



# **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](mailto:laura@dgf.uchile.cl)**



# Contenidos de hoy

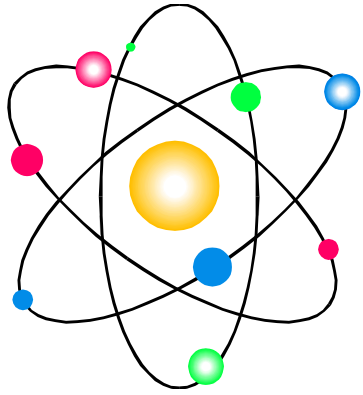


- **¿Cómo se representan los procesos de transformación?**

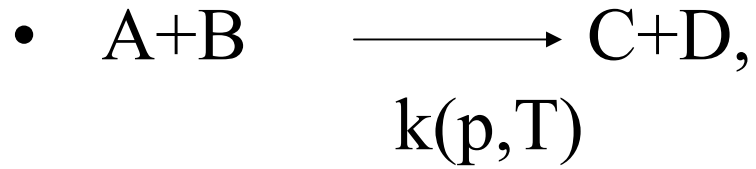
- Tasas de reacción
- Reacciones fotoquímicas
- Transformando a ecuaciones diferenciales
- Transformando a código computacional

## **Ozono troposférico**

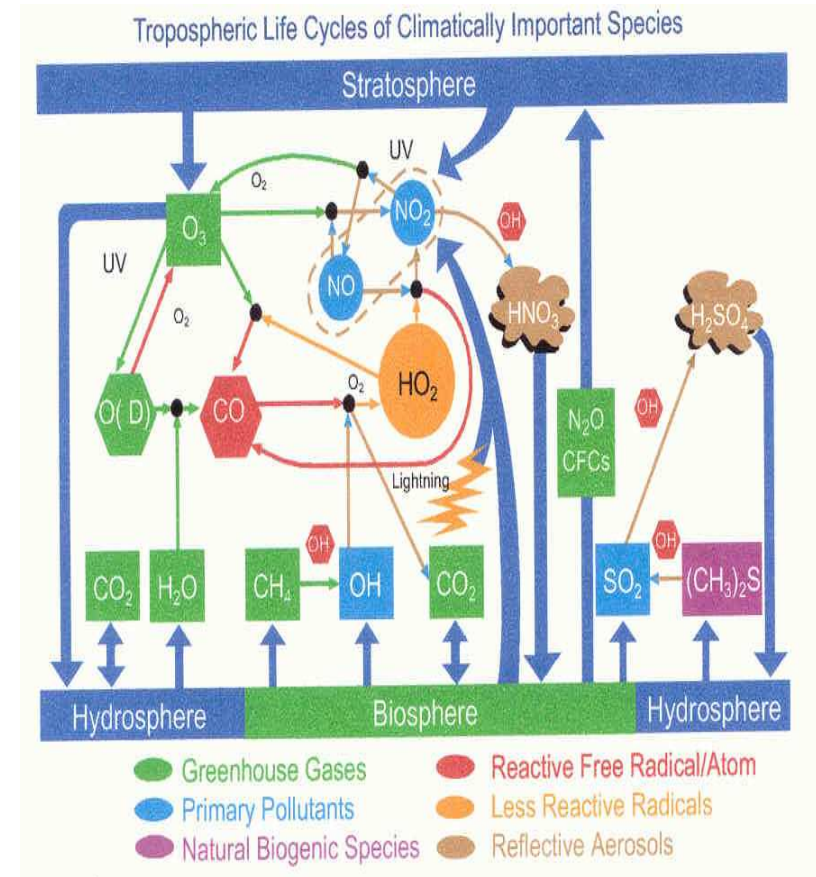
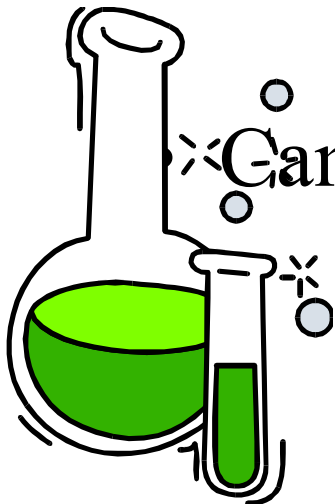
- Ozono atmosférico (distribución y cambios)
- Formación y rol de NO<sub>x</sub>
- Balance fotoestacionario
- COVs y formación de ozono



# Transformaciones

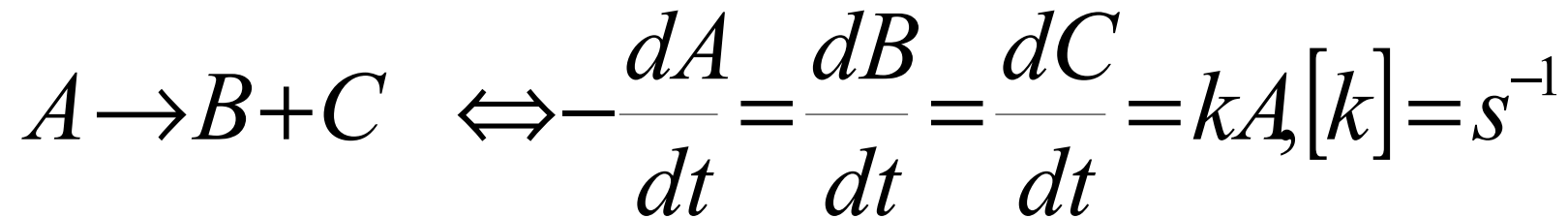


Gambios de fase



# Tasas de Reacción

Descomposición unimolecular:



Bimolecular:

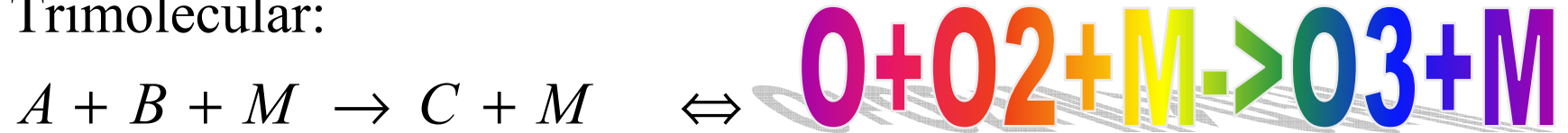


$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt} = k_{AB}, [k] = \frac{cm^3}{molécula * s}$$



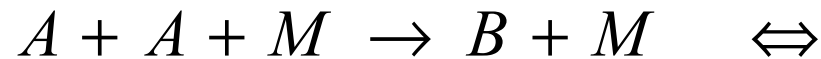
# Tasas de Reacción

Trimolecular:



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

Trimolecular:



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

NB. M significa una molécula que actúa como catalizador pero que no cambia en la reacción. Típicamente N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

# 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)

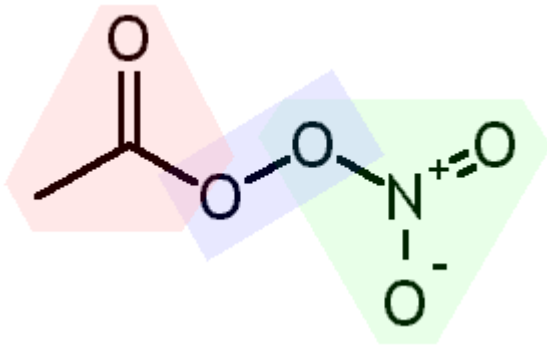
Rg: Constante de los gases

k es típicamente menor que  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/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:  **$k=k(p, T)$**

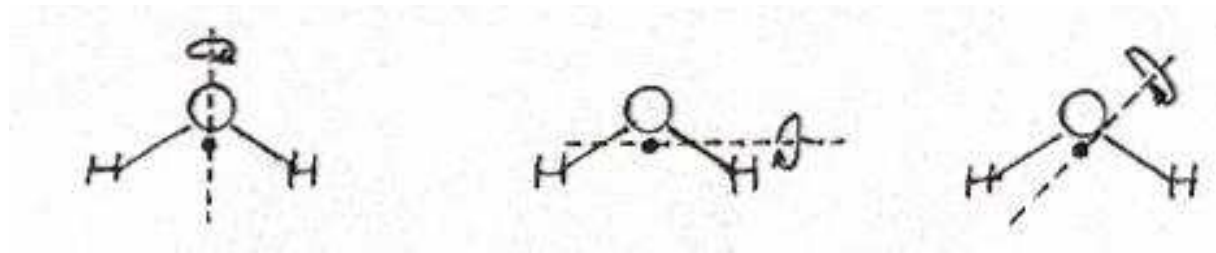
Dada la estratificación atmosférica, este tipo de moléculas resultan menos estables cerca de la superficie y más estables en las capas superiores.

# Reacciones fotoquímicas



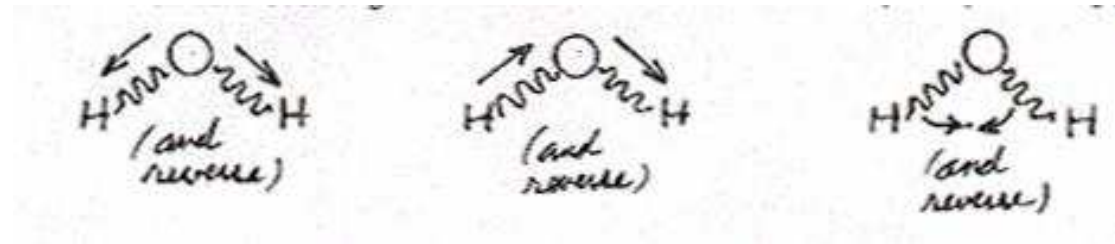
Para que una reacción fotoquímica ocurra, energía debe ser incorporada a la molécula (**absorción**), ergo, la energía de los fotones incidentes debe coincidir con las energías entre los niveles energéticos de la molécula.

- Traslacionales



- Rotacionales

- Vibracionales

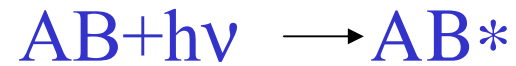


- Movimientos electrónicos

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

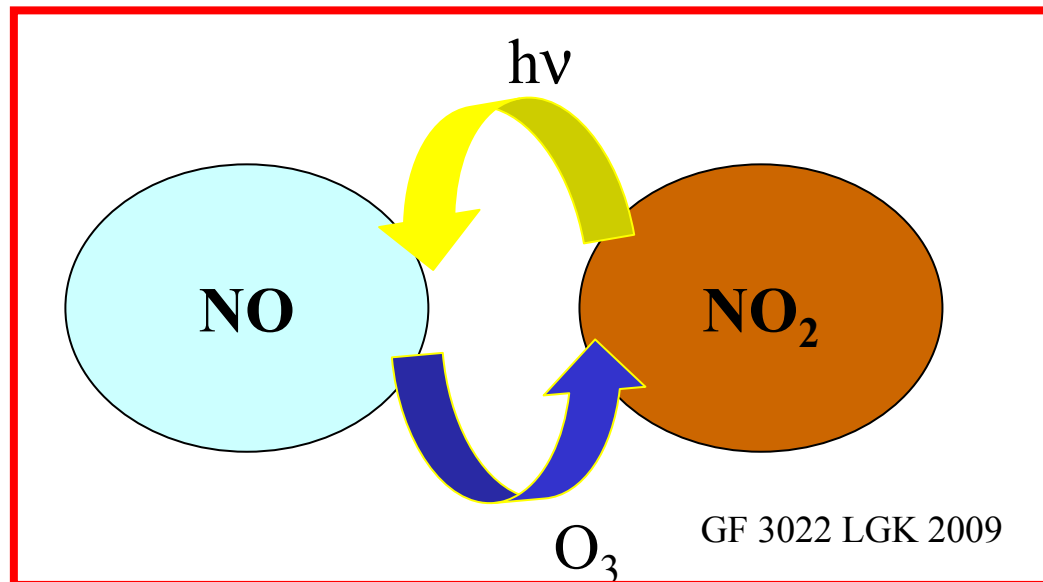
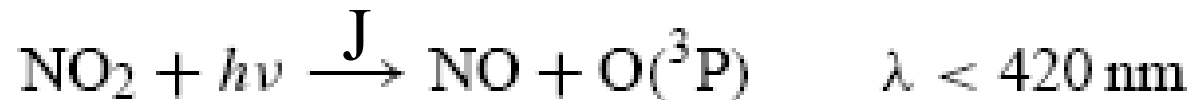
Absorción energética de A

