



GF 3022 Contaminación Atmosférica

Dispersión atmosférica y modelación de procesos

Laura Gallardo

Profesora Asociada, Departamento de Geofísica

Investigadora Asociada del Centro de Modelamiento Matemático

Universidad de Chile

laura@dgf.uchile.cl



Contenidos de hoy

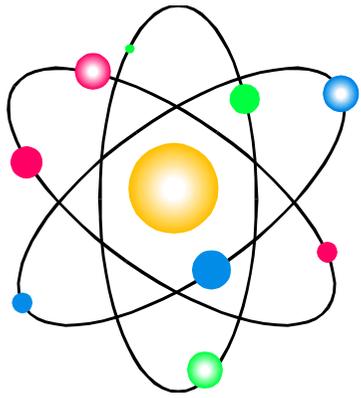


- **¿Cómo se representan los procesos de transformación?**

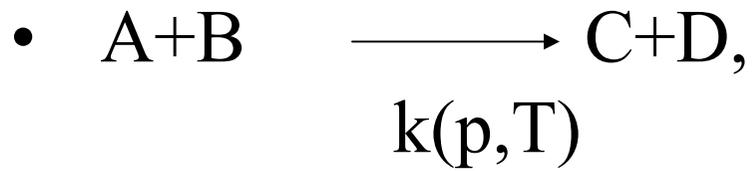
- **Tasas de reacción**
- **Reacciones fotoquímicas**
- **Transformando a ecuaciones diferenciales**
- **Transformando a código computacional**

Ozono troposférico

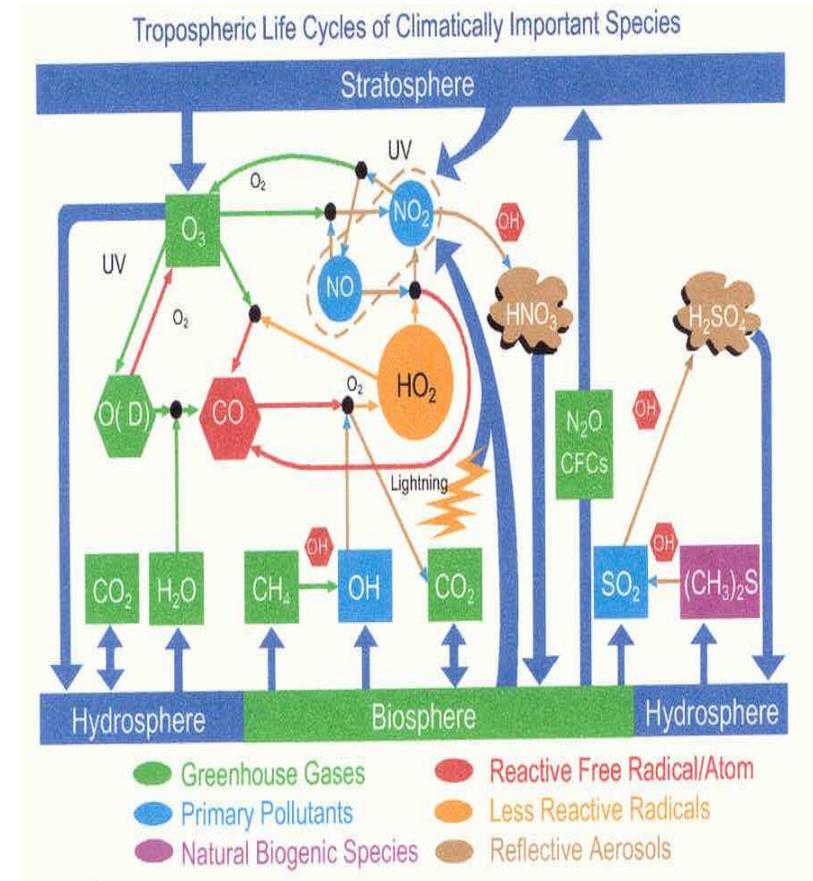
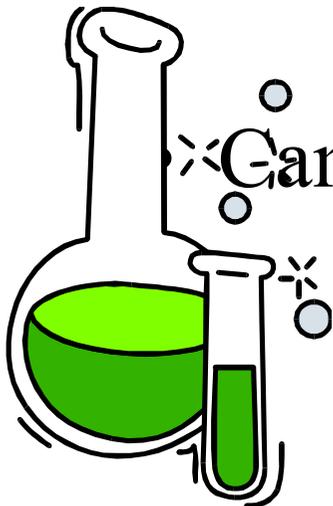
- **Ozono atmosférico (distribución y cambios)**
- **Formación y rol de NO_x**
- **Balance fotoestacionario**
- **COVs y formación de ozono**



Transformaciones

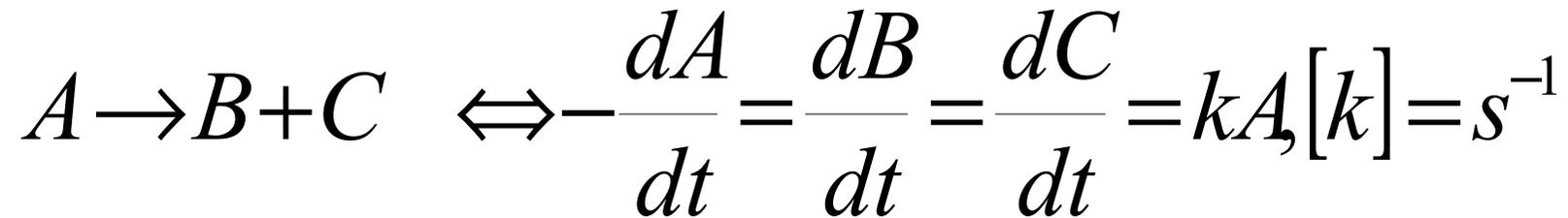


Gambios de fase



Tasas de Reacción

Descomposición unimolecular:



Bimolecular:

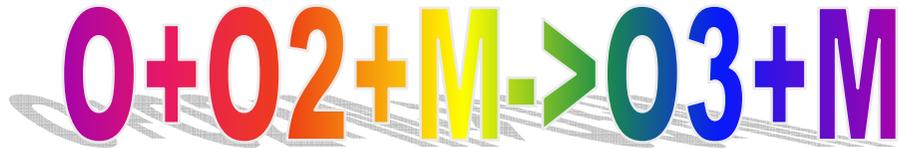
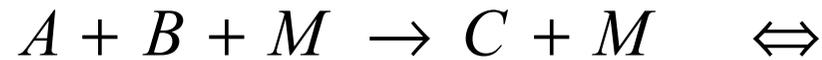


$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt} = k_{AB}, [k] = \frac{cm^3}{molécula * s}$$



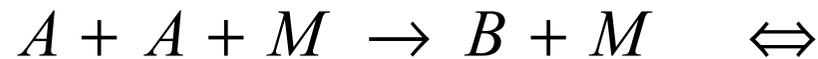
Tasas de Reacción

Trimolecular:



$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt} = k_{ABM}, [k] = \frac{cm^6}{molécula^2 * s}$$

Trimolecular:



$$-\frac{1}{2} \frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = kA^2M, [k] = \frac{cm^6}{molécula^2 * s}$$

NB. M significa una molécula que actúa como catalizador pero que no cambia en la reacción. Típicamente N₂, O₂

Tasas de Reacción

Las tasas de las reacciones **bimoleculares** son:

- típicamente independientes de la presión
- crecientes respecto de la temperatura

Normalmente:

$$k = A \exp \left(\frac{-Ea}{RgT} \right)$$

A: Relacionado con la frecuencia de colisiones

Ea: Energía de activación (<50 KJ/mol)

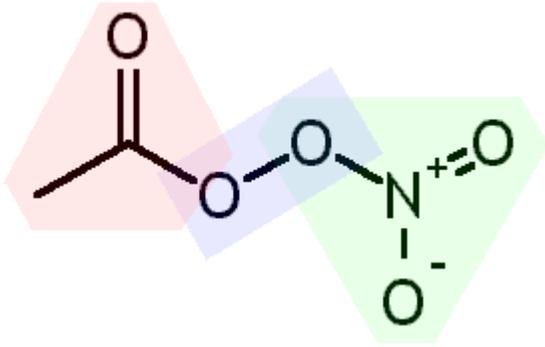
Rg: Constante de los gases

k es típicamente menor que 10^{-10} cm³/molec s



Svante Arrhenius

Tasas de Reacción



peroxyacetyl nitrate, PAN
CH3COONO2

La **descomposición térmica** es poco frecuente pues no son muchas las moléculas con enlaces de baja energía.

Este tipo de reacciones presenta típicamente tasas dependientes tanto de la temperatura como de la presión: **$k=k(p, T)$**

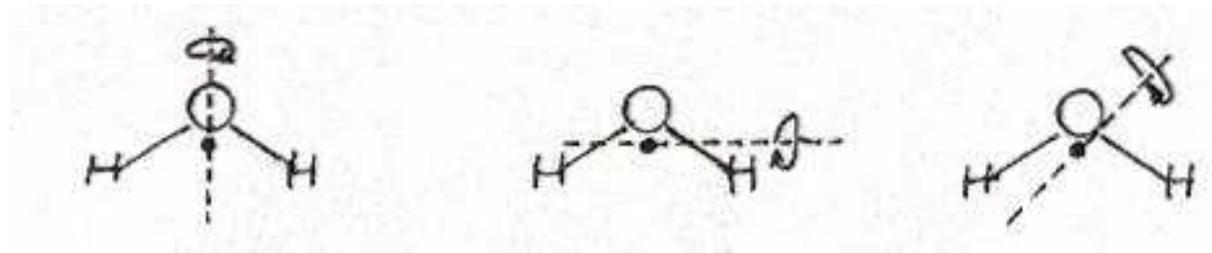
Dada la estratificación atmosférica, este tipo de moléculas resultan menos estables cerca de la superficie y más estables en las capas superiores.

Reacciones fotoquímicas



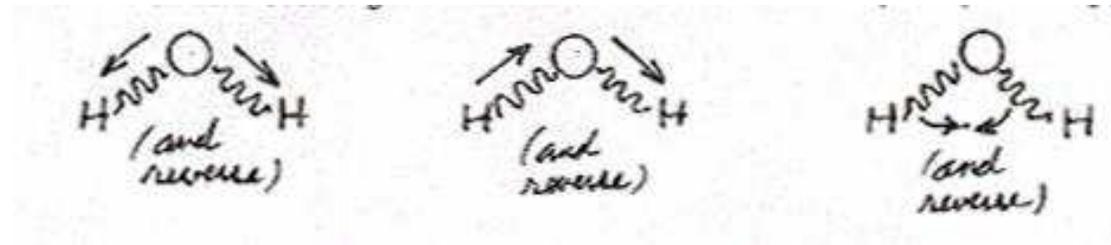
Para que una reacción fotoquímica ocurra, energía debe ser incorporada a la molécula (**absorción**), ergo, la energía de los fotones incidentes debe coincidir con las energías entre los niveles energéticos de la molécula.

- Traslacionales



- Rotacionales

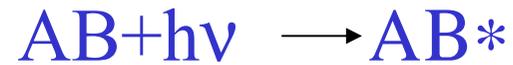
- Vibracionales



- Movimientos electrónicos

Típicamente, en la atmósfera se requiere de fotones capaces de excitar los niveles electrónicos (IR cercano, visible y UV)

Una vez que una molécula AB ha absorbido energía $h\nu$



puede devolverla como...



- Radiación/fluorescencia: $AB^* \longrightarrow AB+h\nu'$
- Disipación por colisiones (“Quenching”):
 $AB^*+M \longrightarrow AB+M$
- Disociación: $AB^* \longrightarrow A+B$
- Transferencia de energía: $AB^* +C \longrightarrow AB+C^*$
- Reacción química: $AB^*+C \longrightarrow A+BC$

La tasa de reacción fotoquímica



$$\frac{dB}{dt} = \int_{\Delta\lambda} \phi_B(\lambda) \left[-\frac{dI(\lambda)}{d\ell} \right]_A d\lambda$$

$$= A \int_{\Delta\lambda} \phi_B(\lambda) \underbrace{\sigma_A(\lambda) I(\lambda)}_{\text{Absorción energética de A}} d\lambda = J_B A$$

Eficiencia cuántica
de producción de B

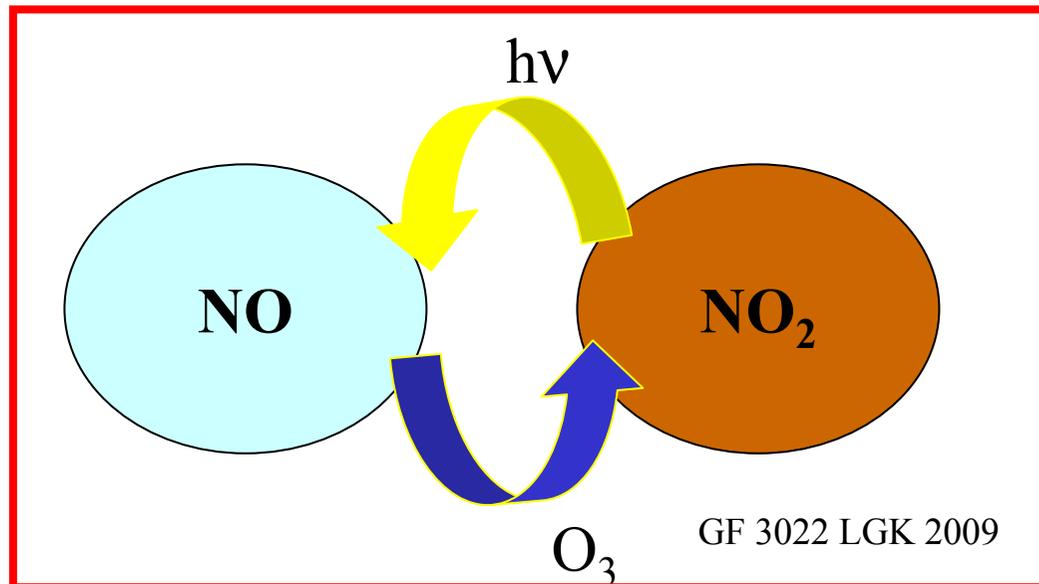
Absorción energética de A

Tranf. Reacciones en ecuaciones

En un lapso de ~ 100 s, se establece el equilibrio:

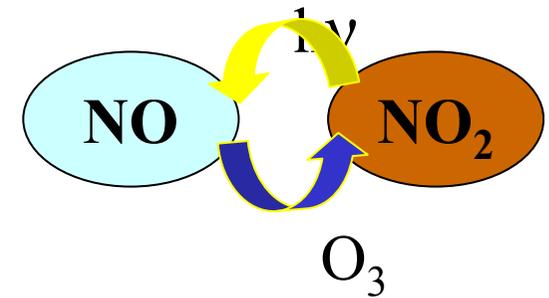
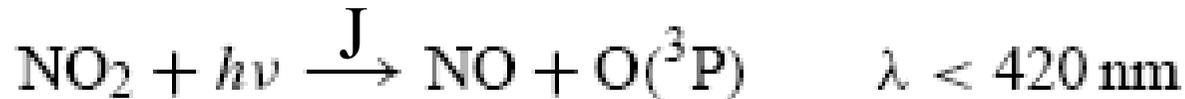


$$k_1 = 1.4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1310/T) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$





$$k_1 = 1.4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1310/T) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$



$$\Rightarrow \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\text{J}[\text{NO}_2] + k[\text{NO}][\text{O}_3] = -\frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} + \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2 + \text{NO}]}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = 0; \quad [\text{NO}_x] = [\text{NO}_2 + \text{NO}] = \text{constante}$$

