaborazio propioa BRASSEUR, G.P., PRINN, R.G., PSZENNY, A.A.P. Atmospheric Chemistry in a Changing World. New York: Springer, 2003-tik moldatua.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

Partikula finak normalean azidoak dira, neutralizatu gabeko azidoak daudelako, **baina nitrikoaren eta sulfurikoaren aerosolak amonio atmosferikoaren kontzentrazioak oso baxuak direnean edo existitzen ez direnean baino ez dira posible.**

Horregatik, HNO_3 eta H_2SO_4 **azidoek azido-base erreakzioetan amoniakoarekin (*troposferako base ugariena*) parte hartzen dute, eta amonio sulfato eta amonio nitrato-gatz disolbagarrietan bihurtzen dira.**

NH_3 -ren presentzian, H_2SO_4 -a **hainbat amonio sulfato-formatan neutralizatzen da**, eta horren konposizio kimikoa NH_3 gaseosoaren mende dago. Amonio-sulfatoaren forma neutralizatuak **partikula solido edo likido** gisa existitu daitezke.

H_2SO_4 (partikula gisa) atmosferako NH_3 ez dagoenean bakarrik egon daiteke: azidotasuna igortzen duten iturri handietatik gertu eta troposferaren goiko aldean.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

Bestalde, HNO_3 (g) nitrogeno atmosferikoko konposatuen gas-fasean dagoen oxidazio homogeneoaren azken produktua da. **HNO_3 (g)** gas-fasean egon daiteke kontzentrazio esanguratsuetan; H_2SO_4 (g), berriz, lurrunkortasun gutxikoa denez, aerosol moduan baino ez dago.

HNO_3 (g)-ren deposizio atmosferikoa azkarra da ([MITECO, 2012](#)), uretan **oso disolbagarria da** (ikusi Henry-ren legearen konstanteak). Aerosol likido urtsuetan duen difusioak **gas-fasearen HNO_3 (g) frakzio handi bat ezaba dezake.**

Nahiz eta sulfato- eta nitrato-gatzak hasieran azidoetatik abiatuta sortzen diren, partikula urtsuetan, uraren lurruntzeak **partikula solidoak sortzea** eragin dezake: nitrato-aerosolak eta sulfatoa.

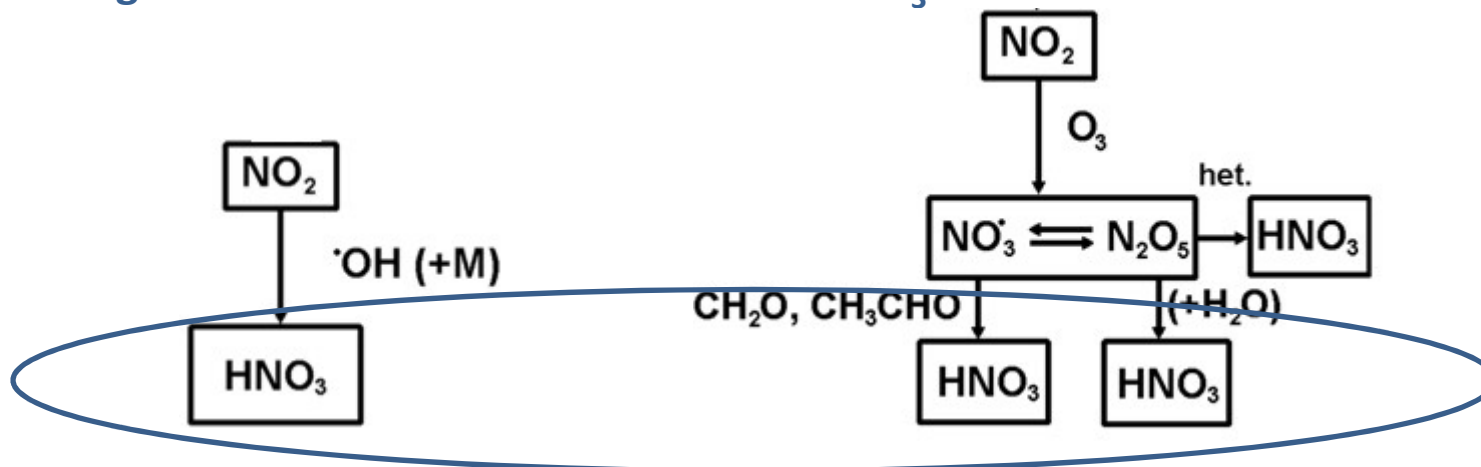
5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