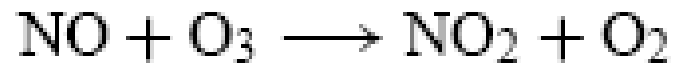
# Tranf. Reacciones en ecuaciones

En un lapso de  $\sim 100$  s, se establece el equilibrio:

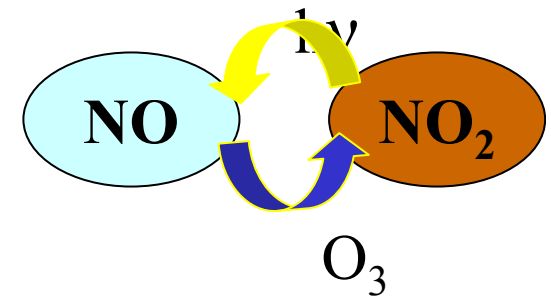
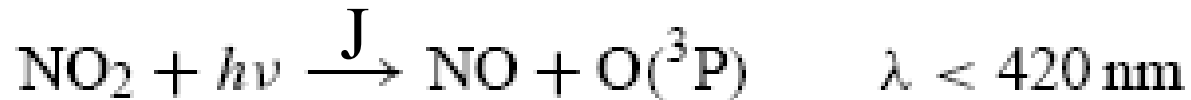


$$k_1 = 1.4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1310/T) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$





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



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

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

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

NB. A menudo es conveniente definir *familias químicas* (NO<sub>x</sub>)

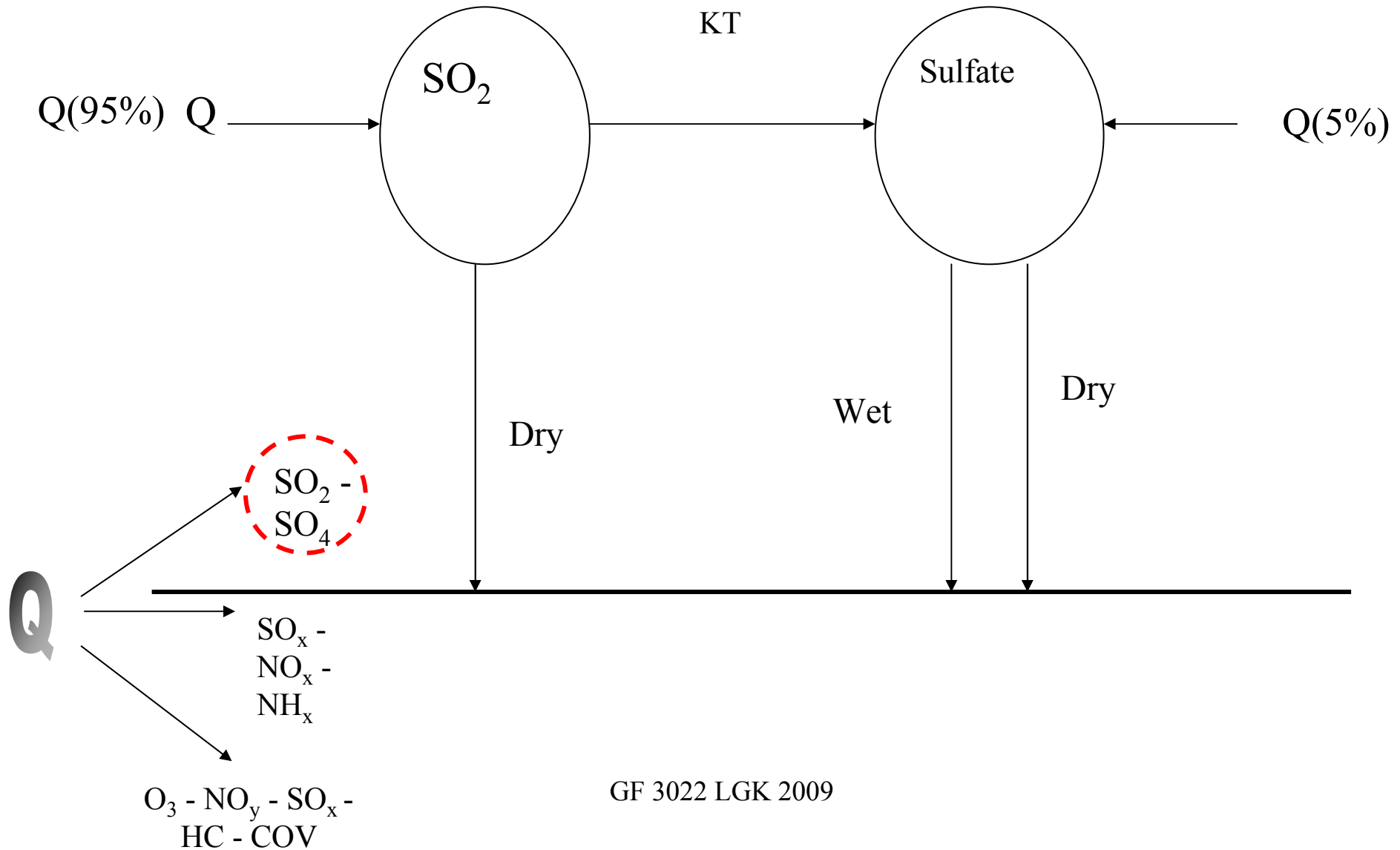
En términos de modelación:

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

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

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)
```

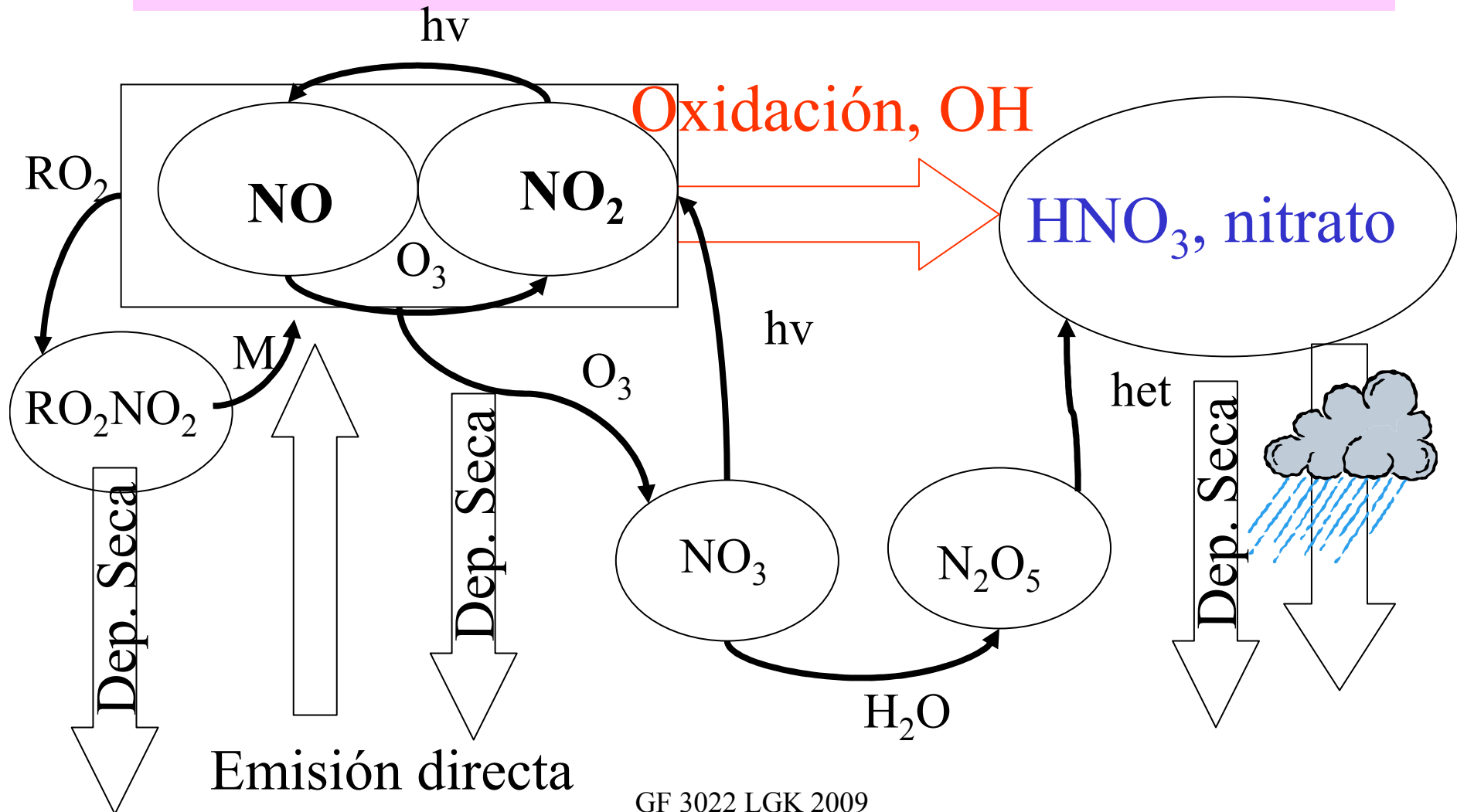
```
100 CONTINUE
```

```
110 CONTINUE
```

GF 3022 LGK 2009

....

# Oxidos de nitrógeno





# ...Cuando el código es muy largo

Reacciones



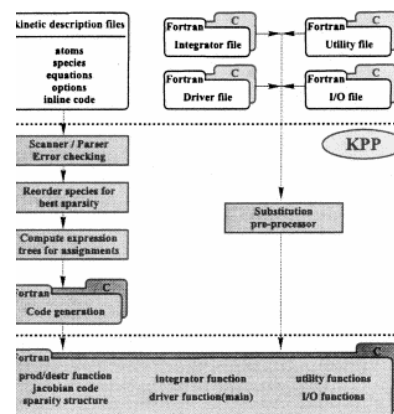
KPP



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
```

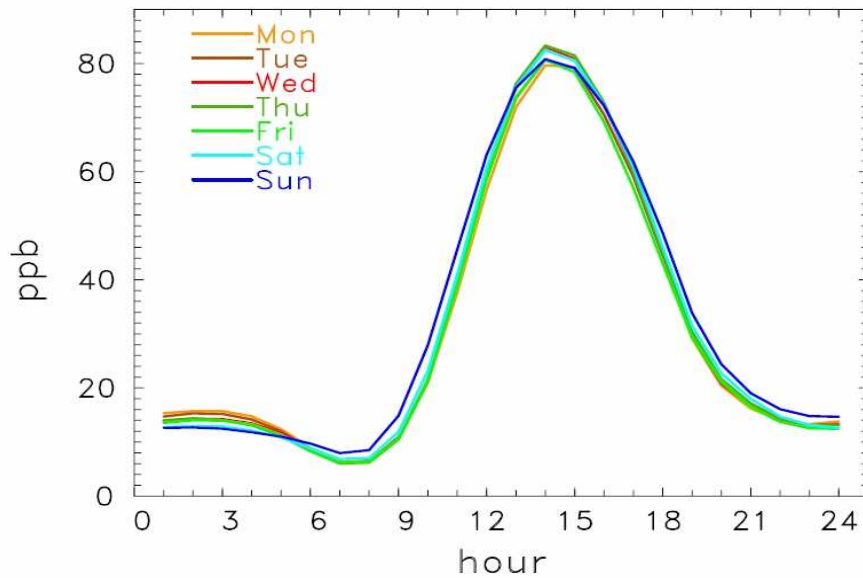
Damian et al: *"The Kinetic PreProcessor KPP -- A Software Environment for Solving Chemical Kinetics"*, Computers and Chemical Engineering, Vol. 26, No. 11, p. 1567-1579, 2002.  
(<http://people.cs.vt.edu/~asandu/Software/Kpp/>)