NB. A menudo es conveniente definir *familias químicas* (NO_x)

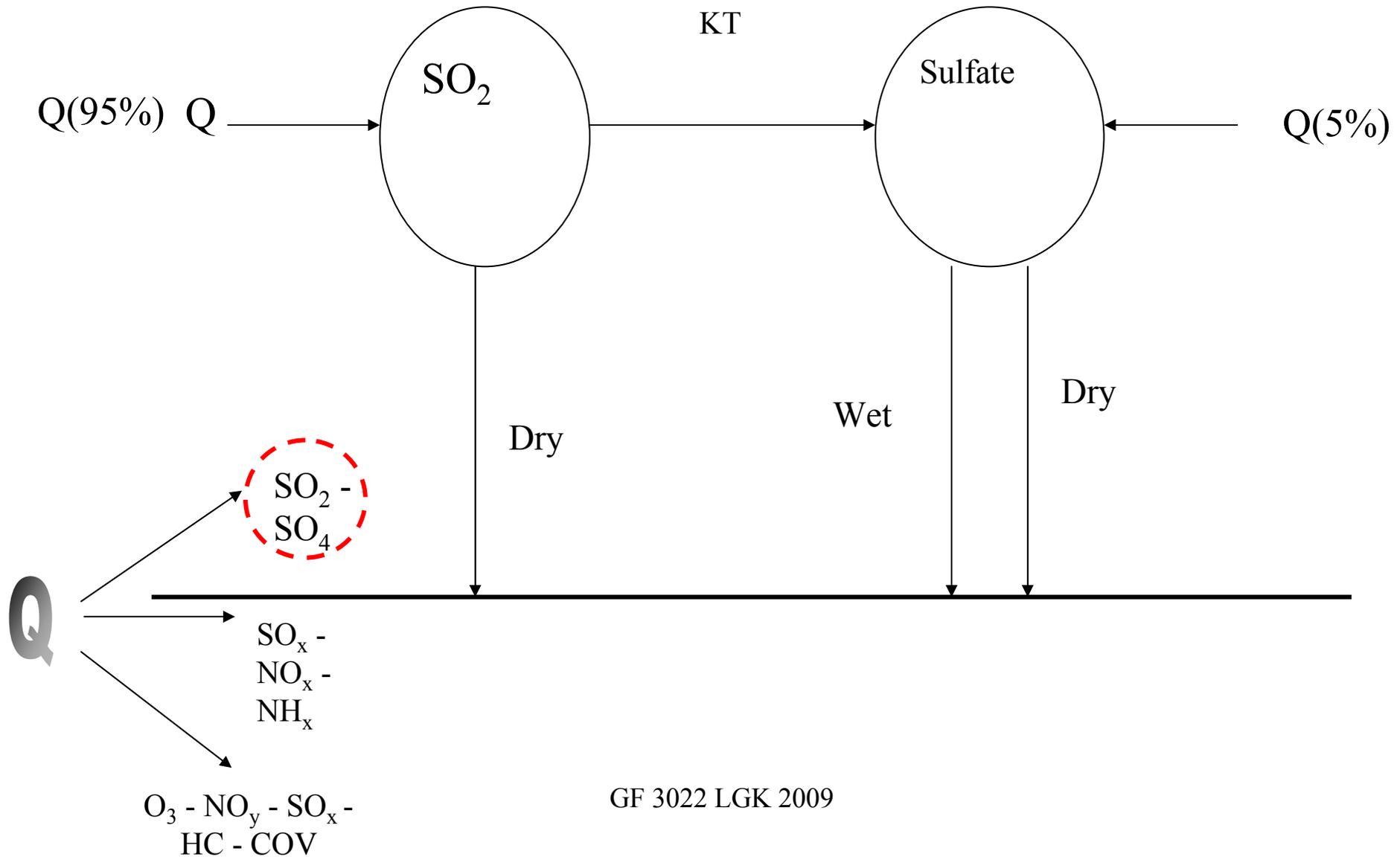
En términos de modelación:

$$\frac{dC_i}{dt} = P_i - L_i C_i \quad i = 1, \dots, N \quad (N \sim 100)$$

$$P_i = P_i(C_i) \quad \& \quad L_i = L_i(C_i)$$

En este sistema acoplado, a menudo NO lineal, hay múltiples escalas temporales lo que hace el sistema “stiff”...sensibilidad c/r métodos numéricos

Escribiendo códigos: Linear Sulfur Chemistry (CHEMISTRY_S_LIN.f)



En FORTRAN

...

```
DNR=30*(MM-1)+DD
```

```
ALFA=3.1416*(DNR-90.)/181.
```

```
KT=3.E-6+2.E-6*SIN(ALFA)
```

```
C DO 120 K=1,NLEV
```

```
DO 110 J=1,NY
```

```
DO 100 I=1,NX
```

```
    DTXYZ1=-KT*CONCMLP(I,J,K,C,SO2)*DT
```

```
    CONCMLP(I,J,K,C,XYZ1)=CONCMLP(I,J,K,C,XYZ1)+DTXZ1
```

```
    CONCMLP(I,J,K,C,XYZ2)=CONCMLP(I,J,K,C,XYZ2)-DTXYZ1
```

```
    LXYZ1=LXYZ1-DTXYZ1*DXY(I,J)*LS(I,J,K)*RHO(I,J,K)
```

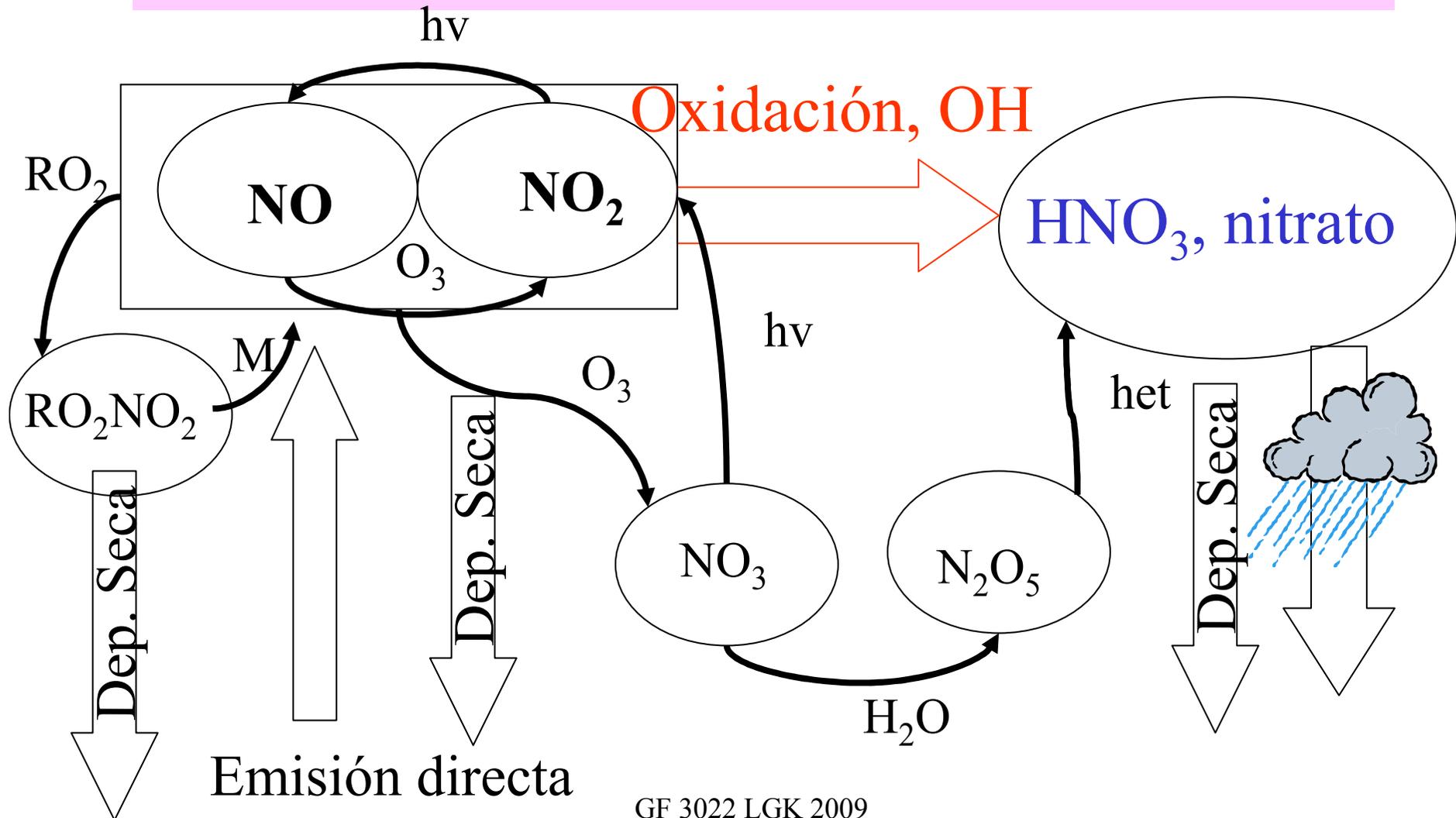
```
100 CONTINUE
```

```
110 CONTINUE
```

GF 3022 LGK 2009

....

Oxidos de nitrógeno



...Cuando el código es muy largo

Reacciones



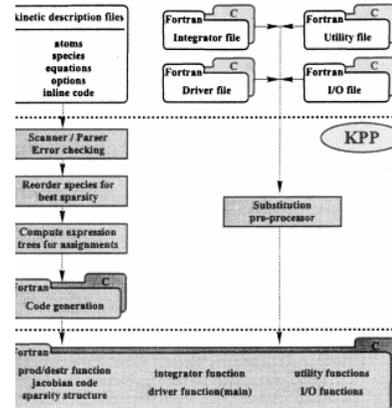
KPP



Código

The Equations Description File `small_strato.eqn`:

```
The Equations Description File small_strato.eqn:  
#EQUATIONS { Small Stratospheric Mechanism }  
{ 1.} O2 + hv = 2O : 2.643E-10*SUN*SUN*SUN;  
{ 2.} O + O2 = O3 : 8.018E-17;  
{ 3.} O3 + hv = O + O2 : 6.120E-04*SUN;  
{ 4.} O + O3 = 2O2 : 1.576E-15;  
{ 5.} O3 + hv = O1D + O2 : 1.070E-03*SUN*SUN;  
{ 6.} O1D + M = O + M : 7.110E-11;  
{ 7.} O1D + O3 = 2O2 : 1.200E-10;  
{ 8.} NO + O3 = NO2 + O2 : 6.062E-15;  
{ 9.} NO2 + O = NO + O2 : 1.069E-11;  
{10.} NO2 + hv = NO + O : 1.289E-02*SUN;
```



```
The Integrator Definition File rodas3.def:  
#SETVAR RAD_SPEC { all radicals considered variables }  
#FUNCTION AGGREGATE { normal function form }  
#JACOBIAN SPARSE { represent Jacobian sparsity ... }  
#SPARSEDATA LU_CROW { ... in compressed row format }  
#INTFILE rodas3 { integrator is in file rodas3.f }  
#INLINE F_DECL_INT  
INTEGER ISNOTAUTONOM  
COMMON /GDATA/ ISNOTAUTONOM  
REAL*8 STEPSTART  
COMMON /GDATA/ STEPSTART  
#ENDINLINE  
#INLINE F_INIT_INT  
STEPMIN=0.0001  
STEPMAX=60.  
ISNOTAUTONOM=1  
STEPSTART=STEPMIN  
#ENDINLINE
```

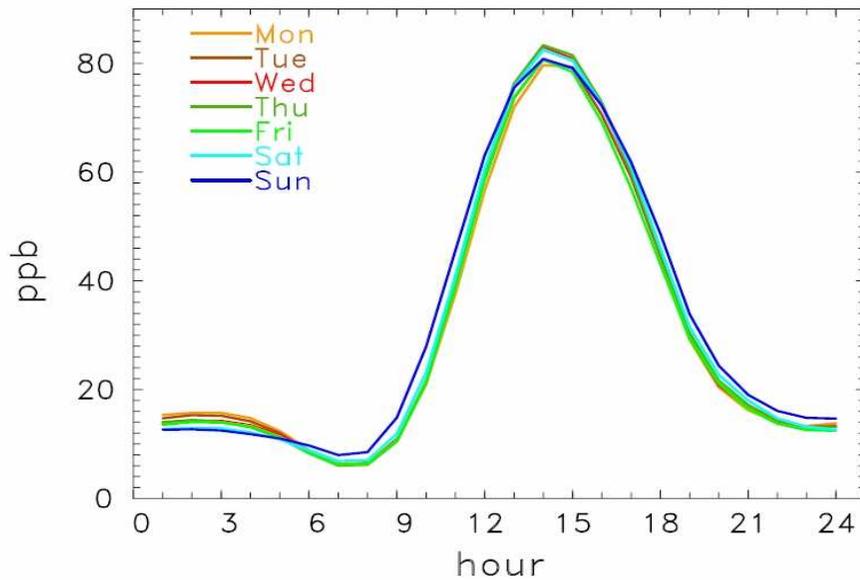
Damian et al: *"The Kinetic PreProcessor KPP -- A Software Environment for Solving Chemical Kinetics"*, Computers and Chemical Engineering, Vol. 26, No. 11, p. 1567-1579, 2002.
(<http://people.cs.vt.edu/~asandu/Software/Kpp/>)

Pausa (5 min)



Contaminación fotoquímica

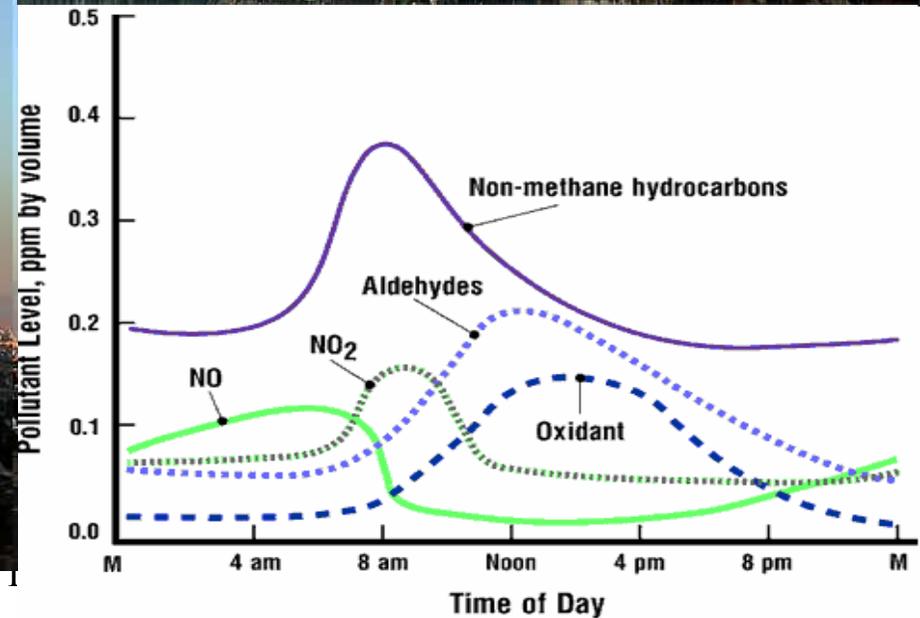
03 2001-2007



Ciudad de México



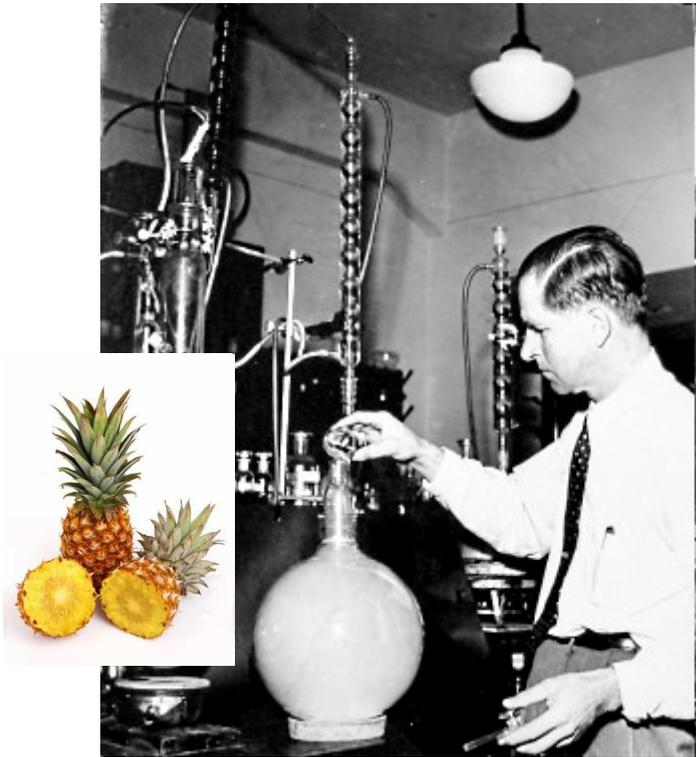
GF 3022 1



Un ε de historia...