HNO_3 (g) gas-partikularen konbertsioa

Egunean: $\cdot\text{OH}$

Gauean: $\text{NO}_3\cdot$



Troposferako baserik ugariena $\text{NH}_3(\text{g})$ da, eta $\text{HNO}_3(\text{g})$ -a (g) orekan dago $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}, \text{aq})$ -arekin.

$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}, \text{aq})$ -k lurrun-presio nabarmena du eta lurrundu egin daiteke $\text{NH}_3(\text{g})$ eta $\text{HNO}_3(\text{g})$ birsortzeko. Konbertsio-erreakzioa **itzulgarria** da.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

Sulfatoek partikula txikietan metatzeko joera dute

Konposizioaren eta partikularen tamainaren arteko erlazioak

- partikula **finetan** daude:

- ioiak: SO_4^{2-} , NH_4^+ y H^+
- oinarrizko C eta bigarren mailako C, eta trantsizio-metal batzuk.

- Partikula **finetan edo lodietan K eta NO_3^-** daude, baina iturri edo mekanismo ezberdinetatik eratorriak dira:

- partikula finetan, K zura erretzetik dator; lurzoruaren partikula lodietan,
- NO_3^- partikula finetan NH_3 eta HNO_3 gasen erreakziotik dator nagusiki, NH_4NO_3 eratuz; lodietan, berriz, HNO_3 gasaren erreakziotik dator nagusiki, lehendik dauden partikula lodiekin.

Nitratoak partikula txikienetatik lurrundu daitezke, eta handienen gainean metatu.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Aerosolak: Jatorria eta ezaugarriak. Eraldaketa-prozesuak

Partikula **finen** batez besteko eduki organikoa partikula **lodi**ena baino handiagoa da. Smog fotokimikoen kasuetan, karbono organikoa duten partikula fin esekiak sortzen dira KOL-ak eta NO_x-ak konbinatzen direnean.

Azkenik, aerosolak **garraiatzeko** eta **ezabatzeko (deposizio-)** prozesuak bere propietate fisikokimikoen arabera dira. Oro har:

- **Nitratoak** gas-fasean ere neurri handi batean daudenez, eta **partikula handiak** direnez, errazago ezabatzen dira lurraren, landaretzaren eta ur-masen gainean.
- **Sulfatoak** distantzia **luzeagoetara** garraiatzen dira.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA. Deposizio-atmosferikoa

Deposizio (ezabatze) lehorra edo hezea terminoa **garraio-mekanismoari** dagokio, eta ez lurrazaleraren izaerari. Azalera bera lehorra edo hezea izan daiteke.

Deposizio lehorra. Gasak eta partikulak lurrazalera transferitzea, **prezipitaziorik sortzen ez den** aldietan. Prozesu hori garrantzitsua da batez ere **isurketa-fokuen inguruetan**.

Deposizio hezea. **Urak parte hartzen** duen deposizio-mekanismoak barne hartzen ditu. Prozesu hori garrantzitsua izan daiteke **iturrietatik milaka kilometrora** dauden eremuetan ere.