# Pausa (5 min)



# Contaminación fotoquímica

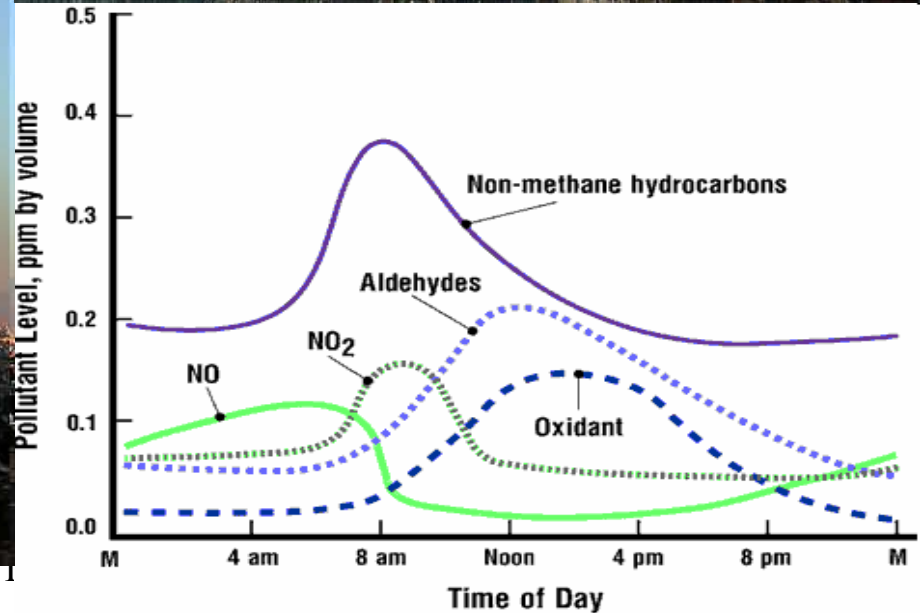
03 2001-2007



## Ciudad de México



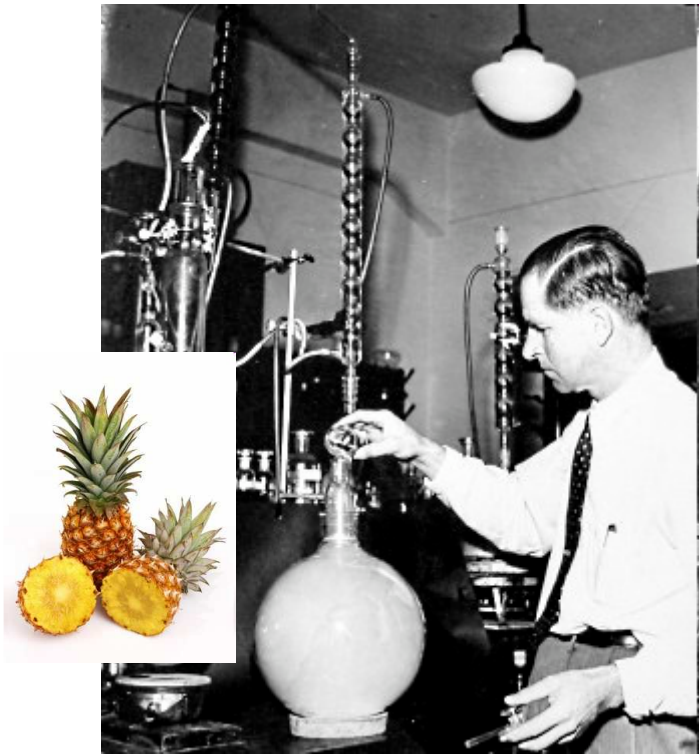
GF 3022 1



Un ε de historia...

## SMOGTOWN

Breathe if you dare.



Arie Haagen-Smit,  
Bio-chemist, CALTECH

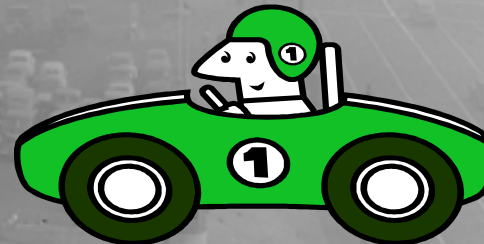
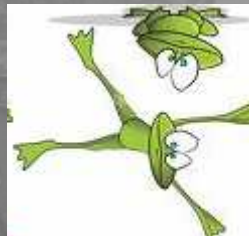
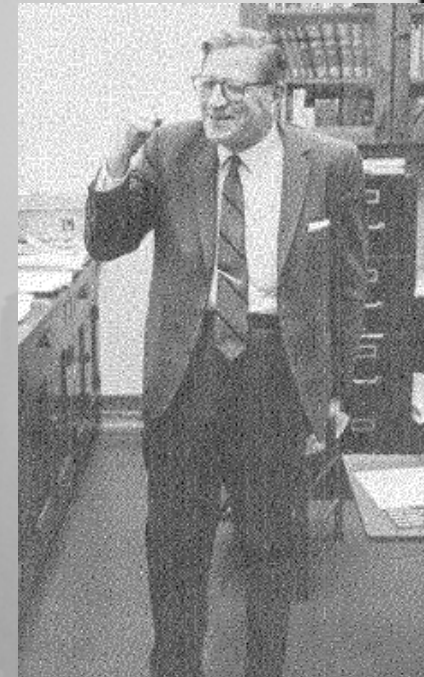


<http://www.latimes.com/news/printedition/highway1/la-hy-125smog21jun21,0,1652409.story>  
<http://www.lasmogtown.com/>



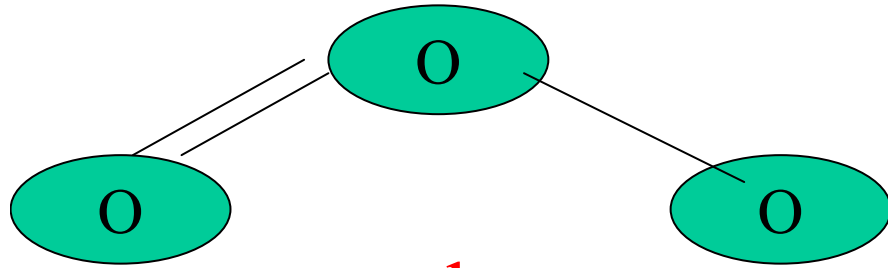
# Observaciones de Arie Haagen-Smit

- 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

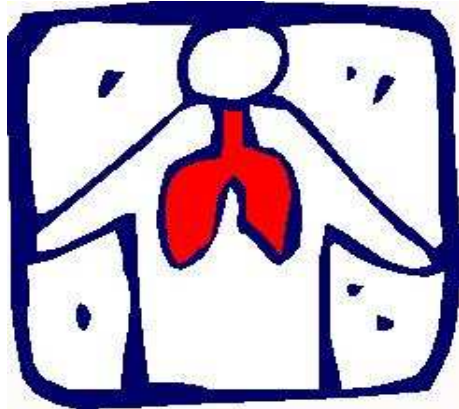


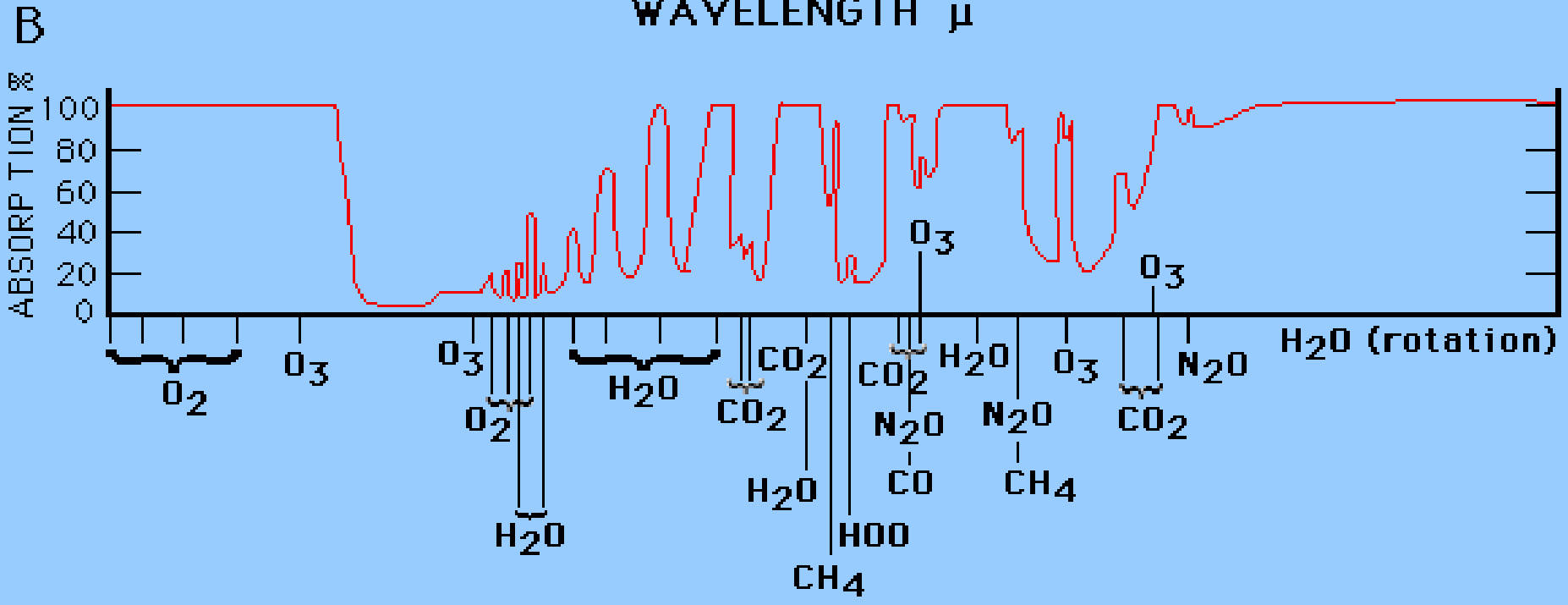
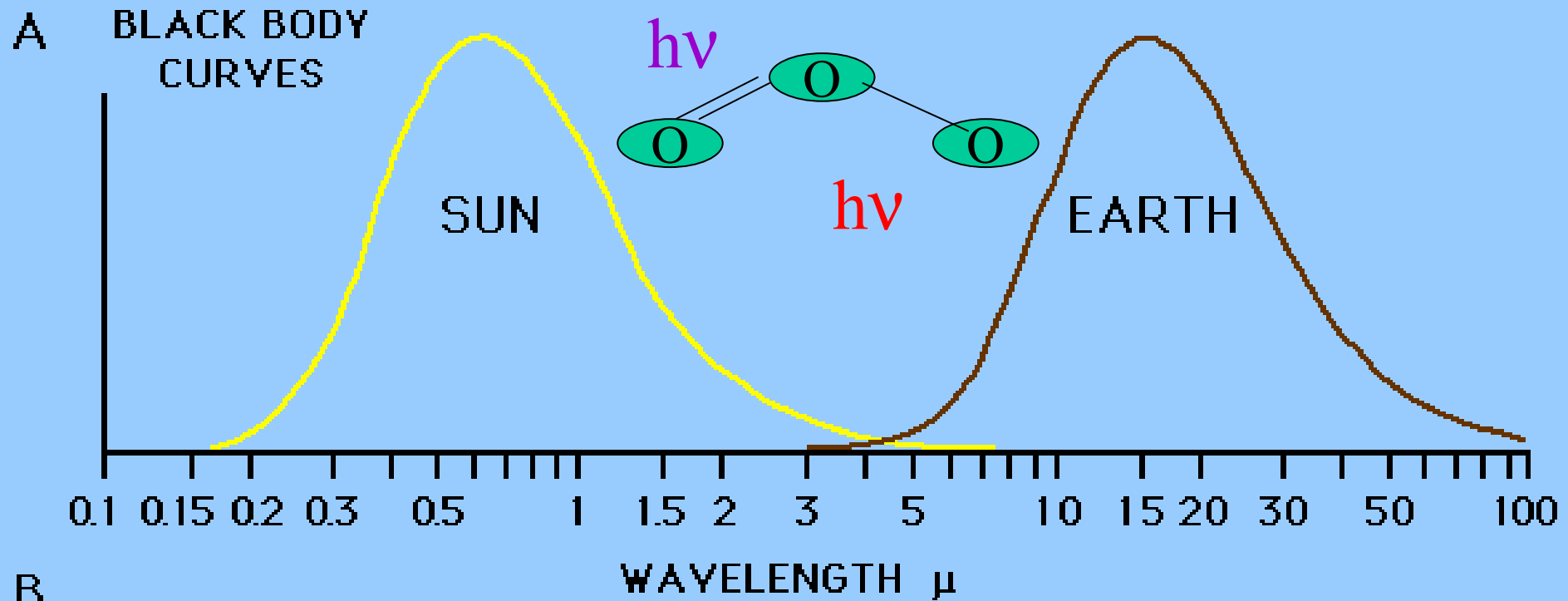
# Ozono (οζειν=olor)