SMOGTOWN

Breathe if you dare.



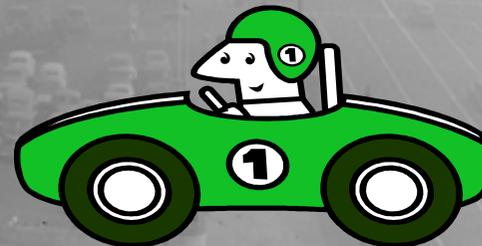
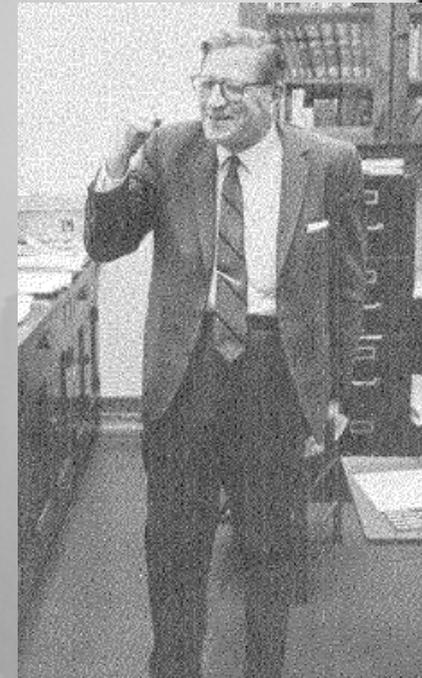
Arie Haagen-Smit,
Bio-chemist, CALTECH



<http://www.latimes.com/news/printedition/highway1/la-hy-125smog21jun21,0,1652409.story>
<http://www.lasmogtown.com/>

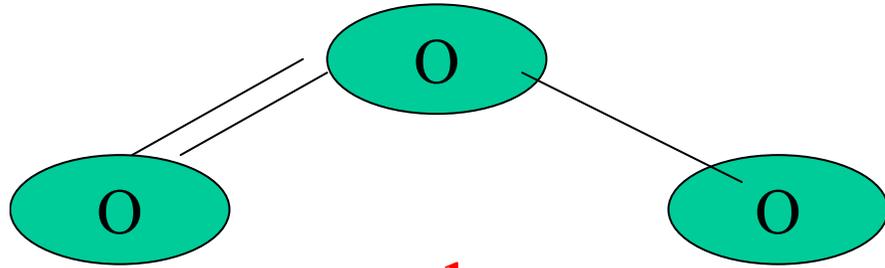
Observaciones de Arie Haagen-Smit

- Extracción de sabor de piñas...análisis químico...
- 1948...Análisis de aire (con el mismo equipo)...presencia de ácidos, aldehídos y peróxidos orgánicos...
- ¿¿ Oxidación de hidrocarburos en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno??
- Refinerías e industrias proveían los HC y los NOx de los automóviles
- => A los 50 y tanto: cambio de orientación en la investigaciones...de piñas a emisiones vehiculares

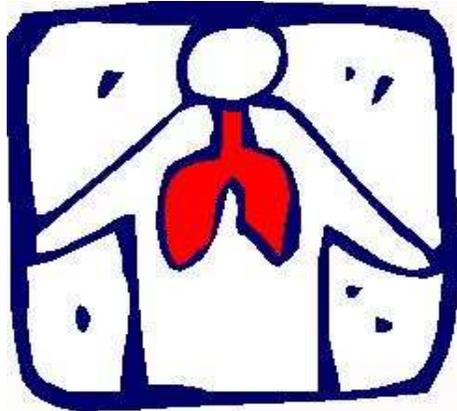


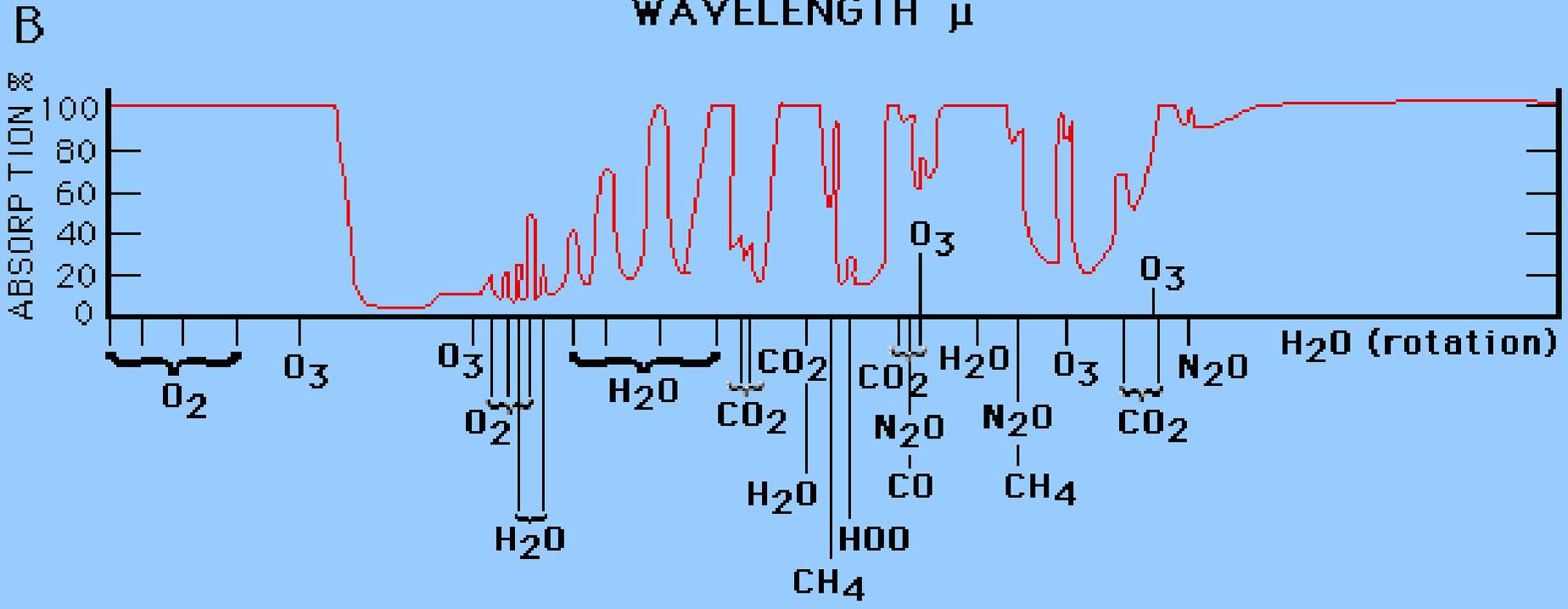
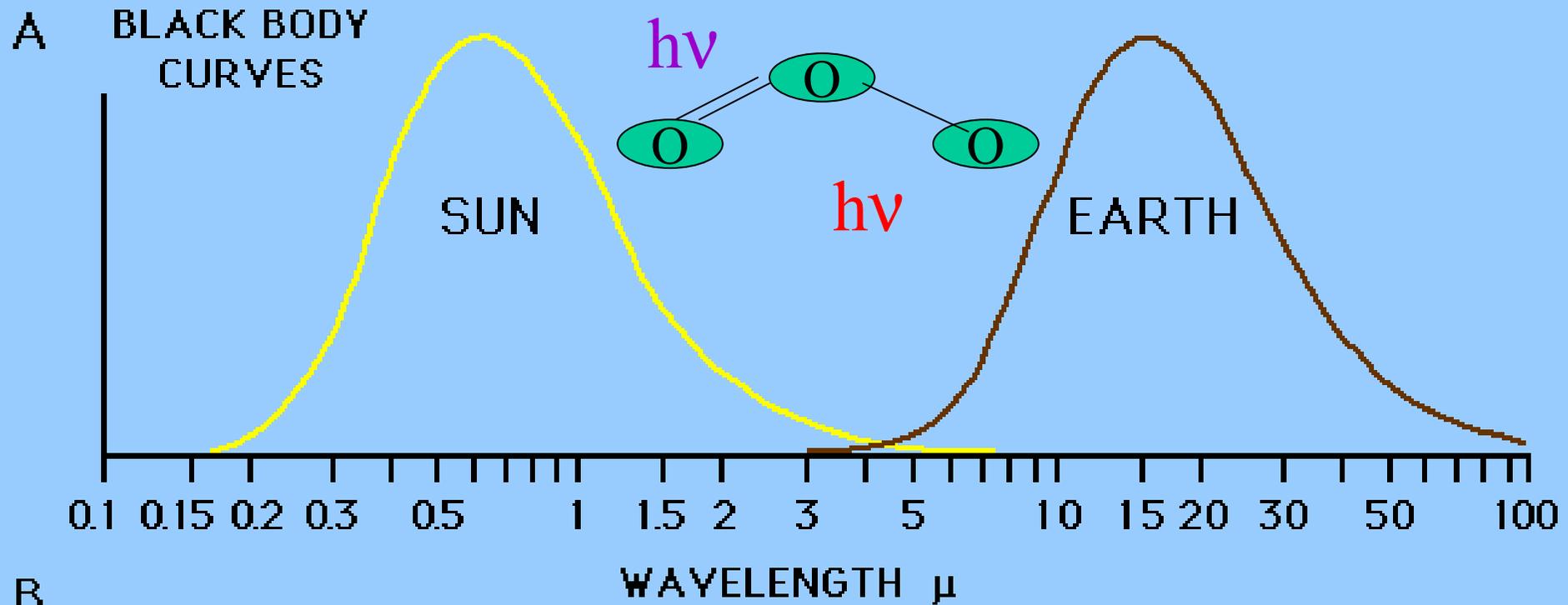
Ozono (οζειν=olor)

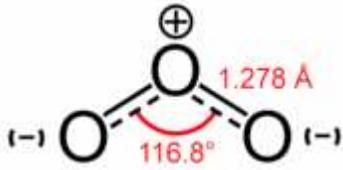
$h\nu$



$h\nu$

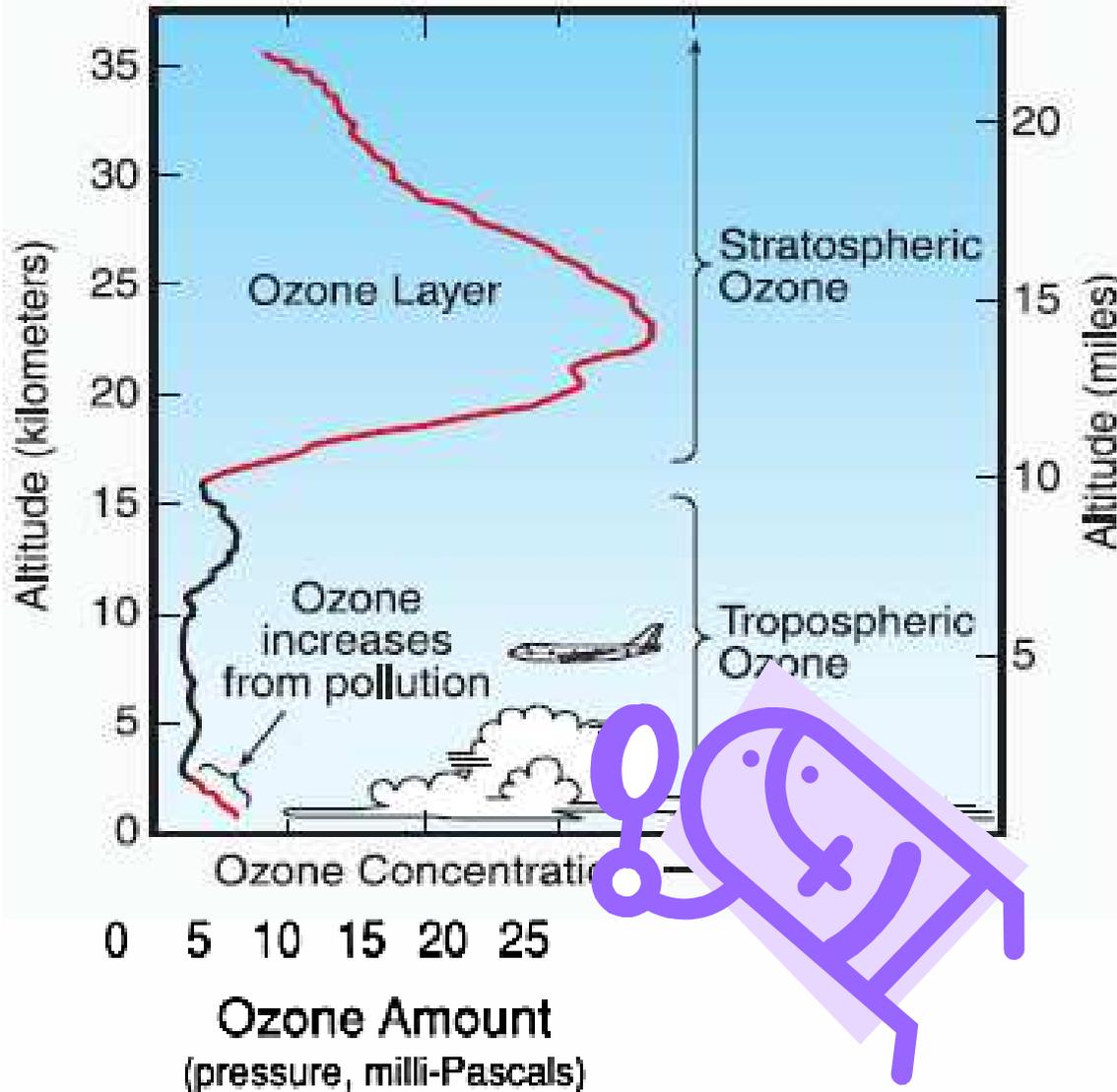






¿Dónde está el ozono?