Bi mekanismoen garrantzi erlatiboa kuantifikatzea zaila da.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Atmosferako gasen eta aerosolen deposizio- eta eliminazio-prozesuak

Deposizio lehorra

Deposizio lehorraren abiaduraren balioak gainazalaren ezaugarriekin lotzeko erresistentzia elektrikoekin analogiaren bidez parametrizatzen da. Normalean, **materia garraiatzearekiko erresistentzia** terminoa erabili ohi da, non erresistentzia totala (r_t) atmosferaren hainbat eskualderi lotutako hainbat faktoreren batura gisa adierazten den.

$$V_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} = \frac{1}{r_t}$$

Erresistentzia aerodinamikoa Gainazal erresistentzia Gainazal hartzailearen erresistentzia

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Atmosferako gasen eta aerosolen deposizio- eta eliminazio-prozesuak

Deposizio lehorra

- r_a = **erresistentzia aerodinamikoa**. Materialak erreferentzia-mailaren (z) eta gainazaletik hurbil dagoen azpigeruza laminarraren artean garraiatzeko erresistentzia da. Ez da **transferituko den espeziearen araberakoa**. Prozesu hori **difusio turbulentuak** kontrolatzen du, eta, beraz, **parametro meteorologikoen** mende dago.
- r_b = **gainazal erresistentzia**. Gainazal hartzailearen alboko azpigeruza laminarrean zehar materia garraiatzearen aurkako erresistentzia da. (10^{-1} - 10^{-2} cm-ko lodiera).
- r_c = **gainazal hartzailearen erresistentzia**. **Transferentzia-terminoa** ere esaten zaio, eta garraiatutako materialaren eta azalera hartzailearen arteko **interakzio kimikoarekin** lotuta dago.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Atmosferako gasen eta aerosolen deposizio- eta eliminazio-prozesuak

Deposizio hezea

Deposizio hezean (**scavenging**), hodeiak eratzen dituzten tantetako kutsatzaileak eta hodeian gertatzen den gasen oxidazioa hartzen da kontuan, eta bai euri-tantek lurrazalerantz erortzean sortarazten duten gasen eta partikulen eliminazioa ere.

Nola deitzen zaie prozesu fisikokimiko horiei?

- **Rainout**: Hodeiak osatzen dituzten tantetan kutsatzaileak sartzeko mekanismoak.
- **Washout**: Hodeien oinarritik lurrazalerainoko beheeranzko bidean, euri-tantetan gasak eta partikulak sartzea eragiten duten mekanismoak.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Atmosferako gasen eta aerosolen deposizio- eta eliminazio-prozesuak

Deposizio hezea: Washout

Prozesu horiek denbora-tarte txikian egin behar dira, hau da, **tantak erortzean ematen duen denbora.**

Partikulak garbitzeko prozesua: Browndar difusioa, inpaktu inertziala eta Intertzepzio mekanikoa euri-ur tantekin.

Partikula txikien bilketa da nagusi; aldiz, inertzia-inpaktuko eta intertzeptazioko prozesuak garrantzitsuak dira tamaina handiko partikulak hartzeko.

Gasak garbitzeko prozesua: Azalera likidoarekin kontaktuan jartzen dira, gas-likido interfasetik igarotzen dira, likido barruan sartzen dira da eta erreakzio kimikoa gertatzen da edo gas disolbatuaren egoeran mantentzen dira.

5. GAIA. ERREAKZIO HETEROGENEOAK ETA DEPOSIZIOA.

Atmosferako gasen eta aerosolen deposizio- eta eliminazio-prozesuak

Deposizio azidoa

Azido urtsuen, gatz azidoen eta gas azidoen deposizioari deritzo.

- SO_2 eta NO_2 azidoen aitzindarien deposizio lehorra garrantzitsua da leku askotan idorrak eta klima lehorrekoak direnean.
- HNO_3 oso disolbagarria da uretan, eta, beraz, oso azkar ezabatzen da atmosferatik, bai deposizio lehorreko prozesuetan, bai prozesu hezeetan. Prezipitazioan nitratoa egotea aerosolak edo gas azido nitrikoa hartzearen emaitza da.
- H_2SO_4 ez da oso hegazkorra, eta aerosolen bidez ezabatzen da batez ere.