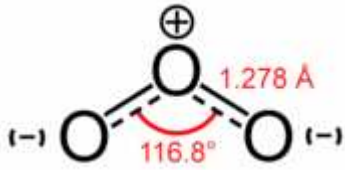
$h\nu$



$h\nu$

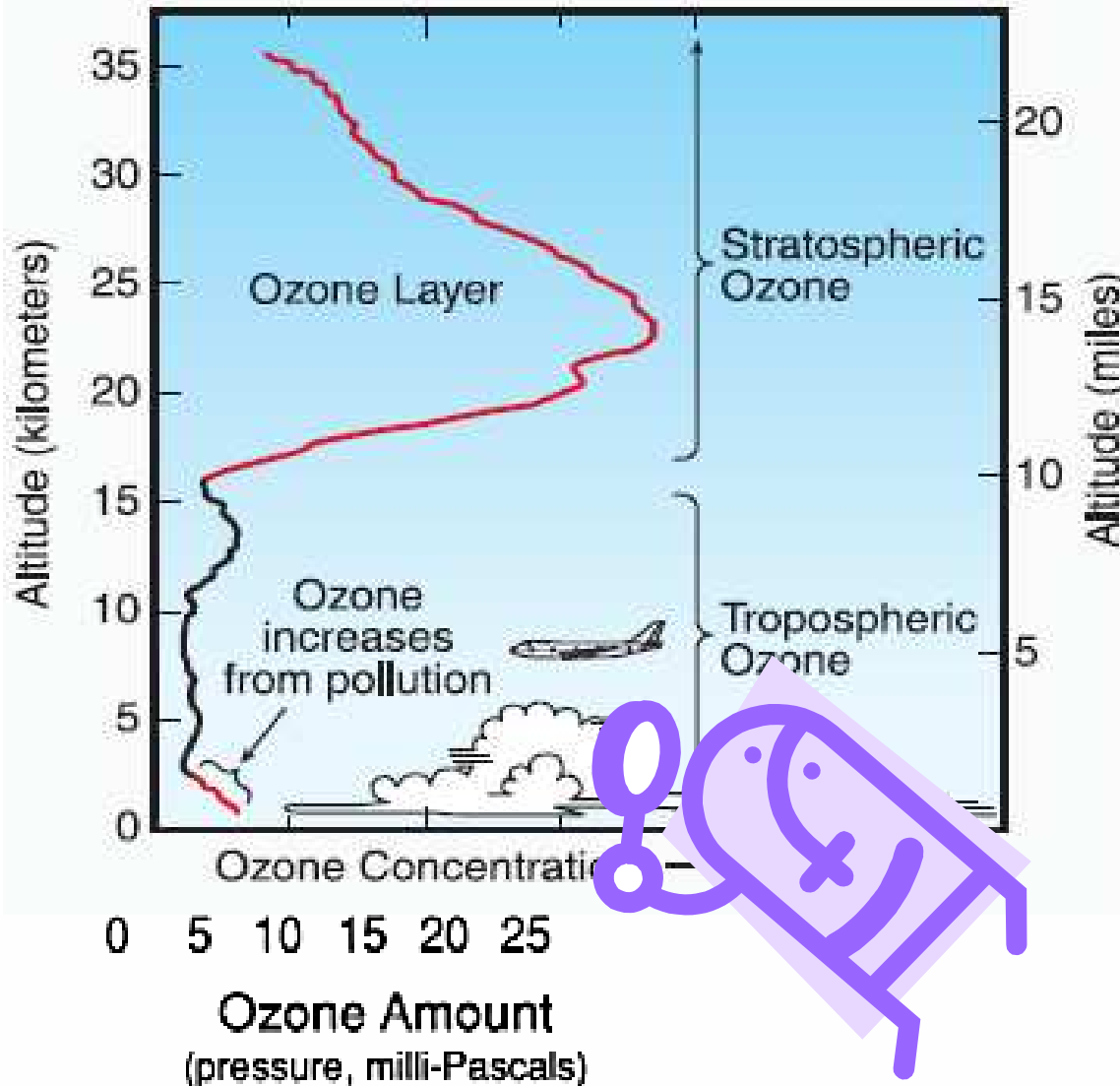






# ¿Dónde está el ozono?

Ozone in the Atmosphere

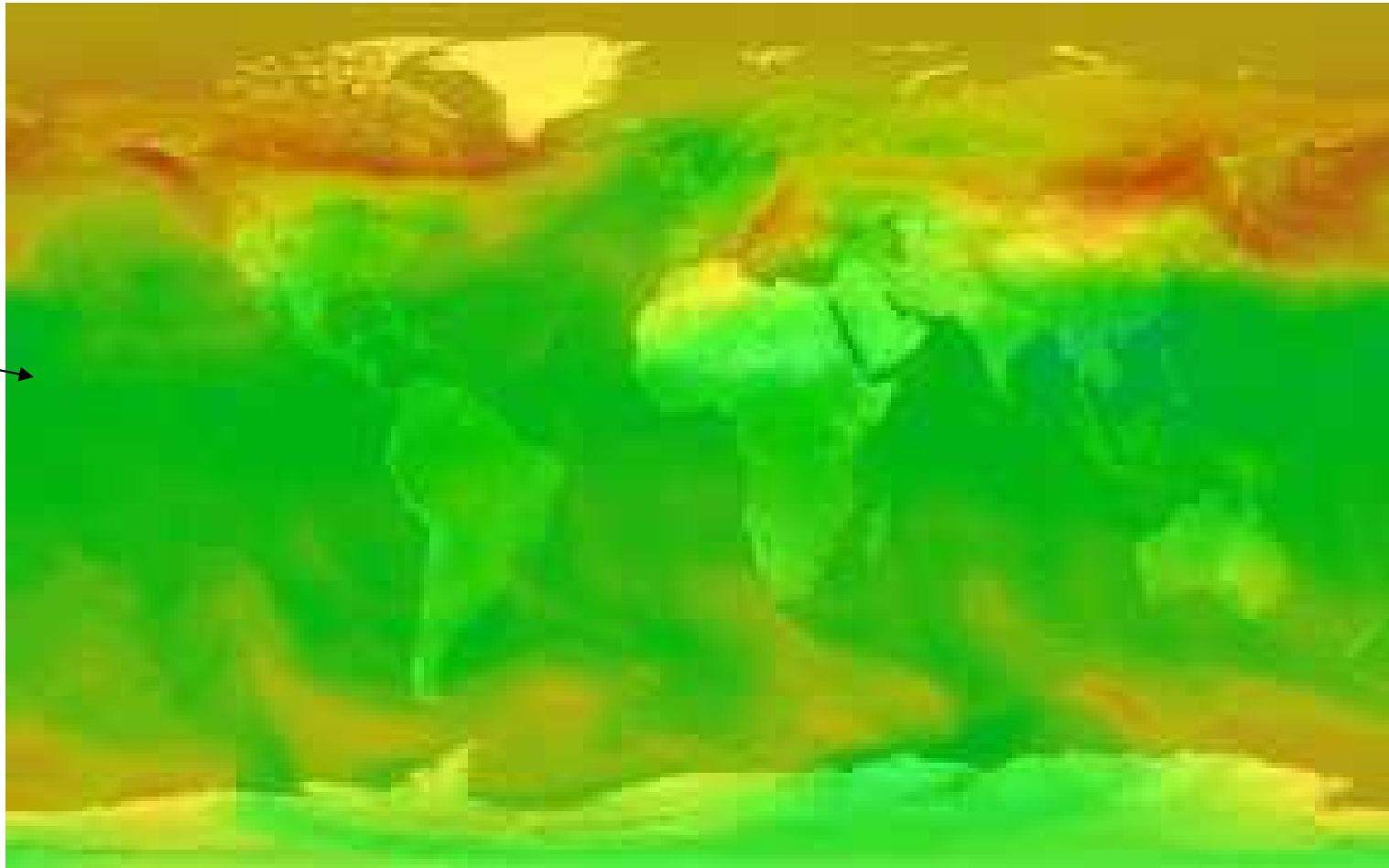
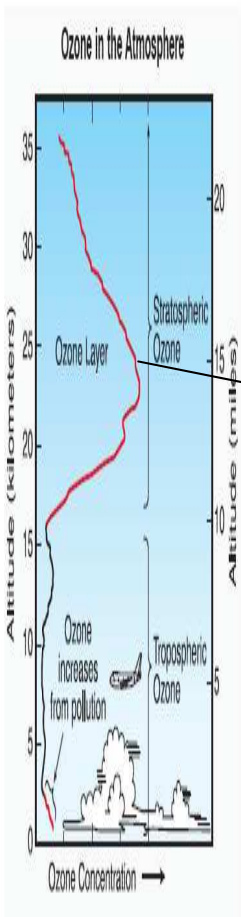
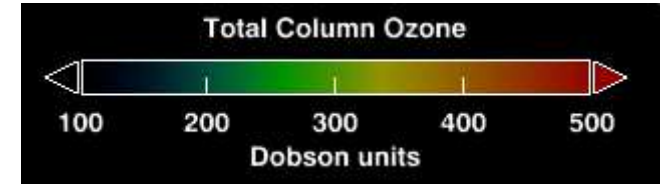


1e	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contains 90% of Atmospheric Ozone</li> <li>• Beneficial Role: Acts as Primary UV Radiation Shield</li> <li>• Current Issues: – Long-term Global Downward Trends – Springtime Antarctic Ozone Hole Each Year</li> </ul>
1e	<ul style="list-style-type: none"> <li>•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