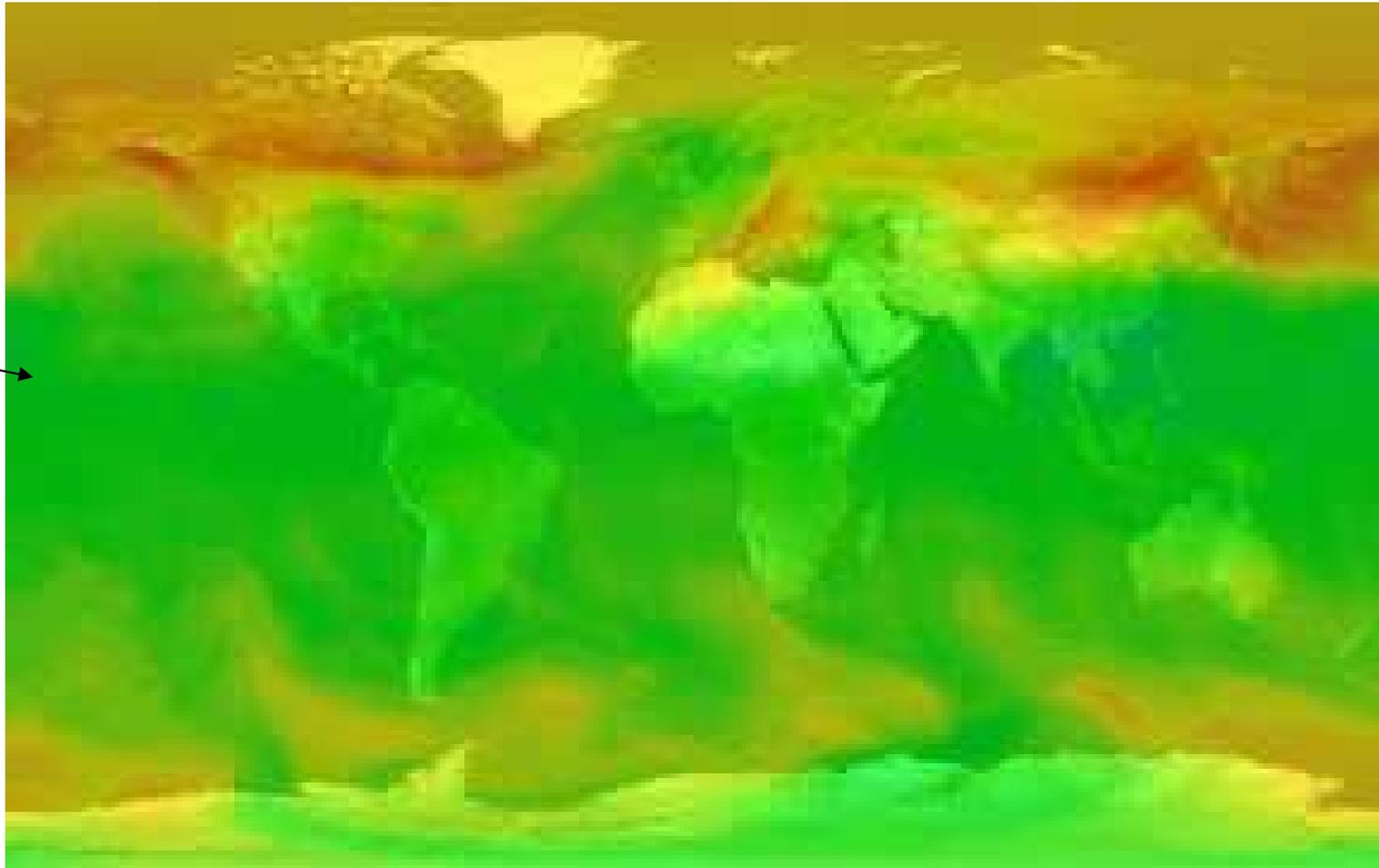
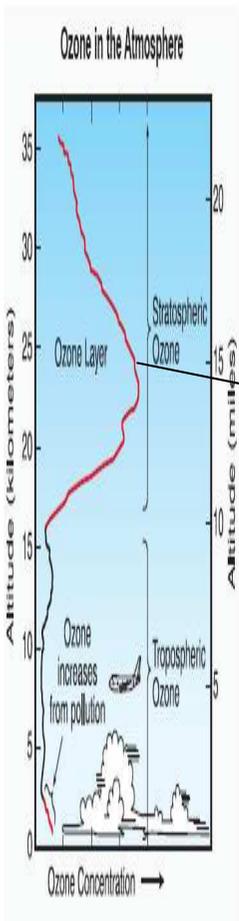
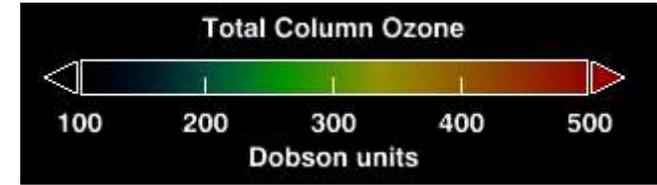
Ozone in the Atmosphere



1e	<ul style="list-style-type: none"> • Contains 90% of Atmospheric Ozone • Beneficial Role: Acts as Primary UV Radiation Shield • Current Issues: <ul style="list-style-type: none"> - Long-term Global Downward Trends - Springtime Antarctic Ozone Hole Each Year
1e	<ul style="list-style-type: none"> • Contains 10% of Atmospheric Ozone • Harmful Impact: Toxic Effects on Humans and Vegetation • Current Issues: <ul style="list-style-type: none"> - Episodes of High Surface Ozone in Urban and Rural Areas

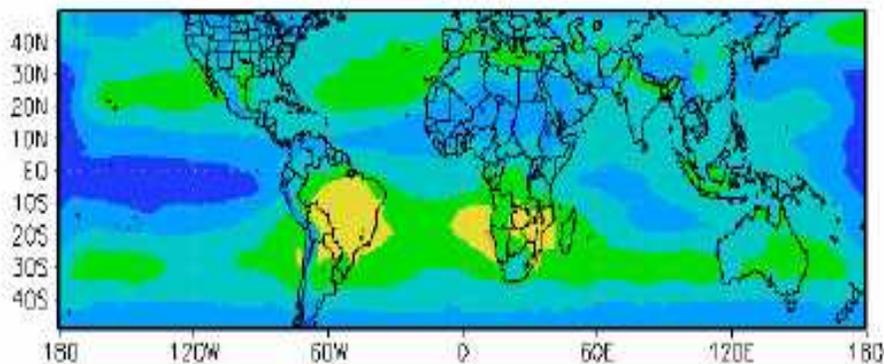
Ozono **Total**

<http://svs.gsfc.nasa.gov/goto?2904>

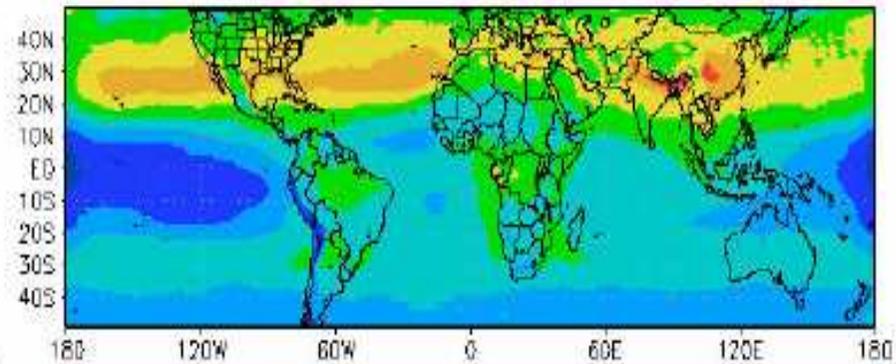


Seasonal Depictions of Climatological Tropospheric Ozone Residual (TOR) 1979-2000

SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) DJF 1979-2000

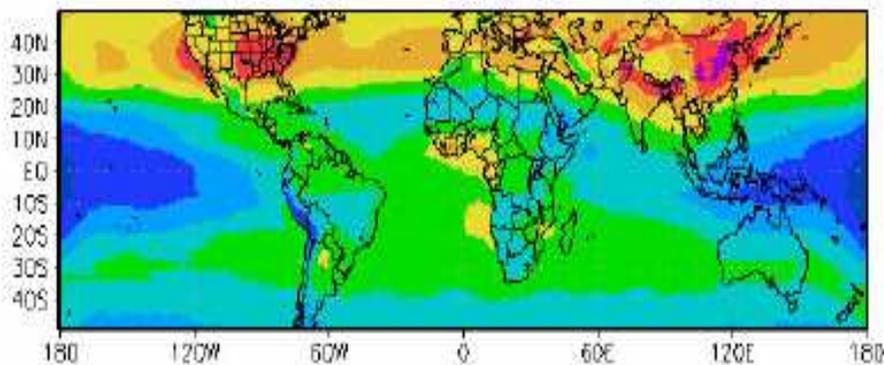


SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) MAM 1979-2000

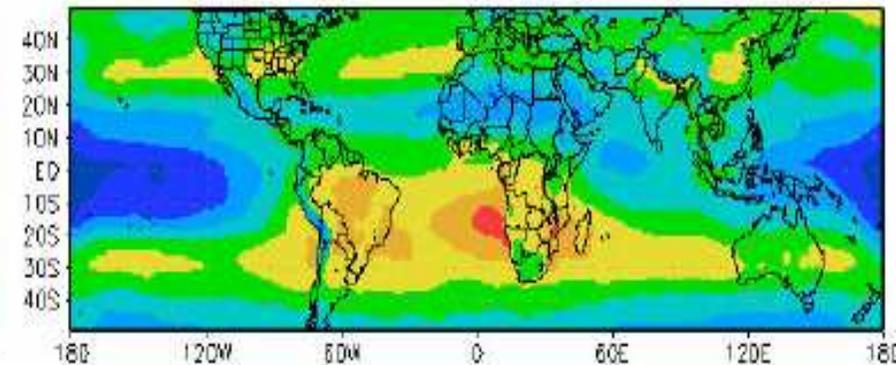


Ozono en la tropósfera

SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) JJA 1979-2000



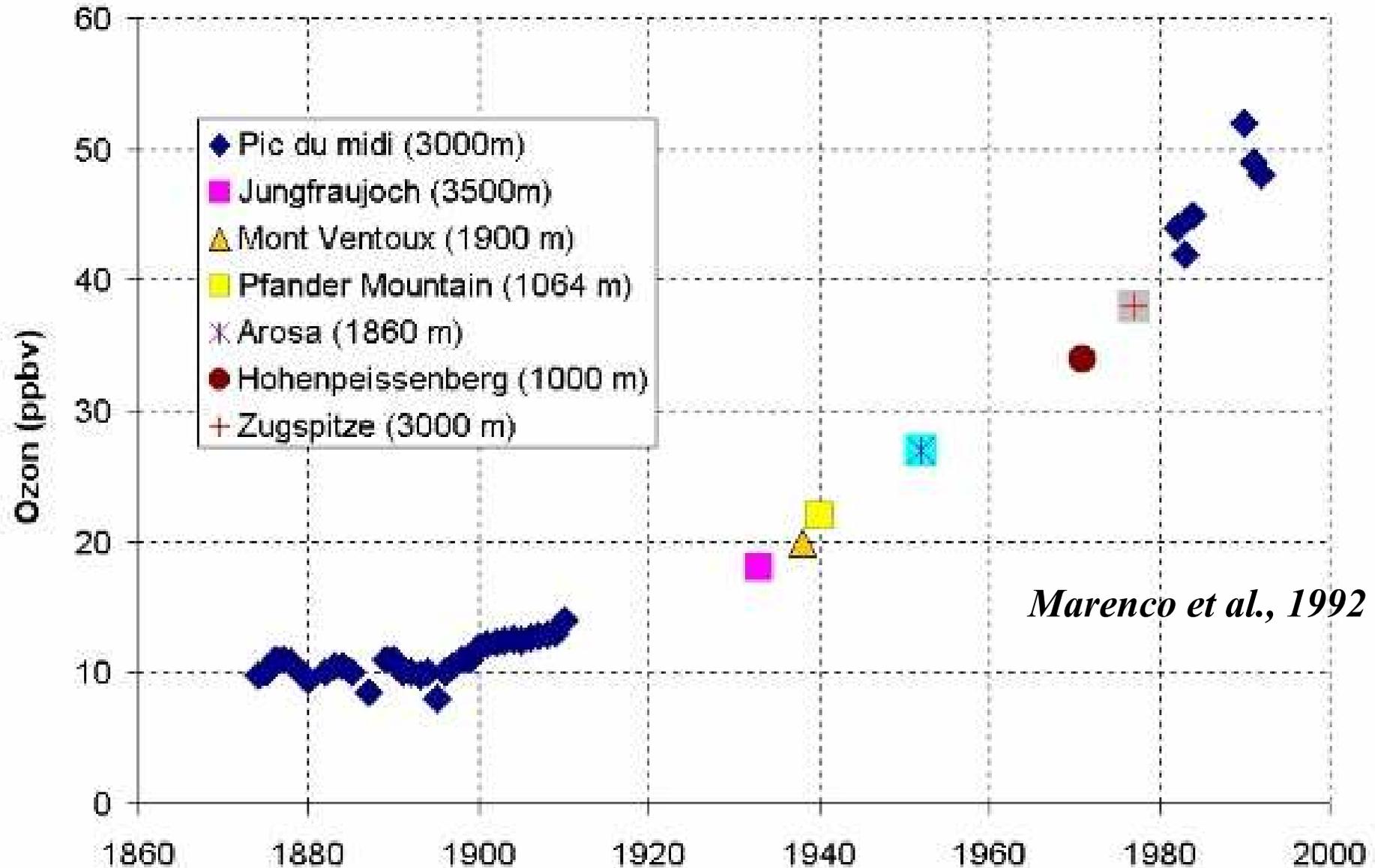
SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) SON 1979-2000



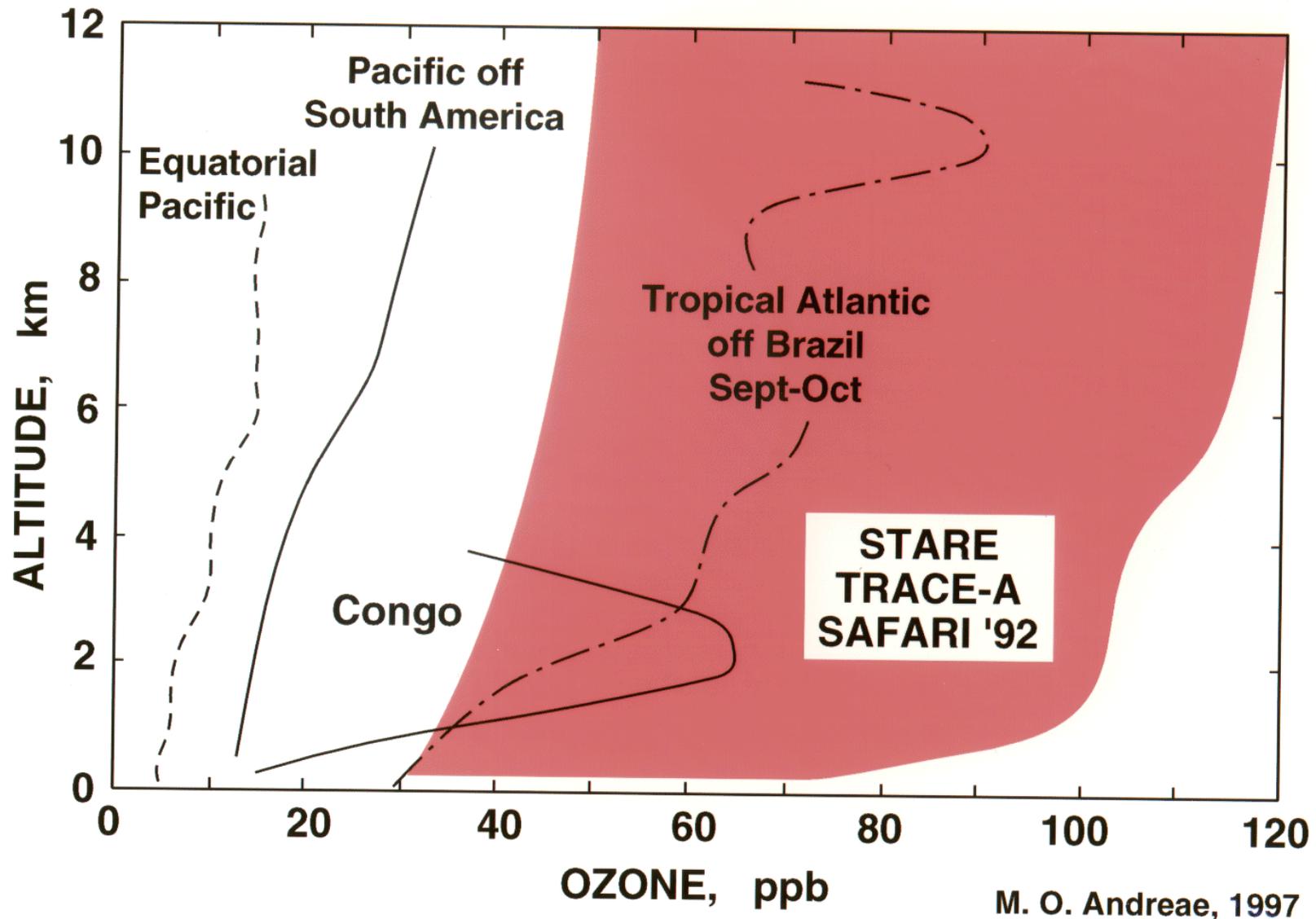
Fishman et al, 2003



El ozono aumenta en la tropósfera

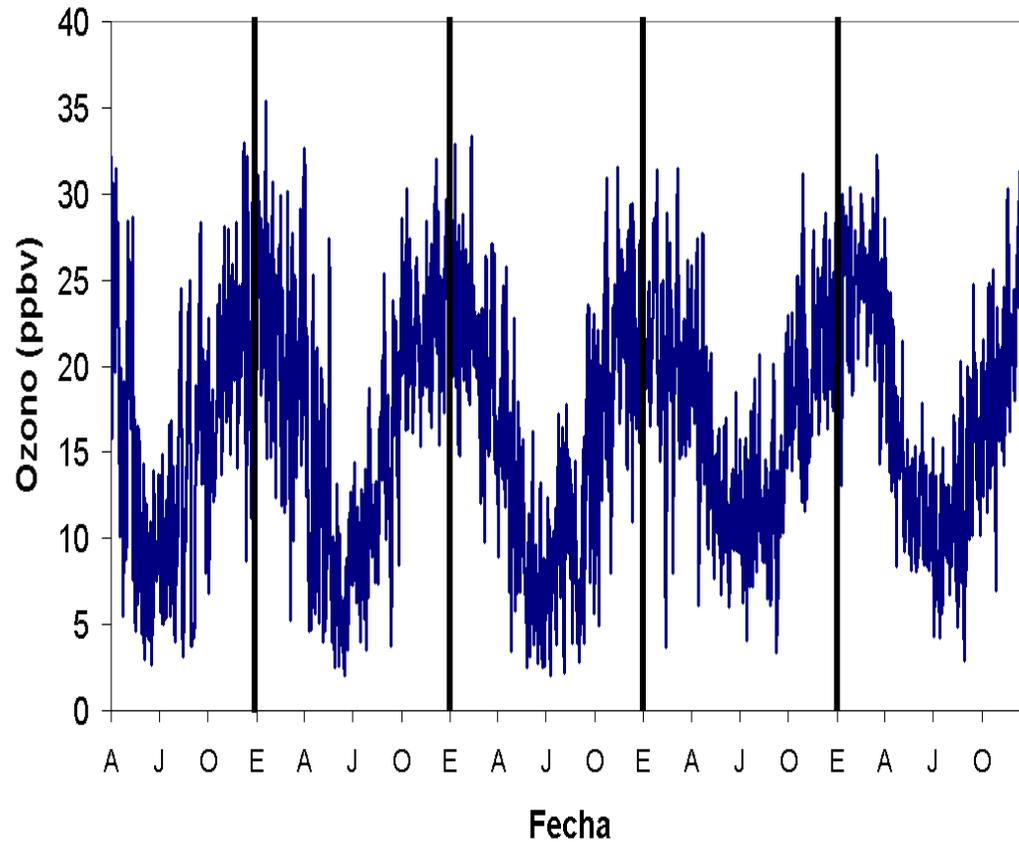


“Smog” fotoquímico: no sólo un problema urbano

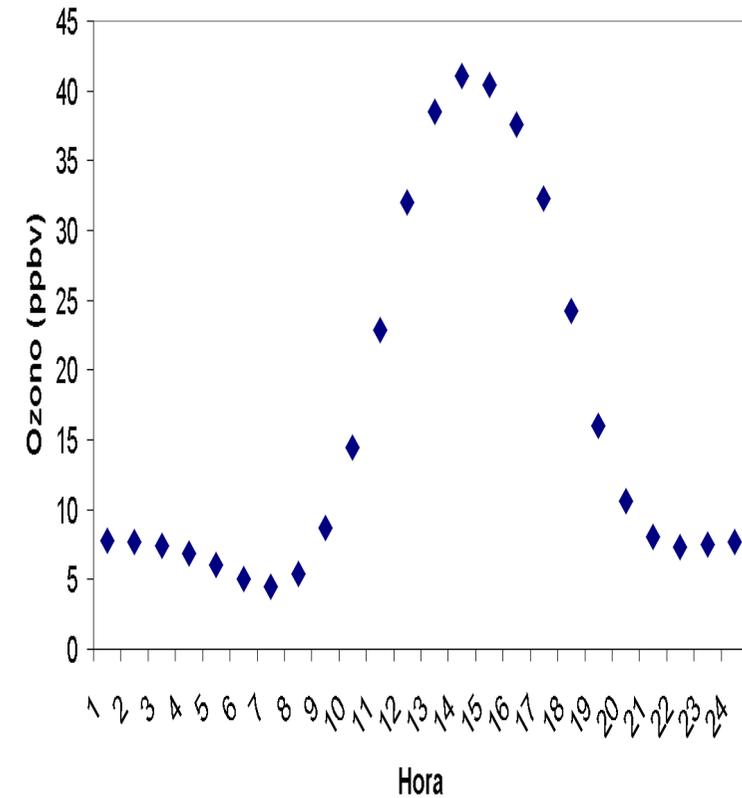


Fuente: <http://www.asrm.cl/sitio/pag/aire/indexjs3aireindgasesdemo.asp>

Ozono promedio diario (1997-2001)

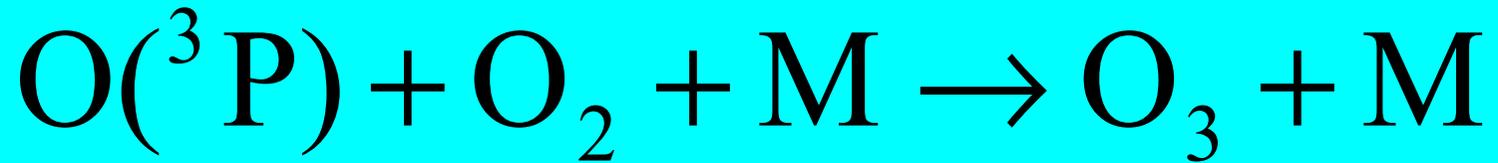


Ciclo diario promedio en Santiago (1997-2001)



Máximo registrado: 208 ppbv (al 2001)

¿Cómo se forma el ozono?



En la estratósfera:

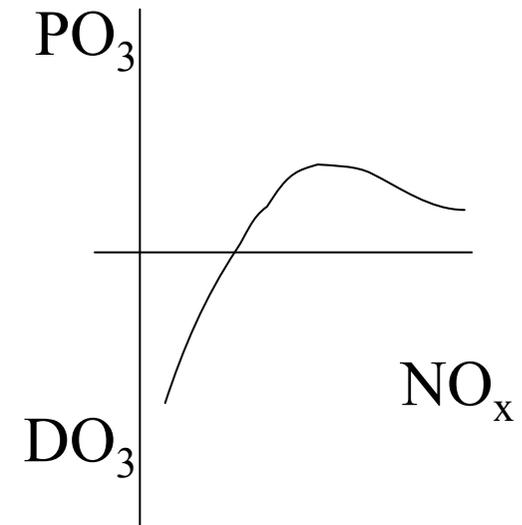


En la tropósfera, ese O(P) viene únicamente de:

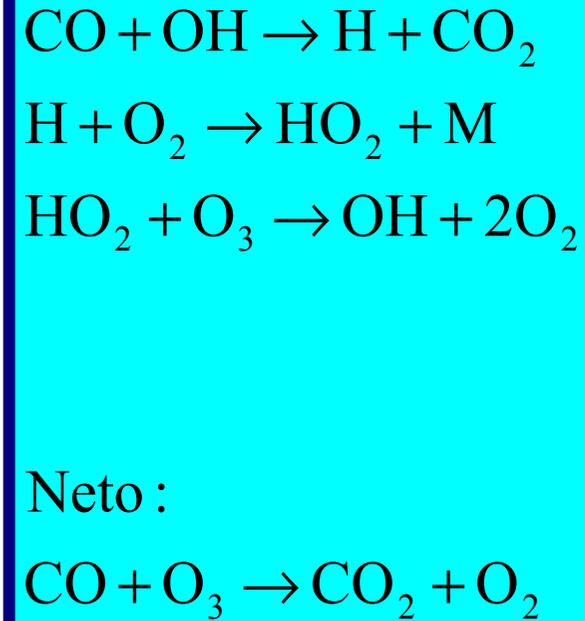
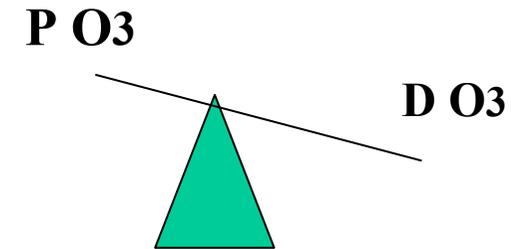
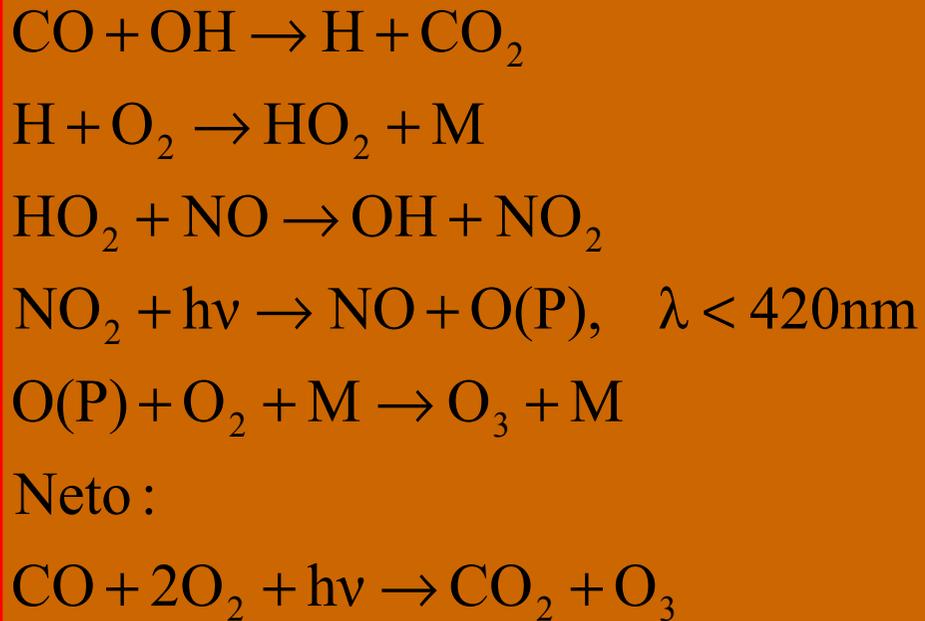
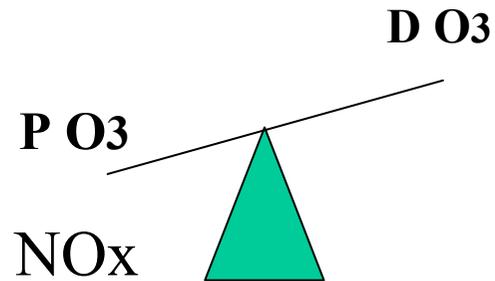


¿De qué depende la formación/destrucción de ozono en la tropósfera?