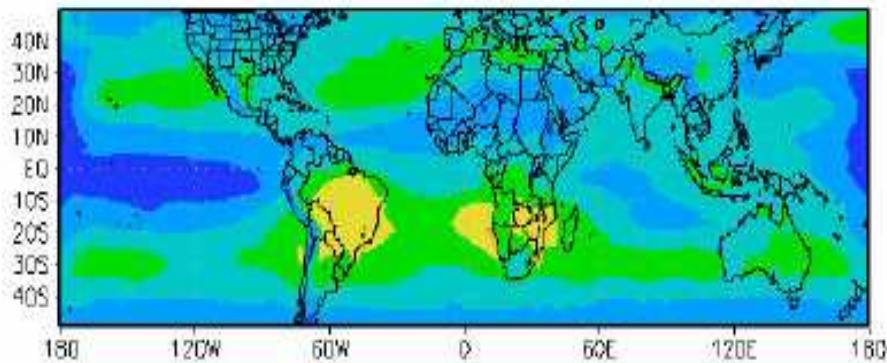
# Ozono **Total**

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

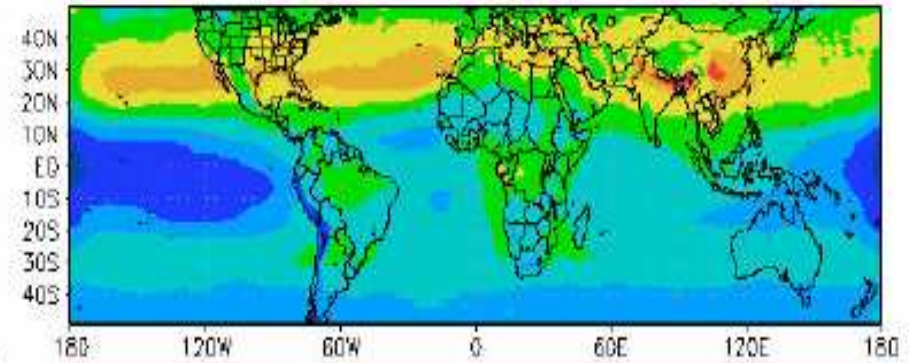


## Seasonal Depictions of Climatological Tropospheric Ozone Residual (TOR) 1979-2000

SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) DJF 1979-2000

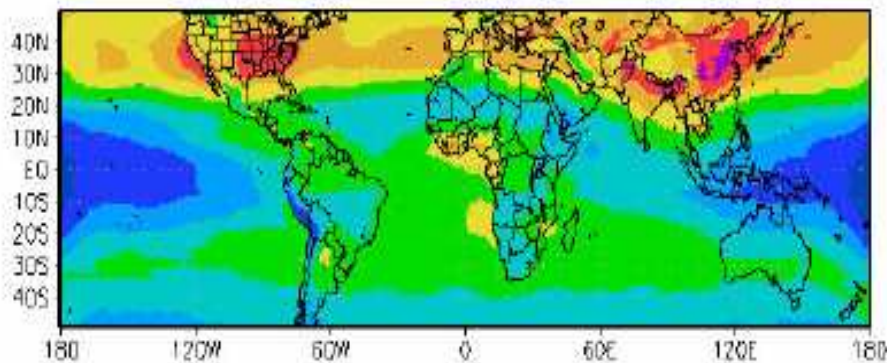


SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) MAM 1979-2000

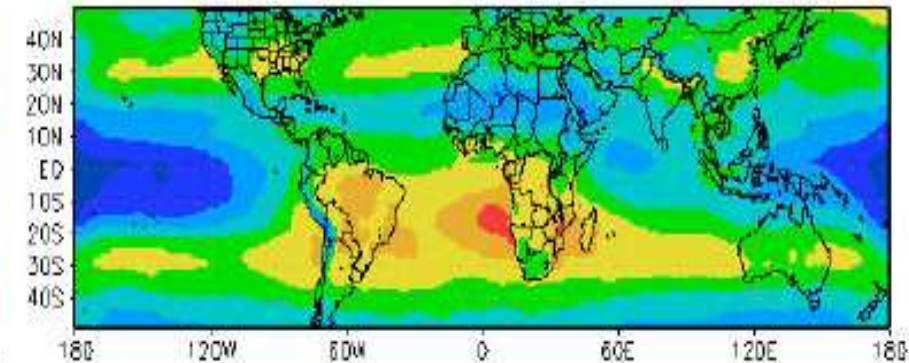


## Ozono en la tropósfera

SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) JJA 1979-2000



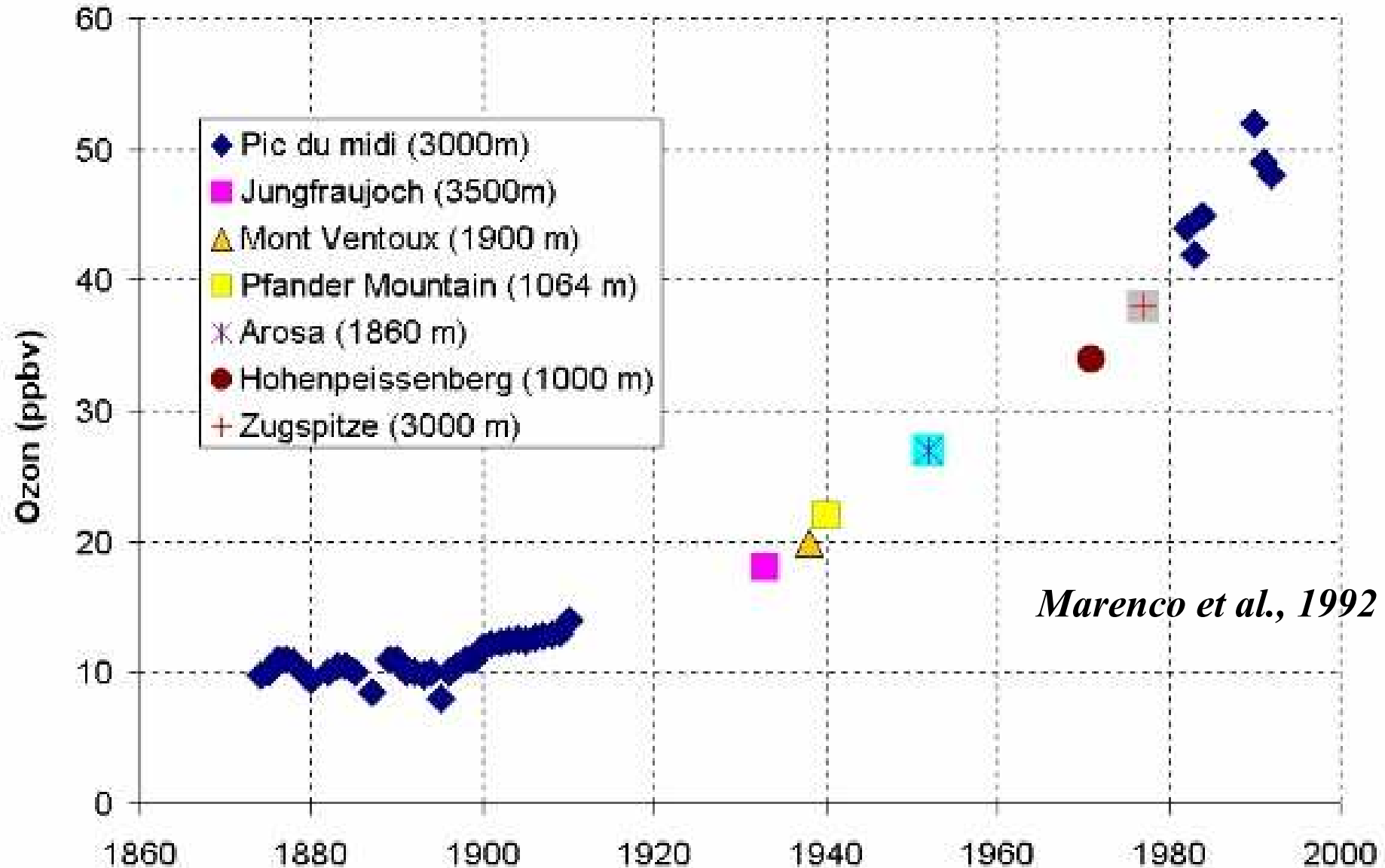
SBUV Tropospheric Ozone Residual (TOR) SON 1979-2000