- En presencia de radiación solar y óxidos de nitrógeno (NO_x), la oxidación de CO , CH_4 y NMHC da lugar a la formación de ozono
- En ausencia de NO_x , los mismos procesos conllevan a la destrucción de ozono



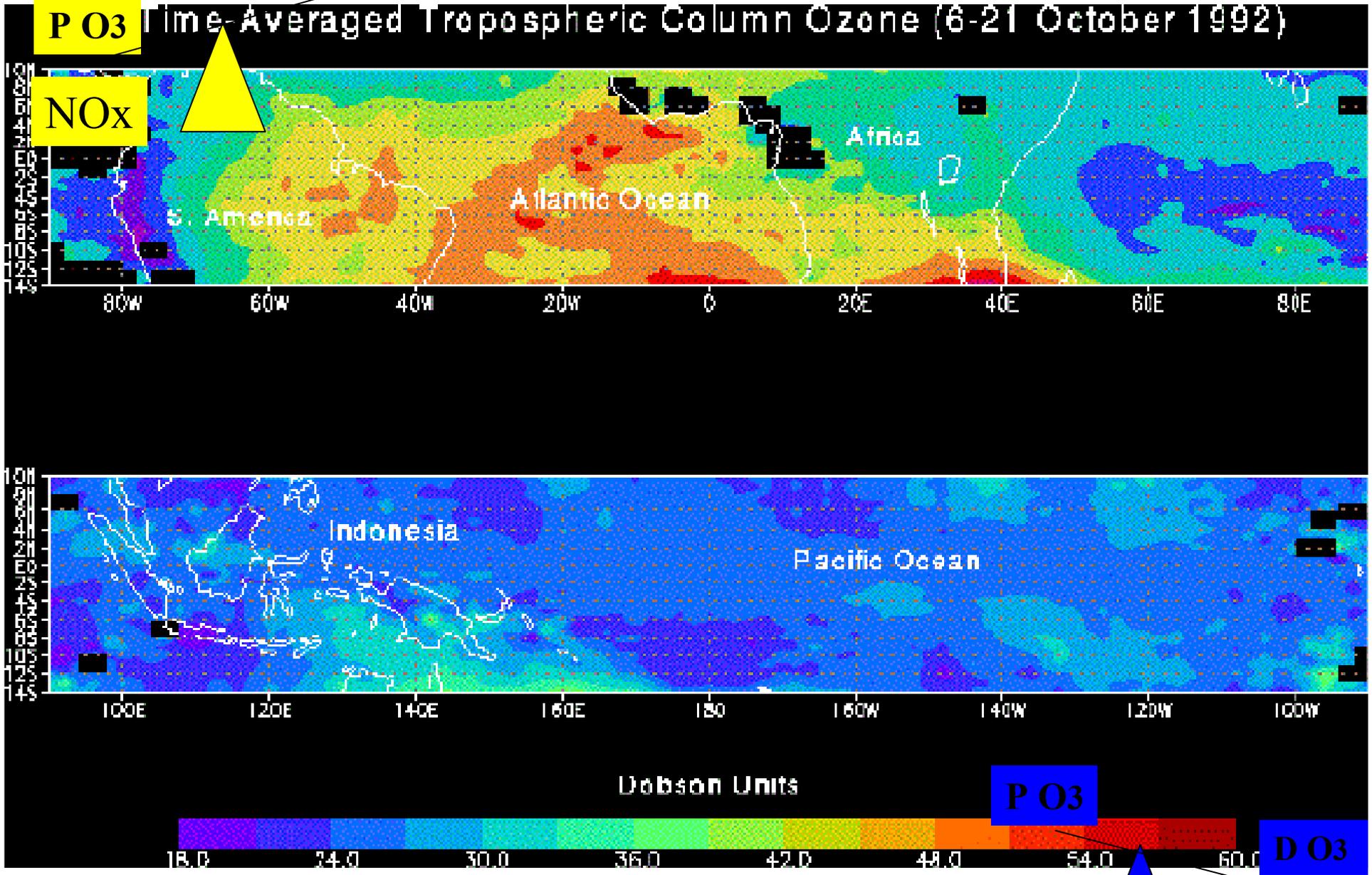
Rol de los óxidos de nitrógeno



D O3

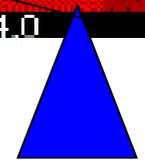
P O3

NOx

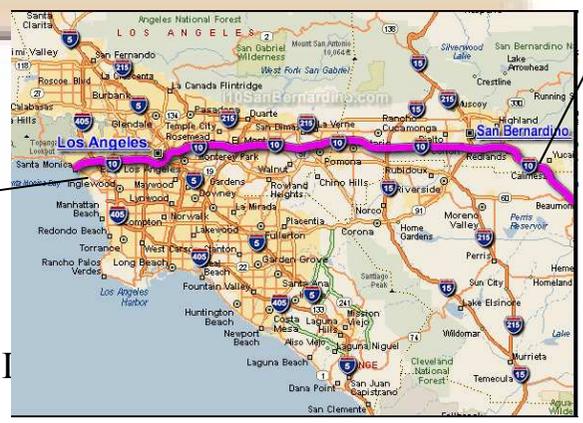
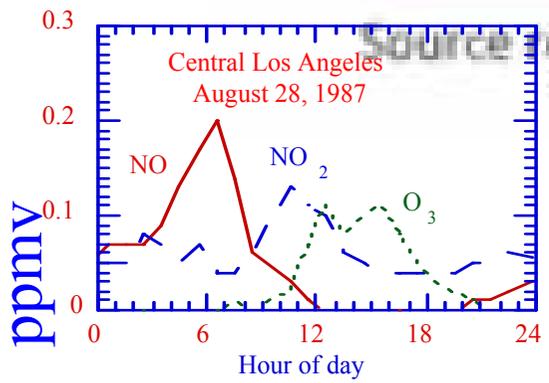
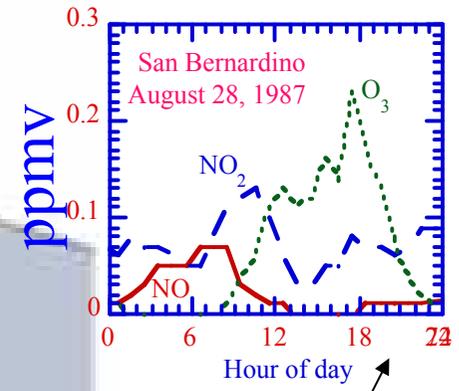


P O3

D O3

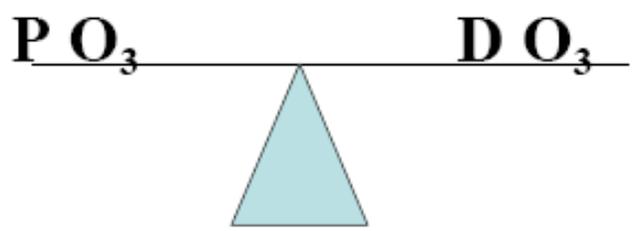
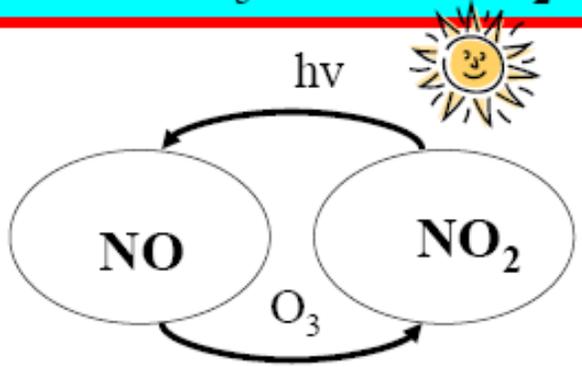
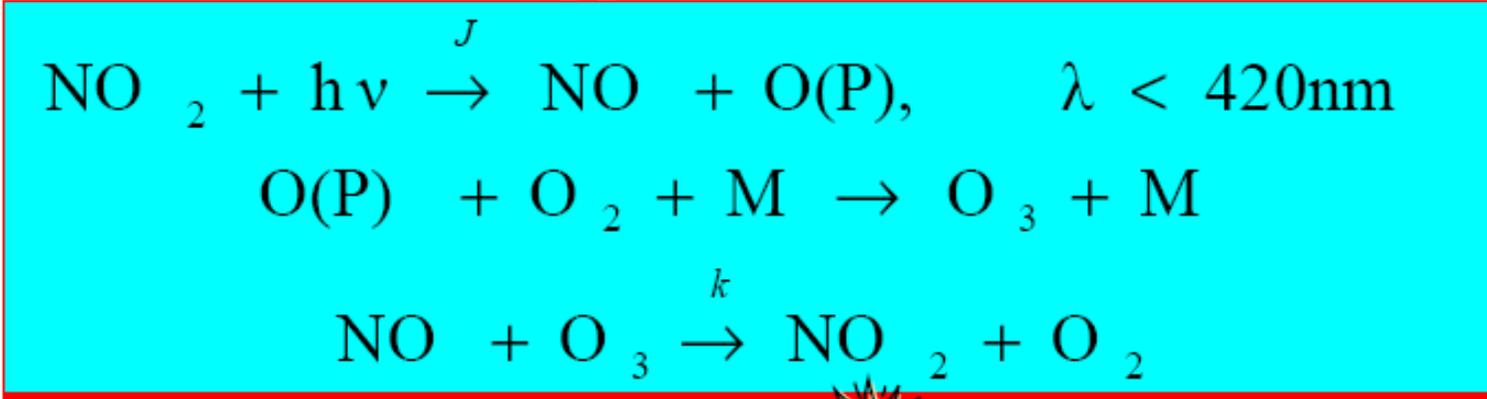


En presencia de “mucho” NO, el ozono se titula (“titration”): los máximos ocurren viento abajo de las fuentes de NO



GF 3022 I

Relación de Leighton (1961) o estado fotoestacionario en presencia de $\text{NO} \gg 10$ pptv:



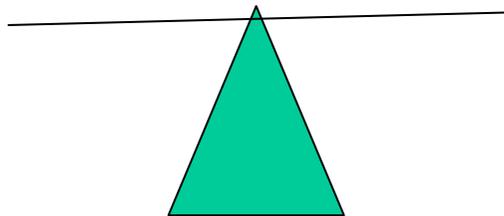
$$[\text{O}_3] = \frac{J[\text{NO}_2]}{k[\text{NO}]}$$

Parámetro de estado fotoestacionario:

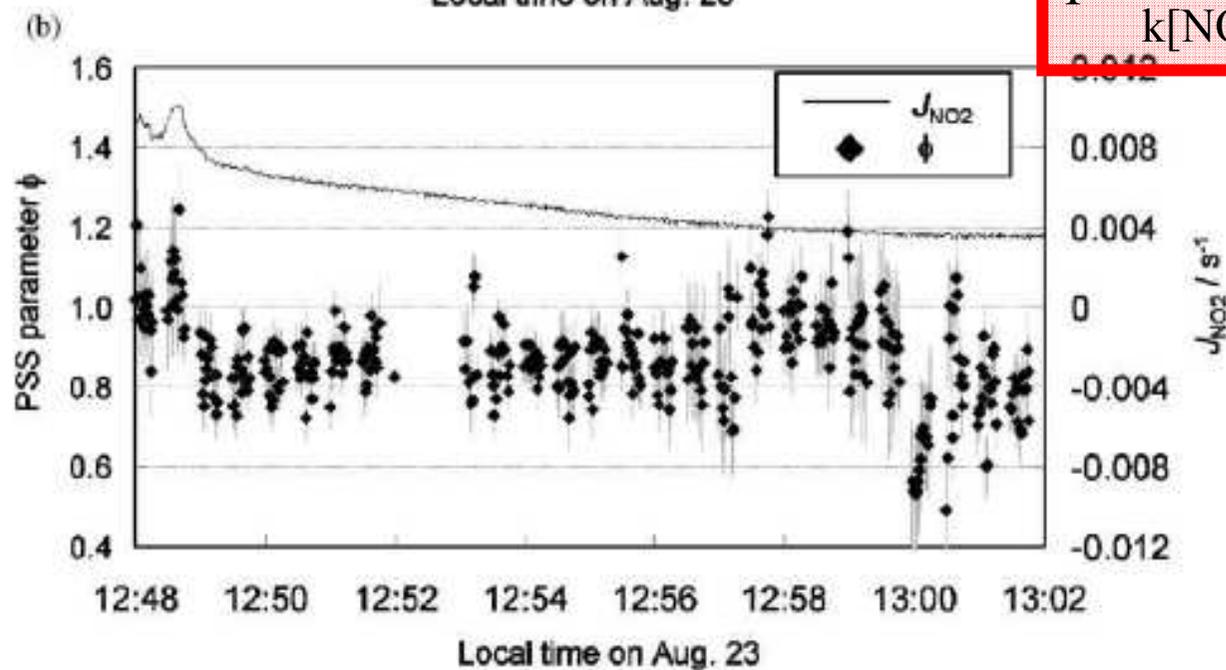
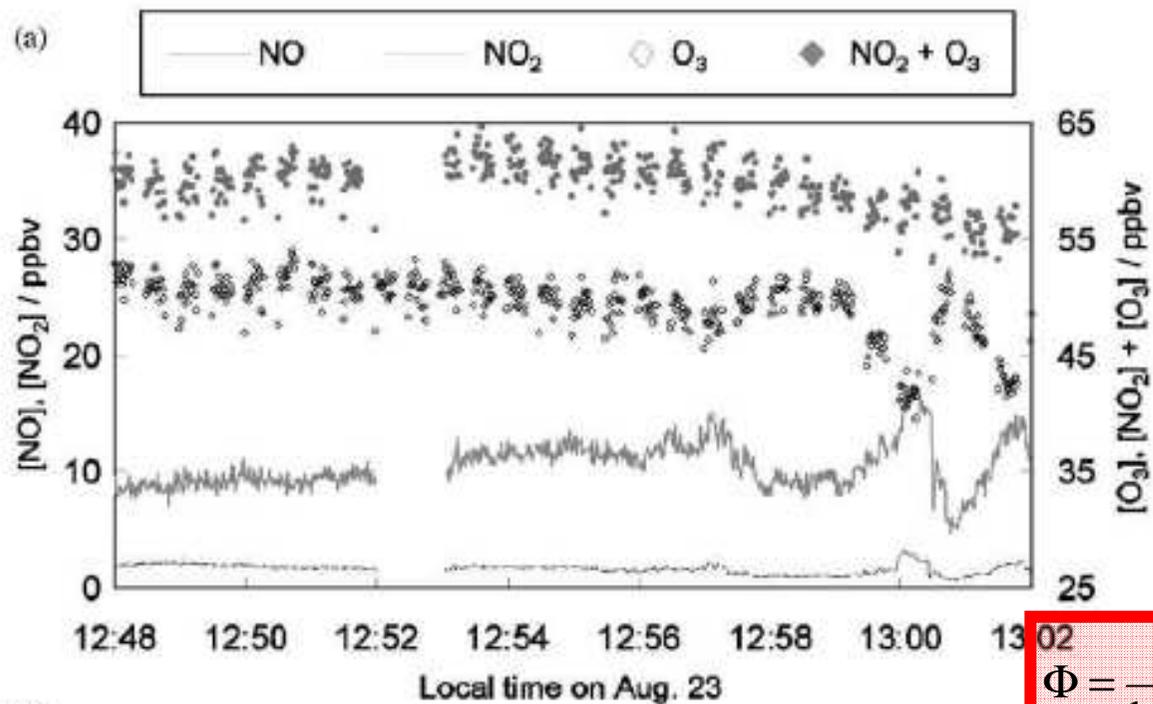
$$\Phi = \frac{J[\text{NO}_2]}{k[\text{NO}][\text{O}_3]} \approx 1$$