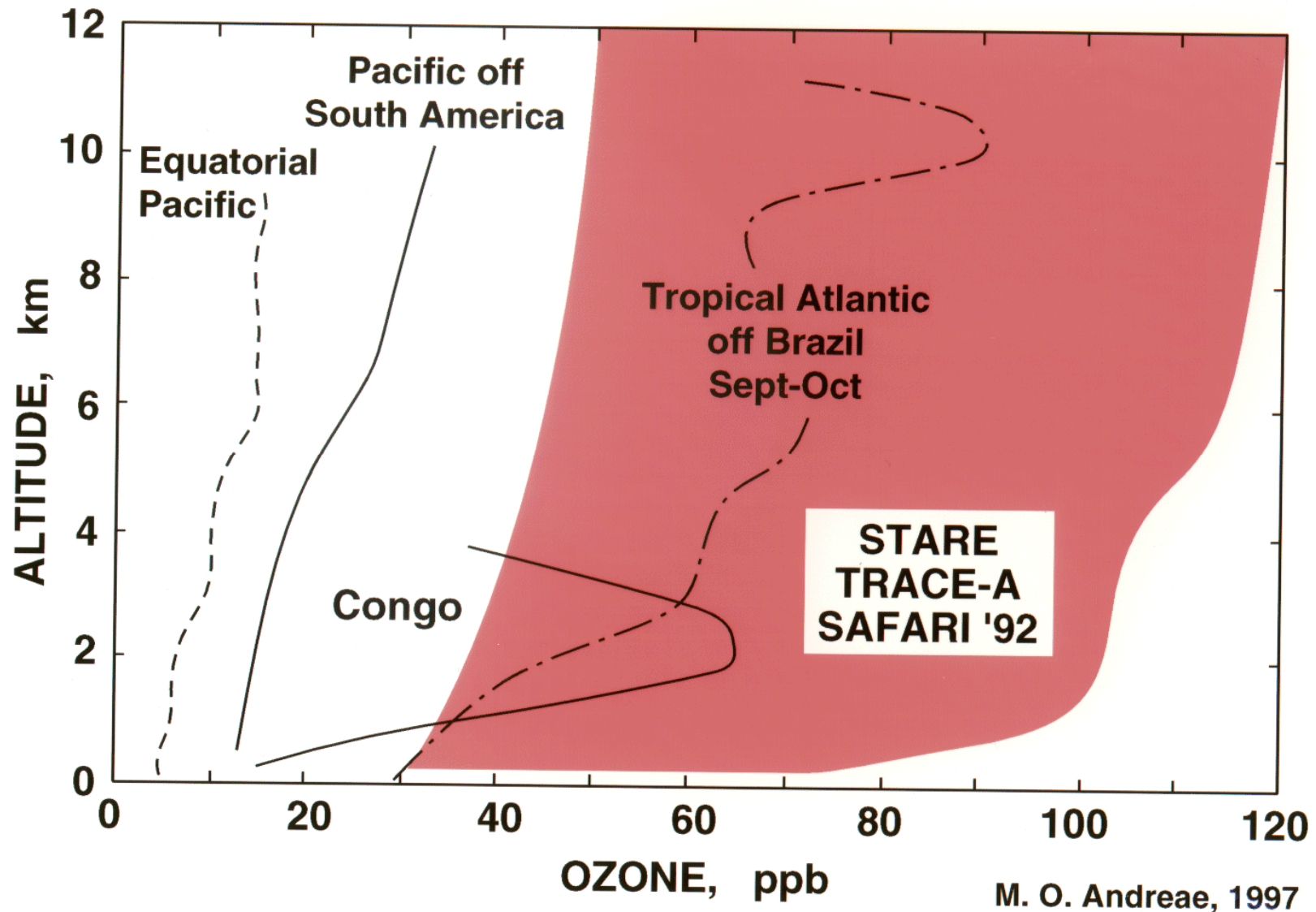
*Fishman et al, 2003*



# El ozono aumenta en la tropósfera



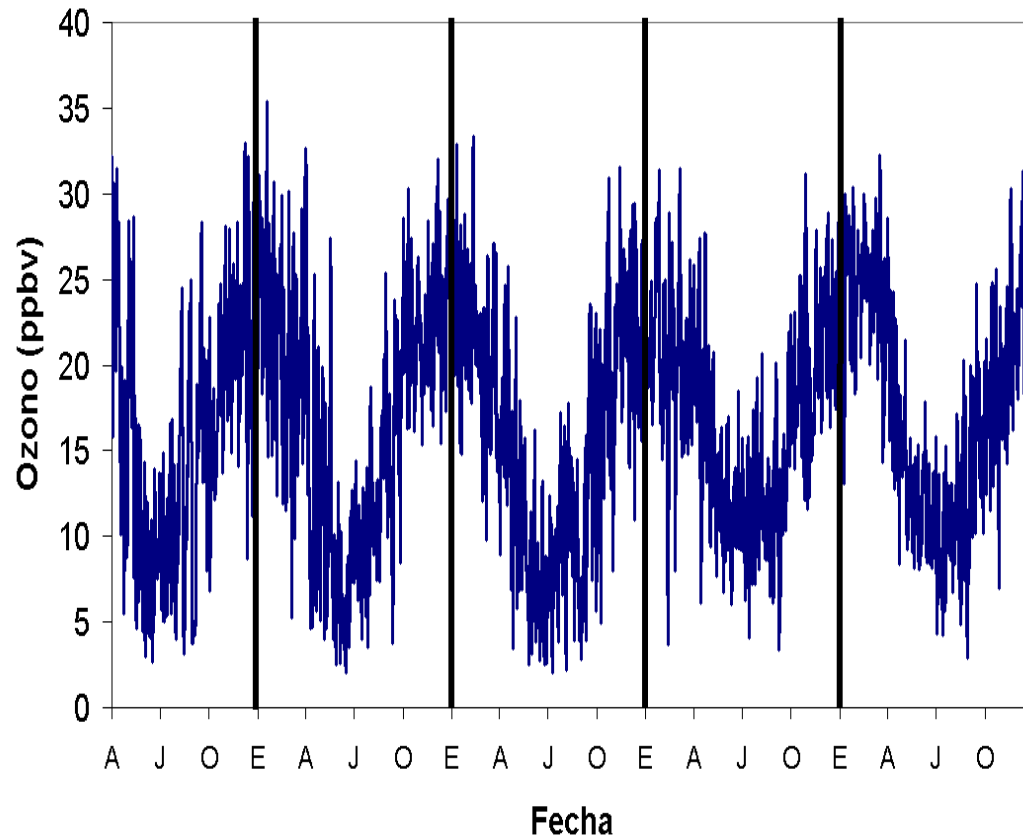
# “Smog” fotoquímico: no sólo un problema urbano



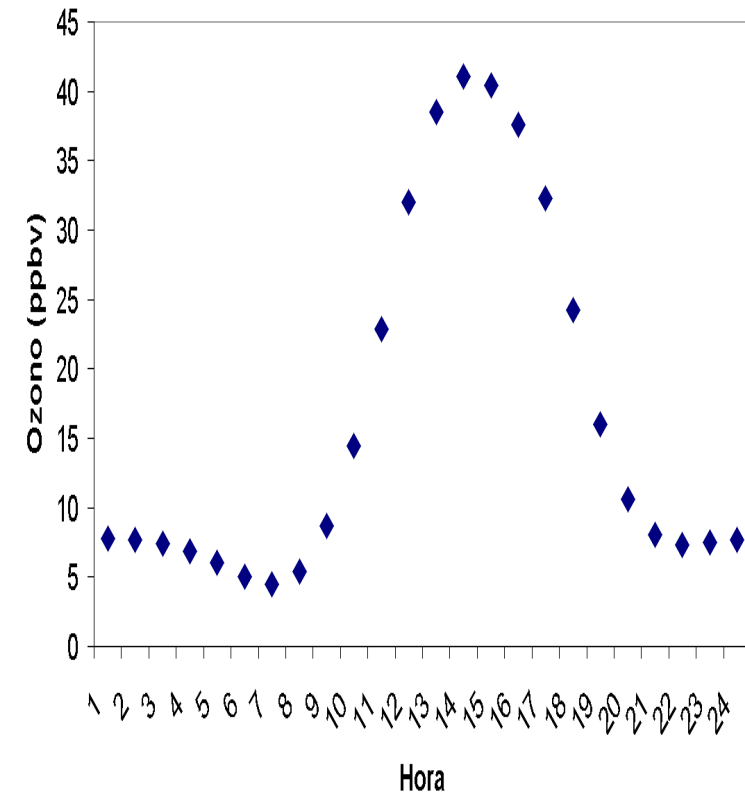


Fuente: <http://www.asrm.cl/sitio/pag/aire/indexjs3aireindgasesdemo.asp>

Ozono promedio diario (1997-2001)

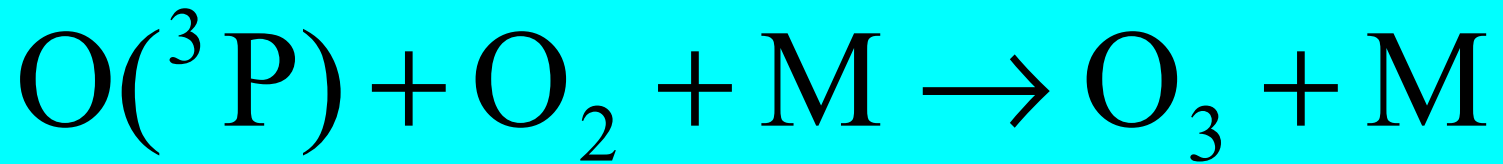


Ciclo diario promedio en Santiago (1997-2001)



Máximo registrado: 208 ppbv (al 2001)

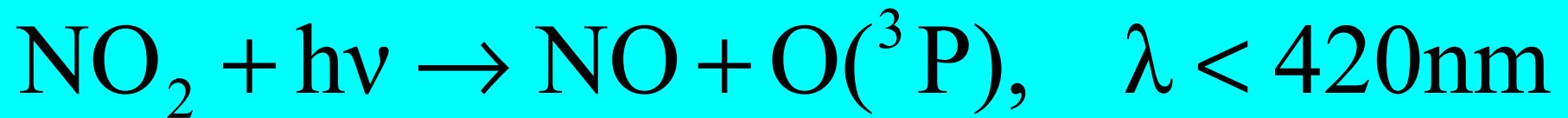
¿Cómo se forma el ozono?



En la estratósfera:

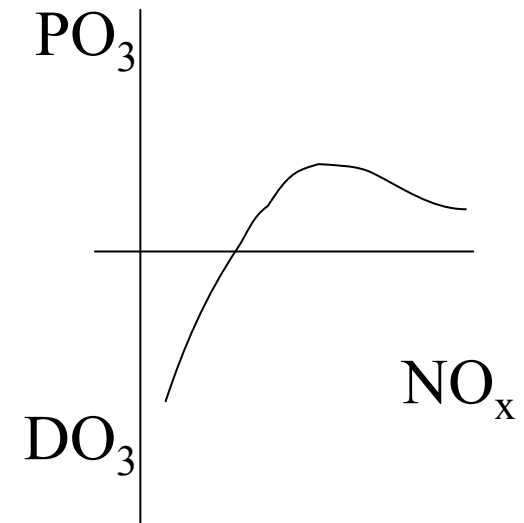


En la tropósfera, ese O(P) viene únicamente de:

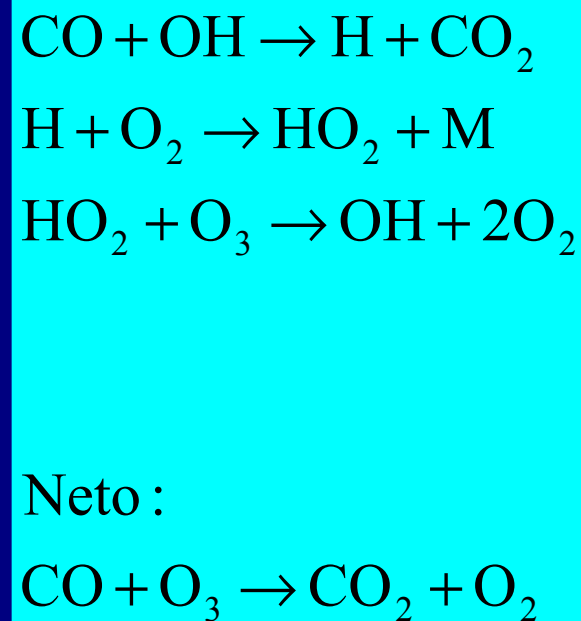
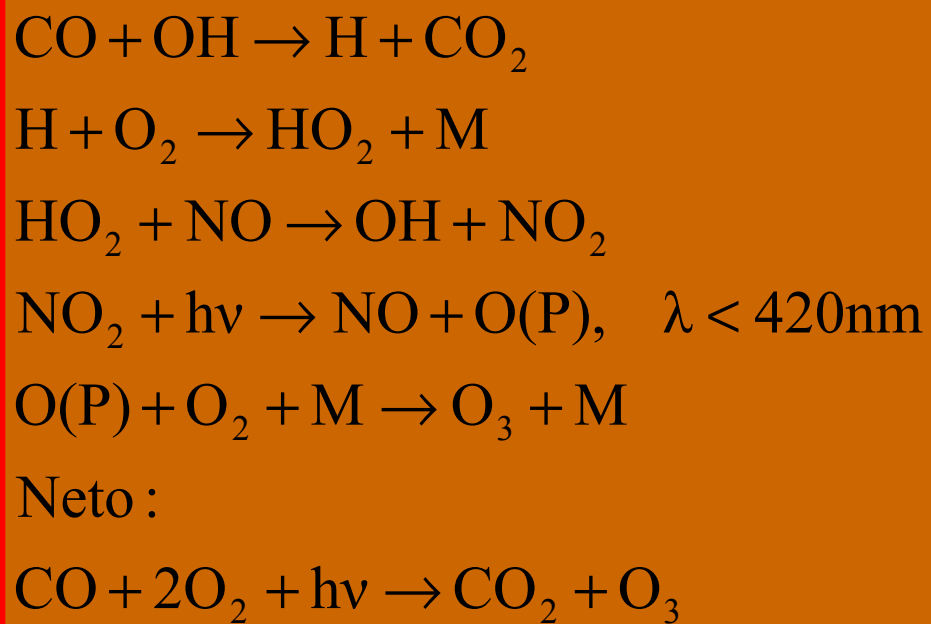
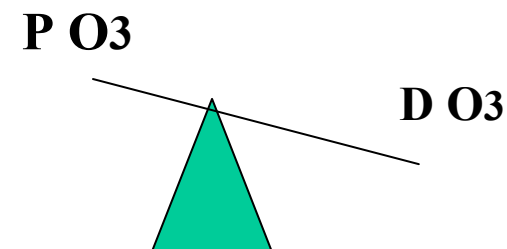
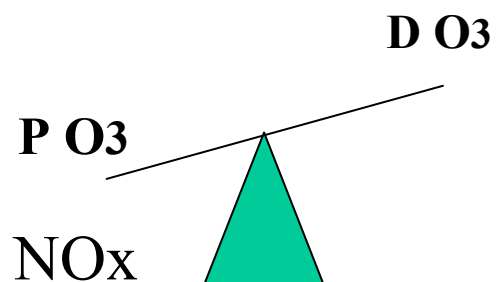


# ¿De qué depende la formación/destrucción de ozono en la tropósfera?

- En presencia de radiación solar y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), la oxidación de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  y NMHC da lugar a la formación de ozono
- En ausencia de  $\text{NO}_x$ , los mismos procesos conllevan a la destrucción de ozono