P O₃

D O₃



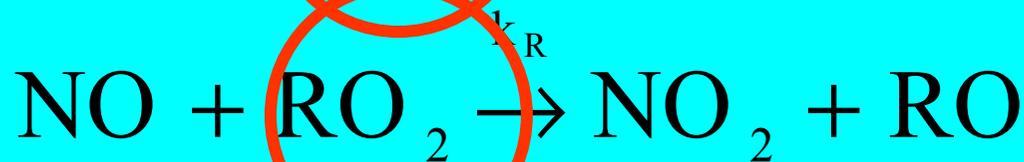
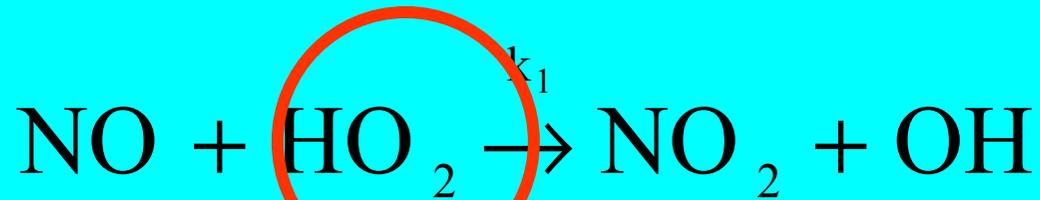
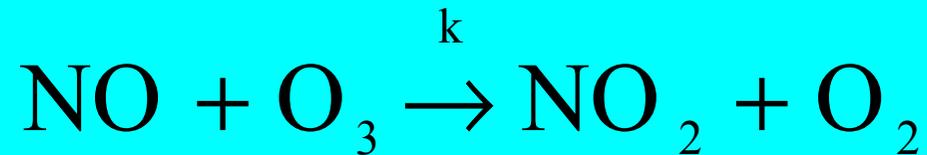
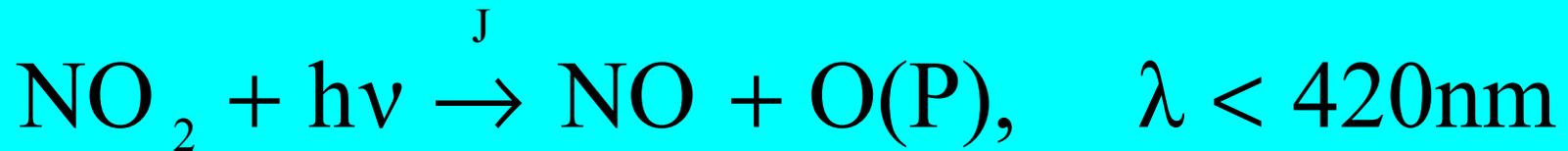
$\Phi \sim 1$ en ausencia de otros agentes de oxidación de **NO...**y eso ocurre cuando **NO_x** es muy alto ($\gg 10$ ppt)



$$\Phi = \frac{J[\text{NO}_2]}{k[\text{NO}][\text{O}_3]} \approx 1$$

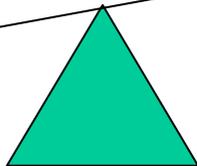
Osaka, Japon (Matsumoto et al, 2006)

En condiciones rurales o “moderadamente sucias”



P O₃

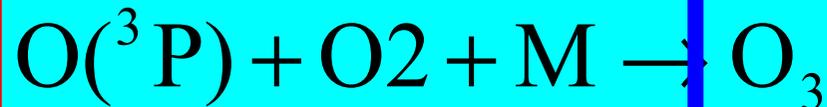
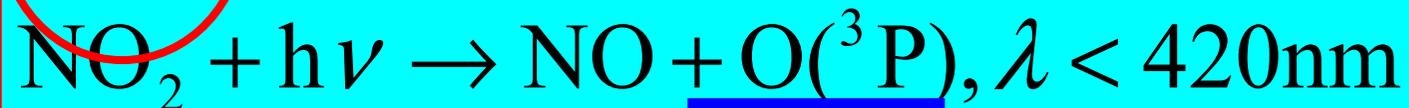
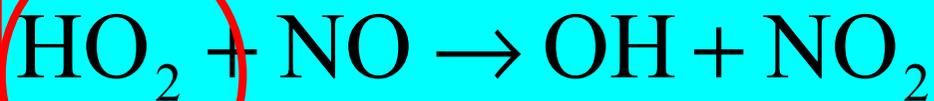
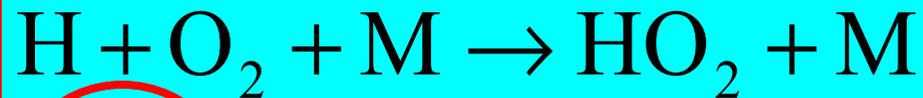
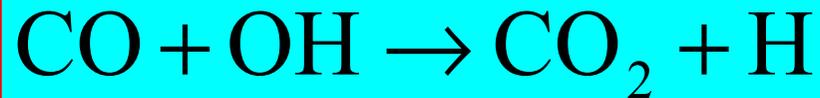
D O₃



¡Los peróxidos oxidan NO sin consumir ozono!

¿De dónde vienen los oxidantes?

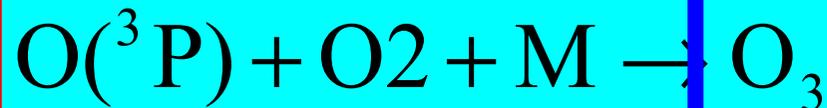
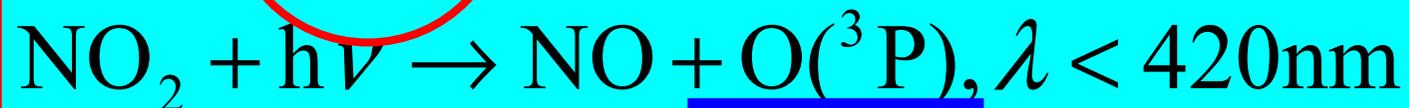
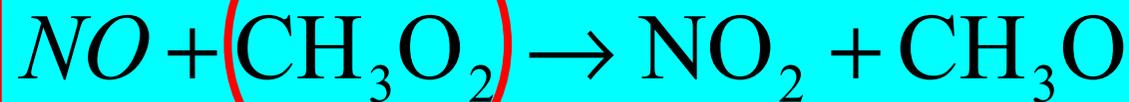
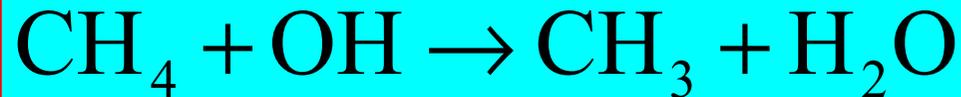
Ozono desde CO (en presencia de NO_x)



Pero τ de CO es de varias semanas, ergo la oxidación de CO poco importante en la atmósfera urbana

¿De dónde vienen los oxidantes?

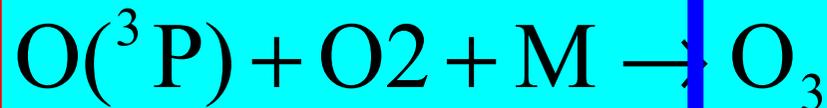
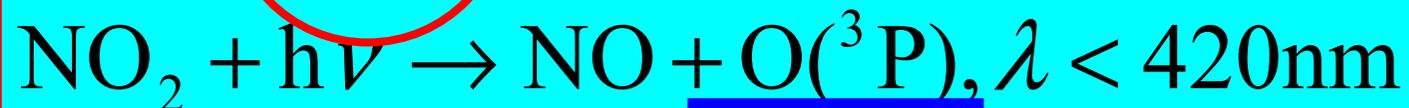
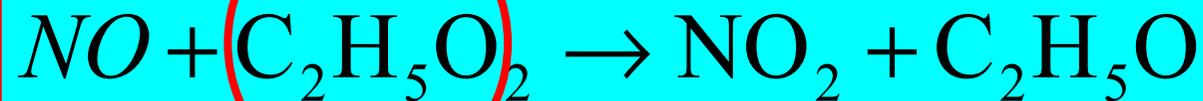
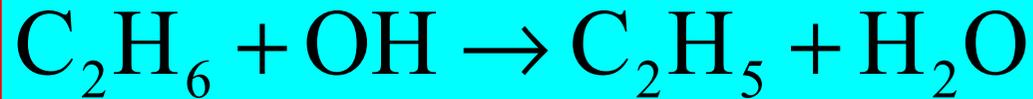
Ozono desde CH₄ (en presencia de NO_x)



Pero τ del metano es muy largo y tampoco es importante en la atmósfera urbana

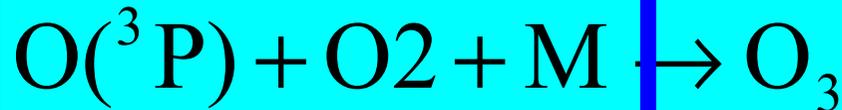
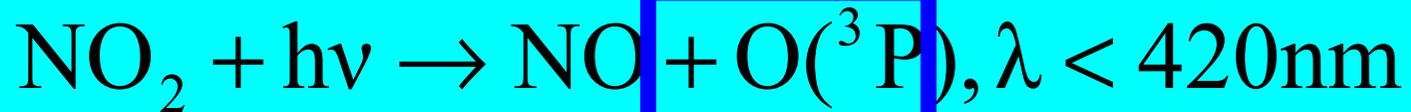
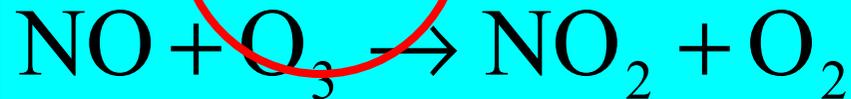
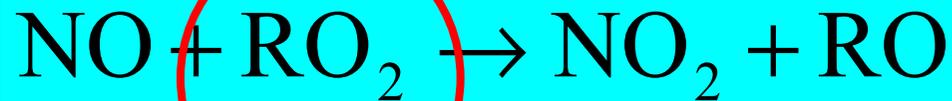
¿De dónde vienen los oxidantes?

Ozono desde etano C_2H_6 (en presencia de NO_x)



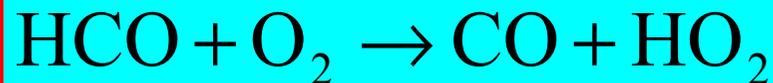
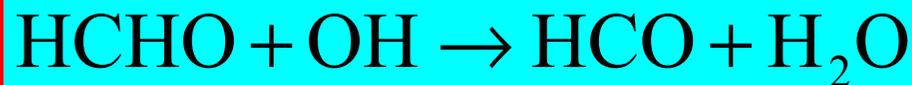
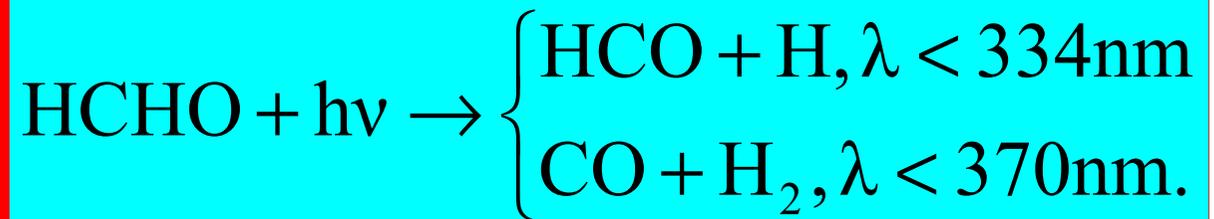
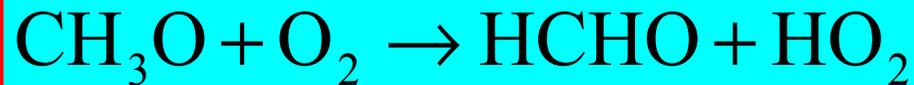
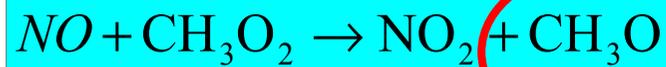
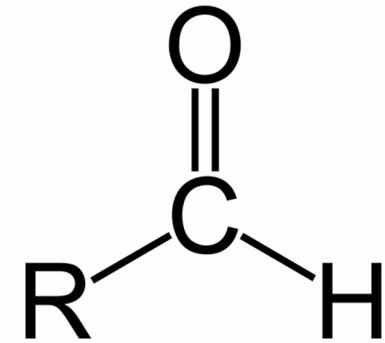
¿De dónde vienen los oxidantes?

En general: desde ROG (en presencia de NO_x)



ROG: Reactive Organic Gases or Non-Methane Hydrocarbons (NMHC)

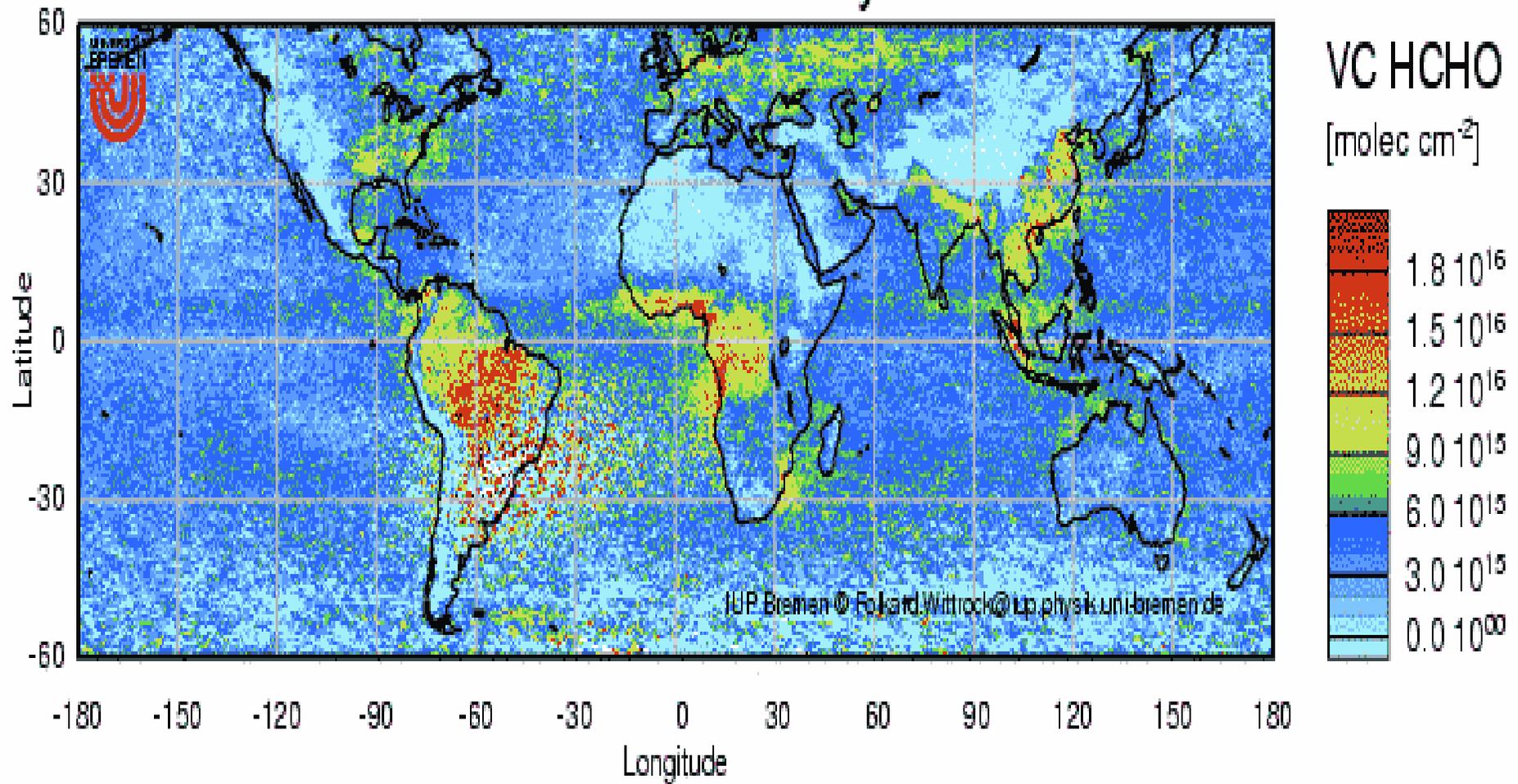
Subproductos lacrimógenos: e.g., formaldehídos