# Rol de los óxidos de nitrógeno

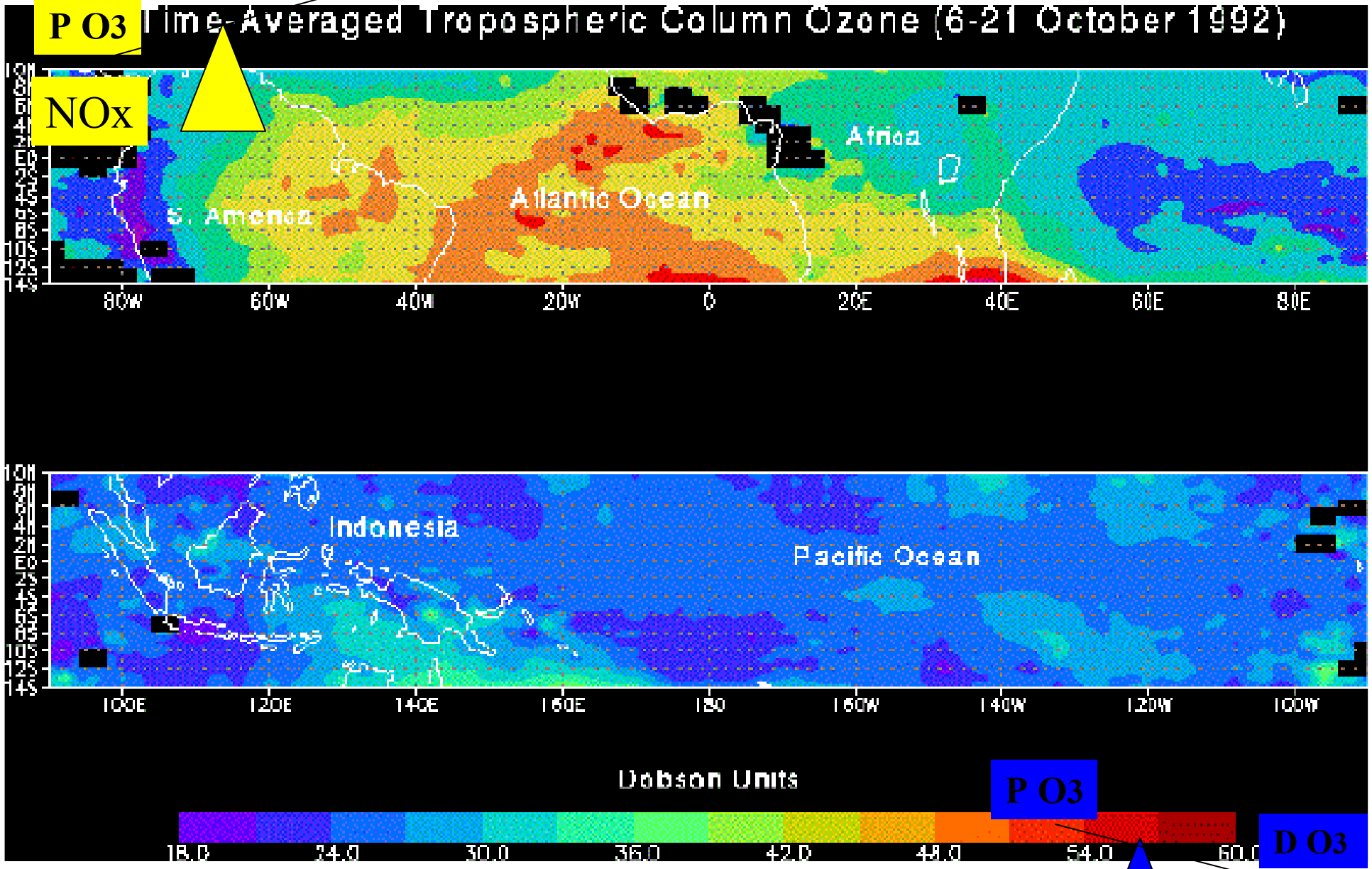




D O3

P O3

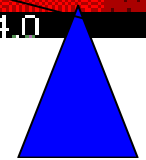
NOx



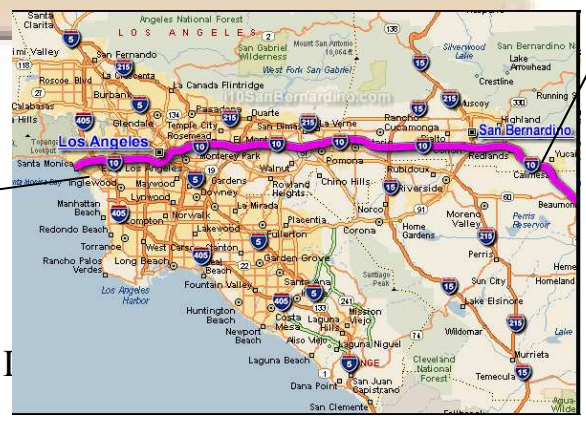
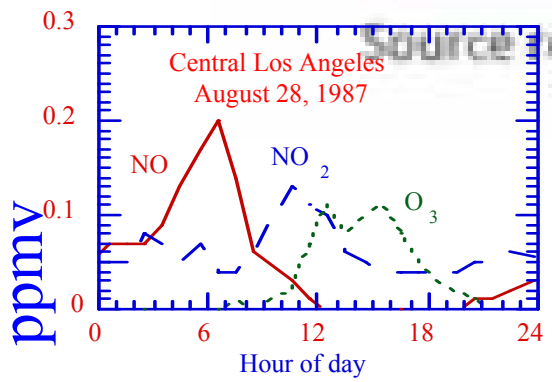
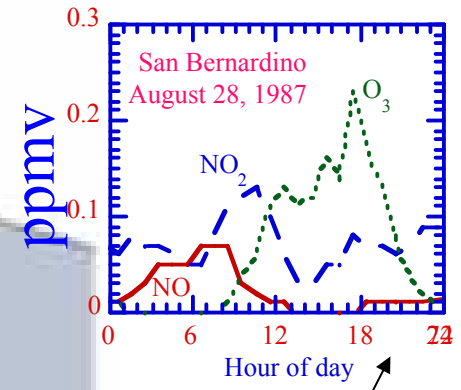
Dobson Units

P O3

D O3

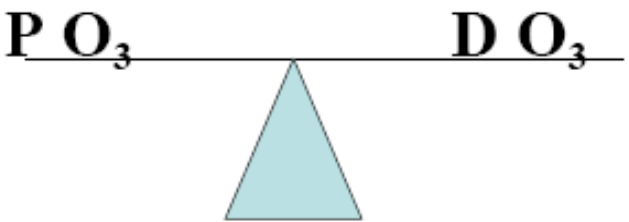
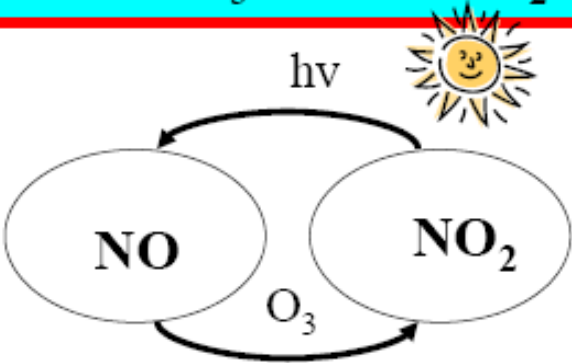
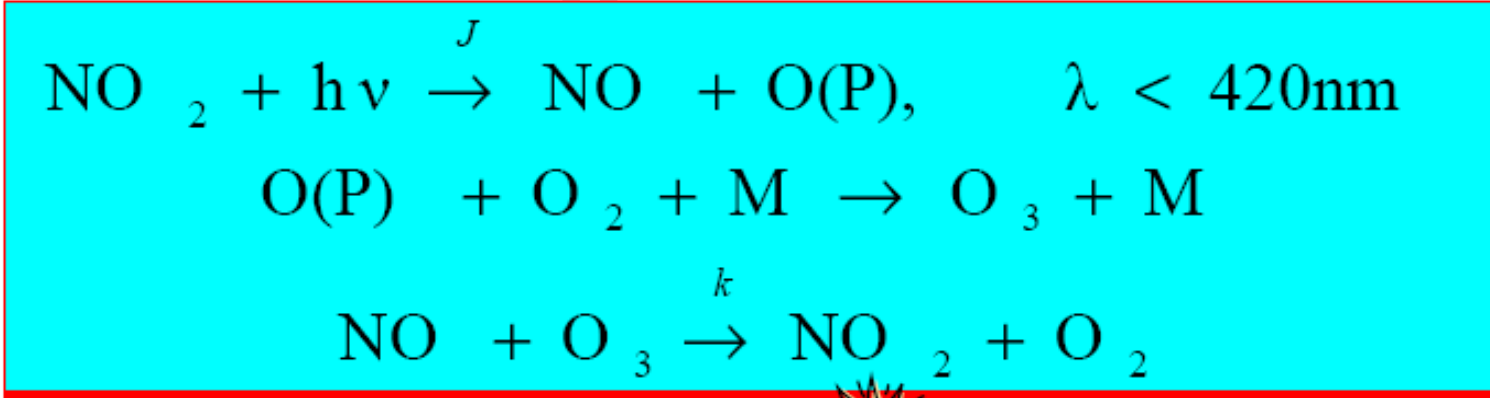


En presencia de “mucho” NO, el ozono se titula (“titration”): los máximos ocurren viento abajo de las fuentes de NO



GF 3022 I

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



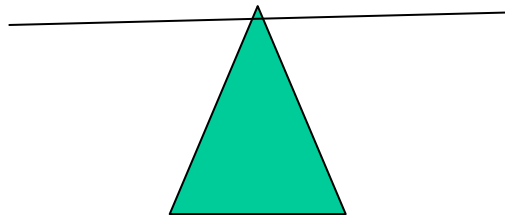
$$[\text{O}_3] = \frac{J[\text{NO}_2]}{k[\text{NO}]}$$

# Parámetro de estado fotoestacionario:

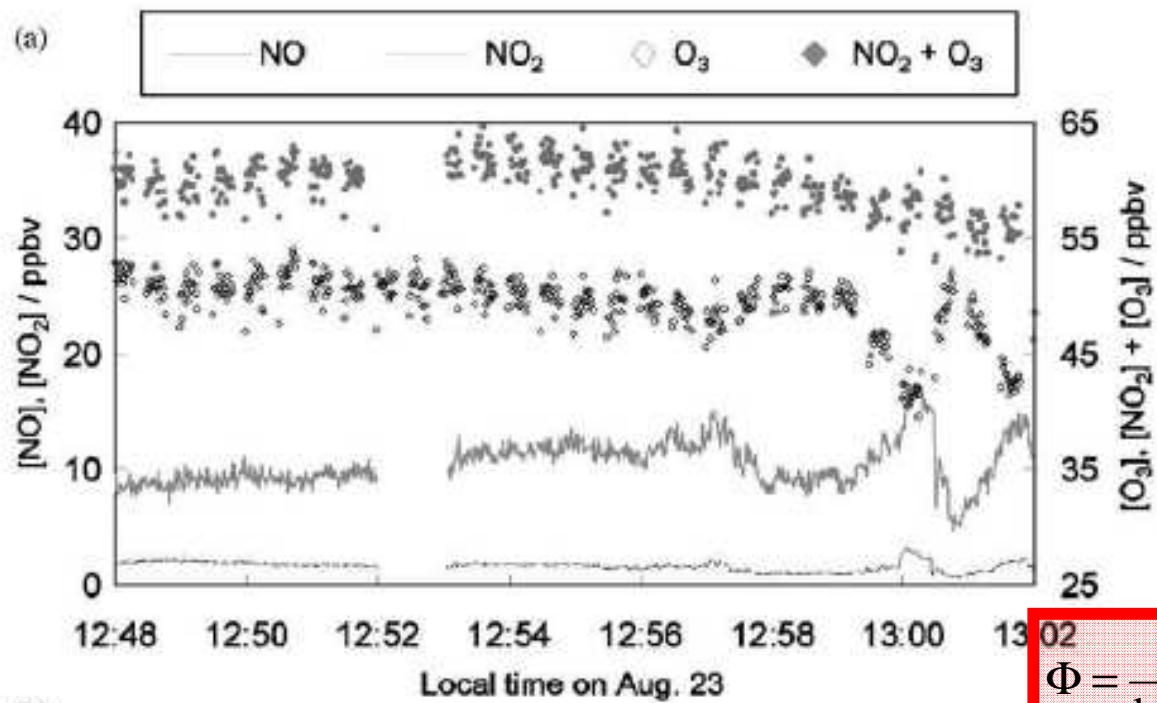
$$\Phi = \frac{J[\text{NO}_2]}{k[\text{NO}][\text{O}_3]} \approx 1$$