Producción de
precursores de
ozono

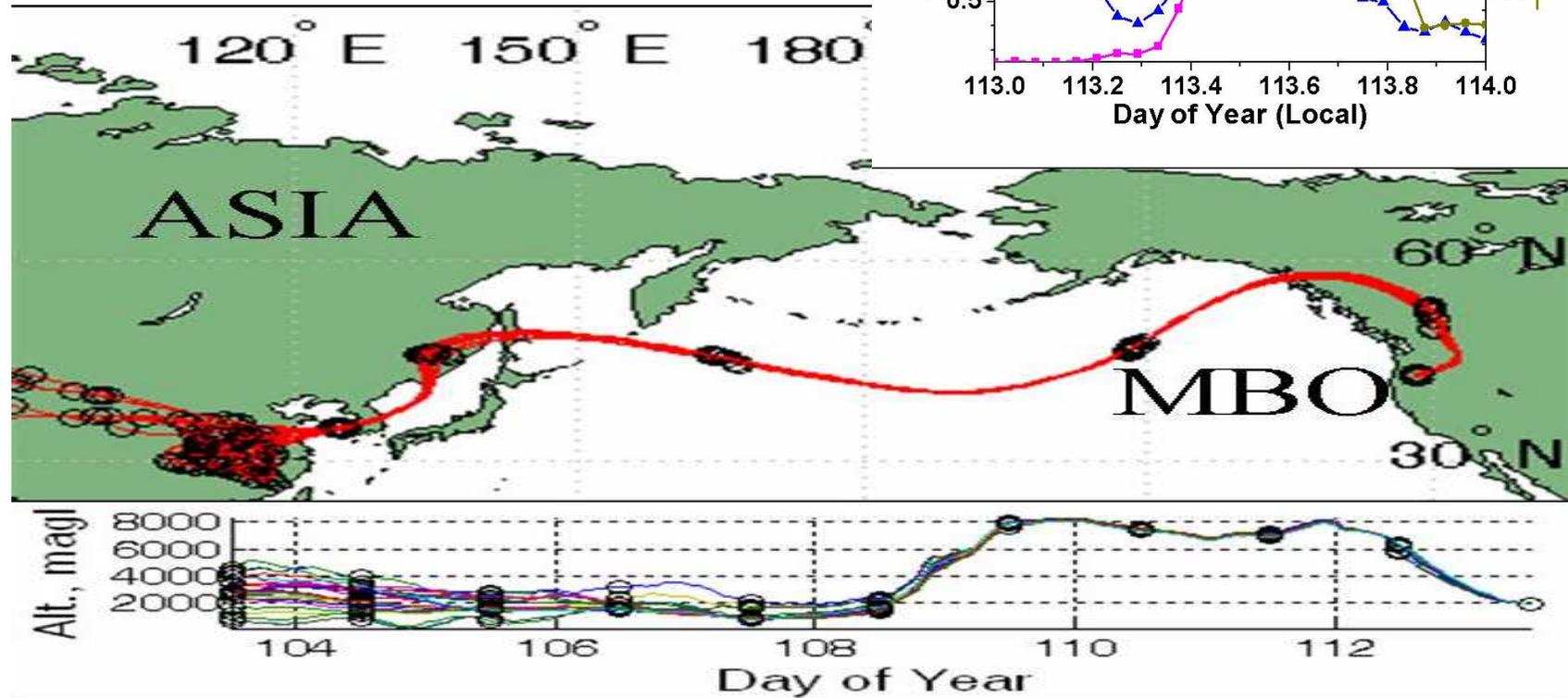
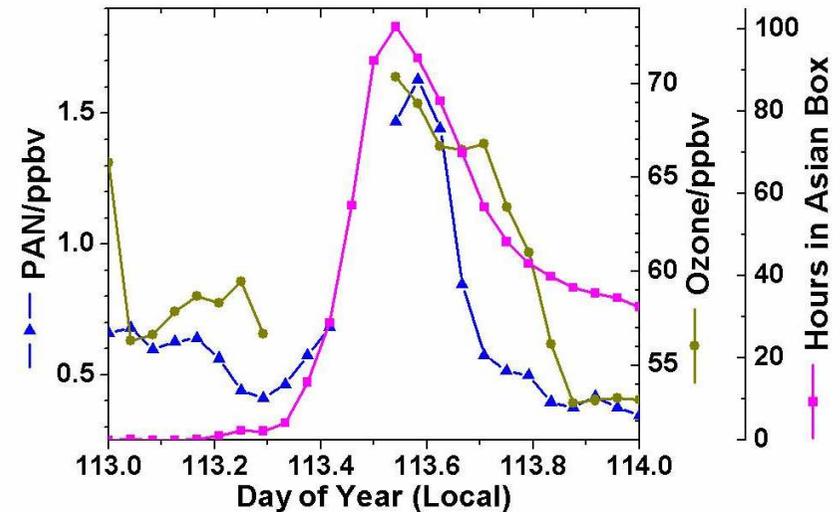
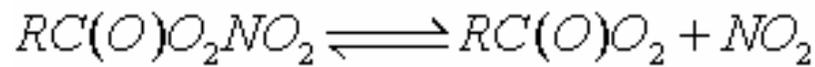


SCIAMACHY Formaldehyde 2005

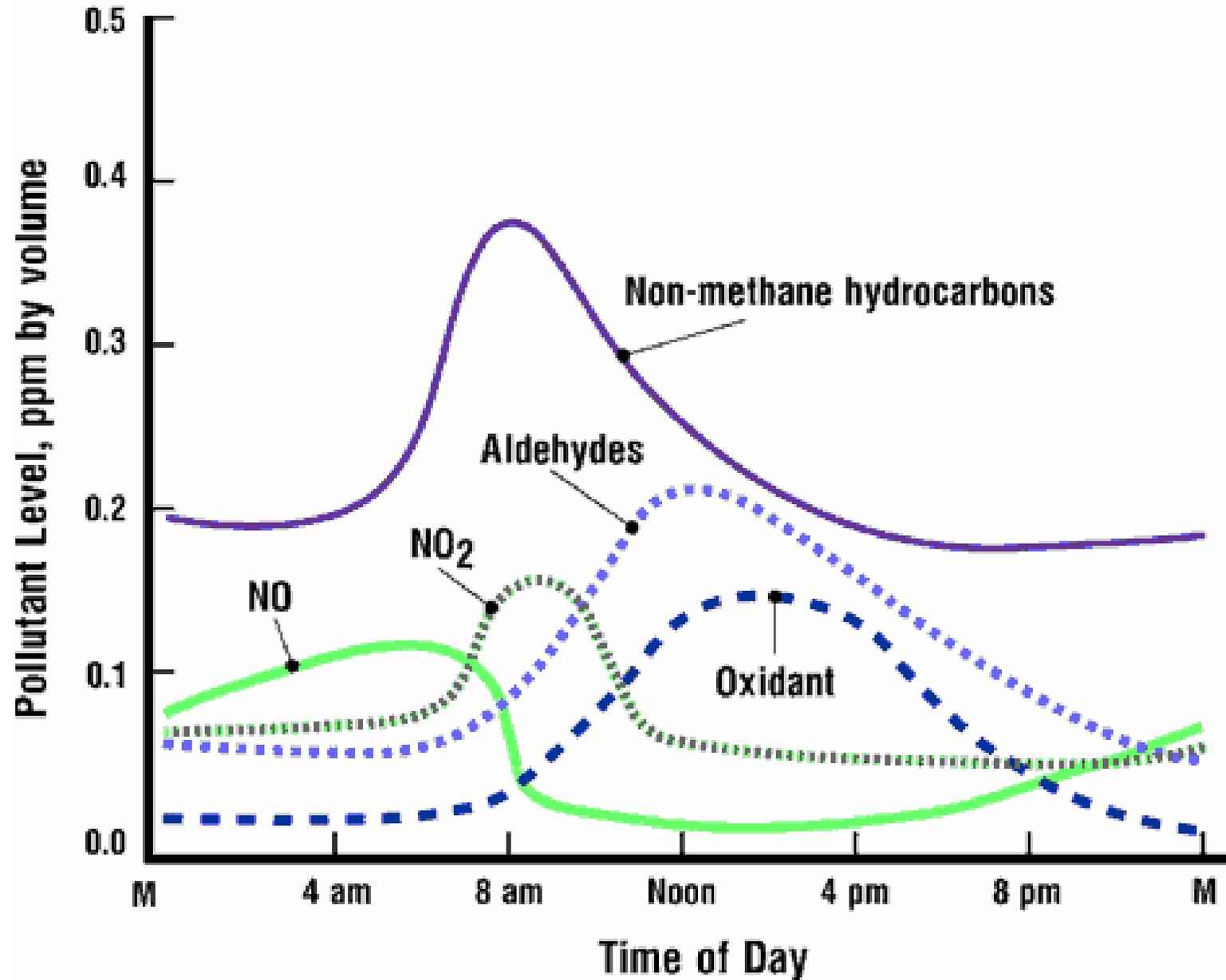


e.g, http://www.iup.uni-bremen.de/doas/hcho_from_scia.htm

PAN contribuye, además, al transporte de largo alcance de NO_2 ..y ozono



Típicamente



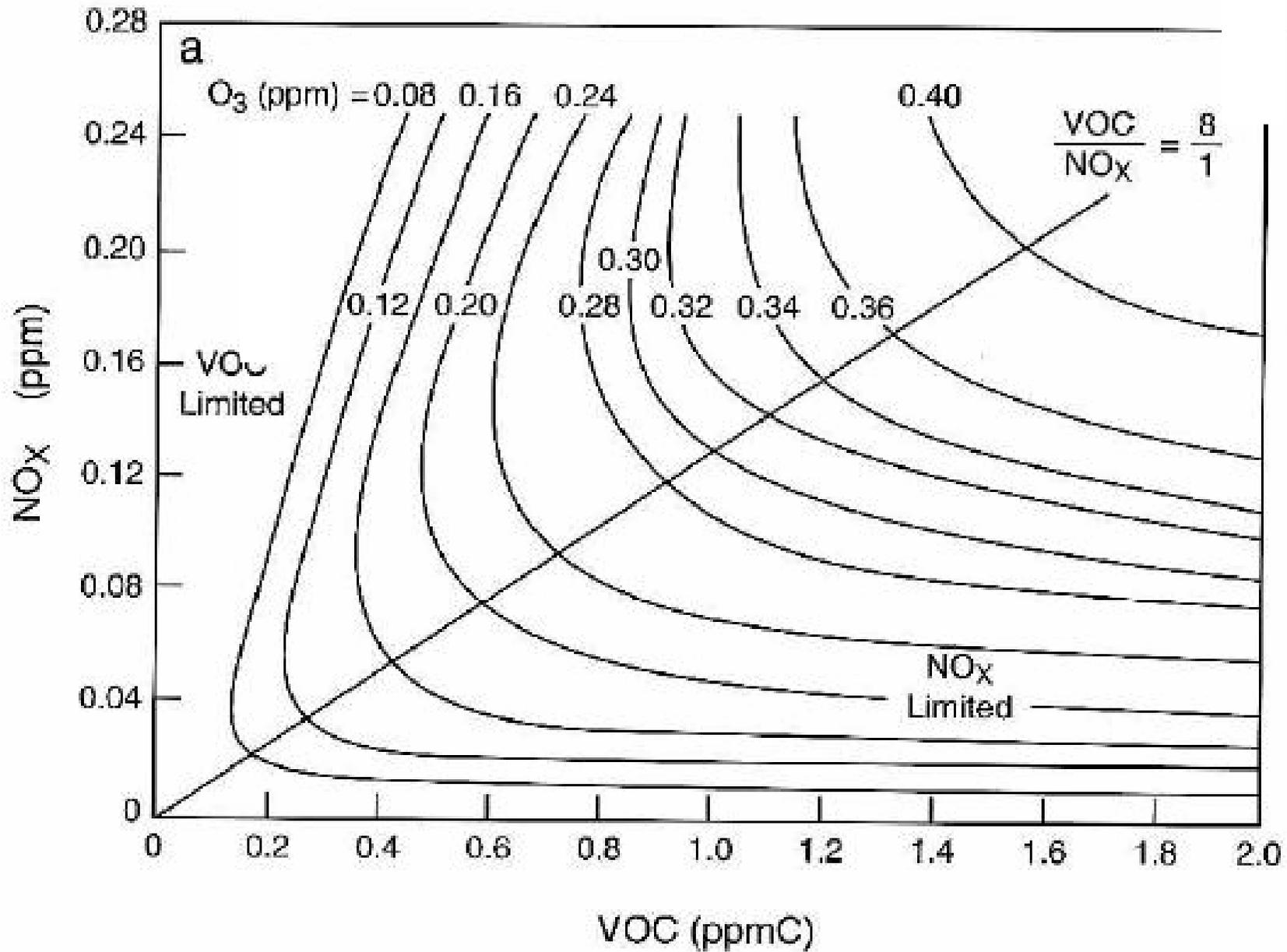
Los Angeles, CA, USA

Los “combustibles” prevalentes en las urbes...tiempos de recambio

ROG Species	Phot.	OH	HO ₂	O	NO ₃	O ₃
<i>n</i> -Butane	---	22 h	1000 y	18 y	29 d	650 y
<i>trans</i> -2-butene	---	52 m	4 y	6.3 d	4 m	17 m
Acetylene	---	3 d	---	2.5 y	---	200 d
Formaldehyde	7 h	6 h	1.8 h	2.5 y	2 d	3200 y
Acetone	23 d	9.6 d	---	---	---	---
Ethanol	---	19 h	---	---	---	---
Toluene	---	9 h	---	6 y	33 d	200 d
Isoprene	---	34 m	---	4 d	5 m	4.6 h

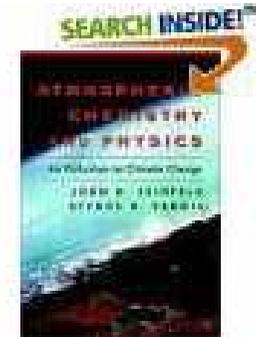
¡Cada ciudad tiene sus características!

Ozono vs HC y NOx

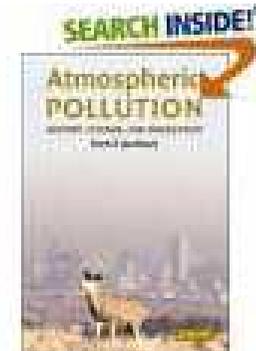


Lecturas recomendadas

- Chap 5. Seinfeld & Pandis, 1998



- Chap. 4, Jacobson, M. 2002



- <http://arjournals.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev.energy.22.1.537>