**P O<sub>3</sub>**

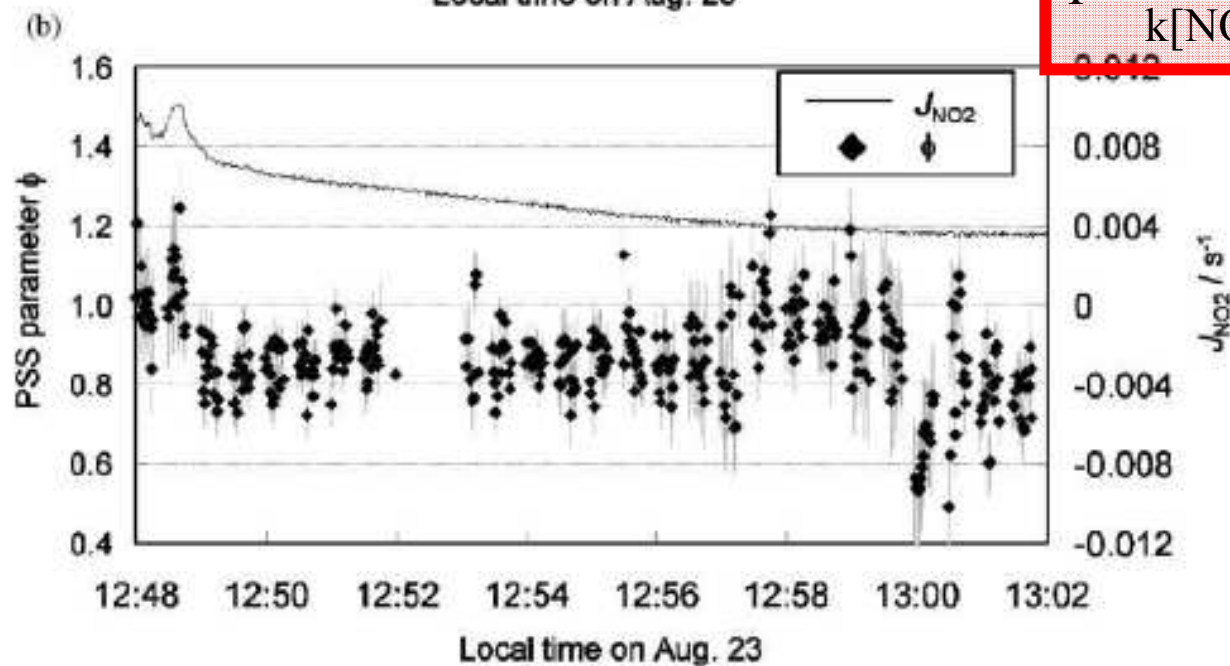
**D O<sub>3</sub>**



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

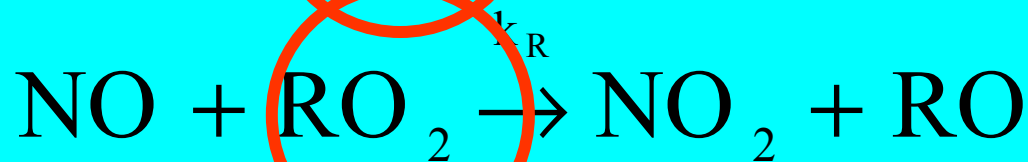
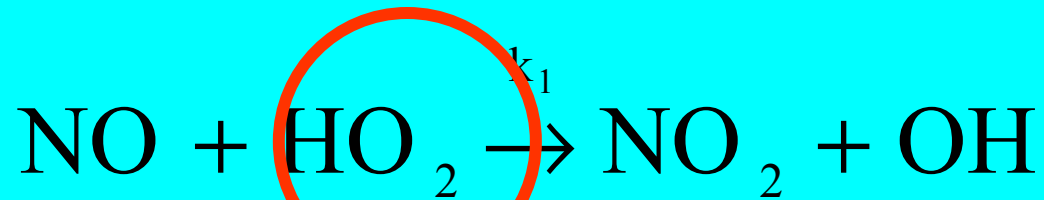
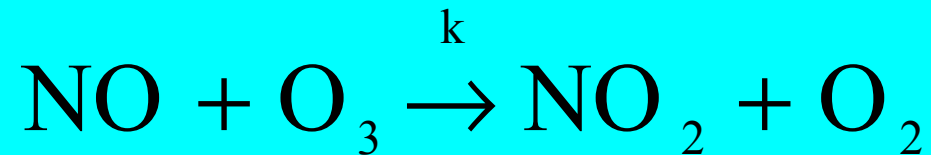
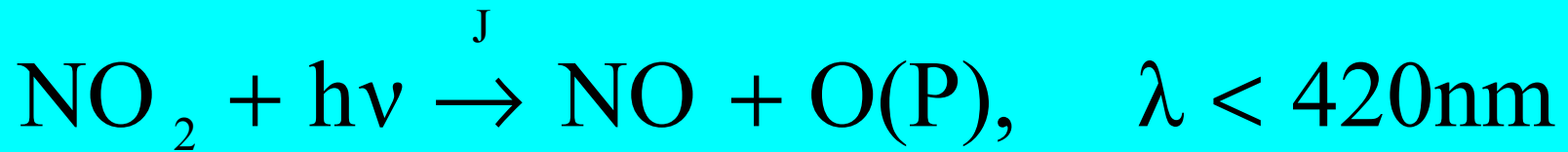


$$\Phi = \frac{J[NO_2]}{k[NO][O_3]} \approx 1$$



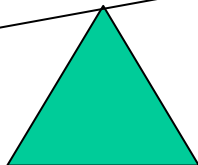
Osaka, Japon (Matsumoto et al, 2006)

En condiciones rurales o “moderadamente sucias”



P O<sub>3</sub>

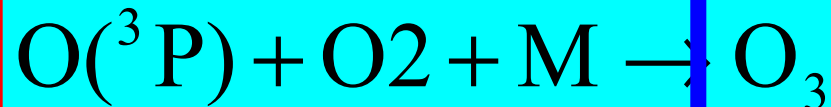
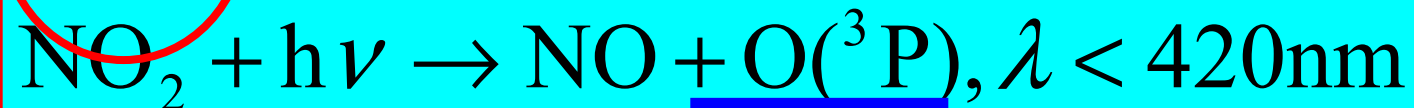
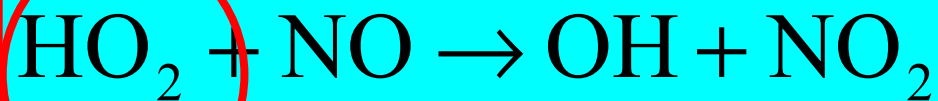
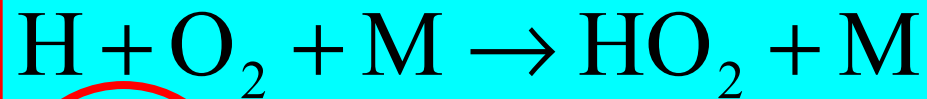
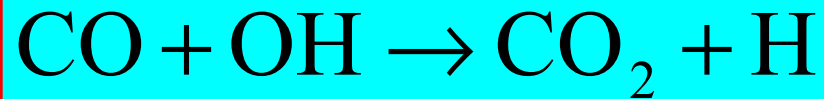
D O<sub>3</sub>



**¡Los peróxidos oxidan NO sin consumir ozono!**

¿De dónde vienen los oxidantes?

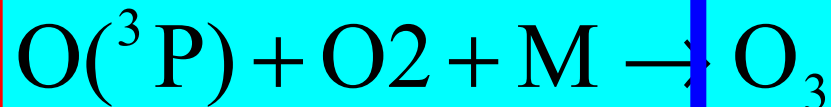
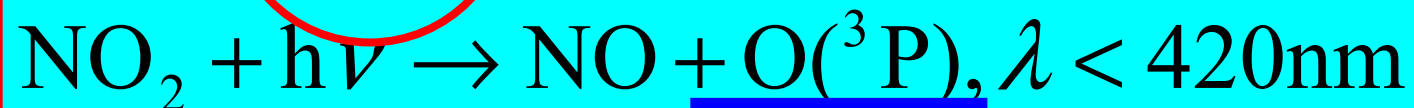
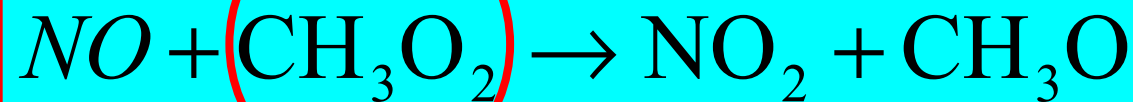
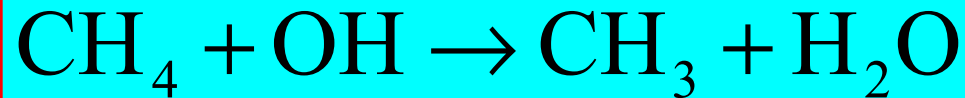
Ozono desde CO (en presencia de NO<sub>x</sub>)



Pero  $\tau$  de CO es de varias semanas, ergo la oxidación de CO poco importante en la atmósfera urbana

¿De dónde vienen los oxidantes?

Ozono desde CH<sub>4</sub> (en presencia de NO<sub>x</sub>)

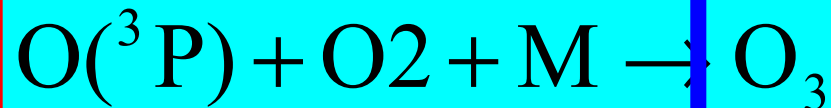
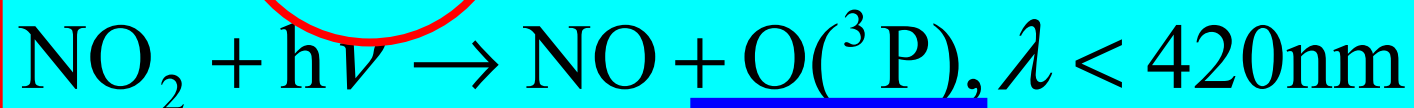
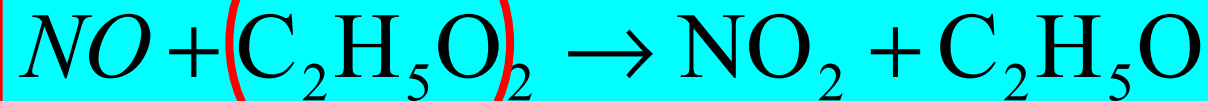
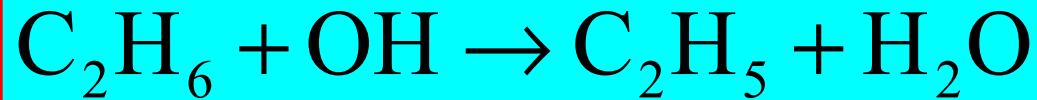


Pero  $\tau$  del metano es muy largo y tampoco es importante en la atmósfera urbana



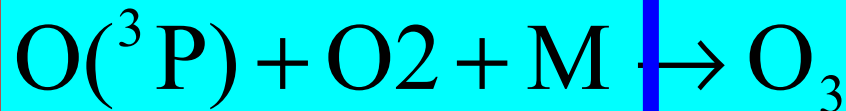
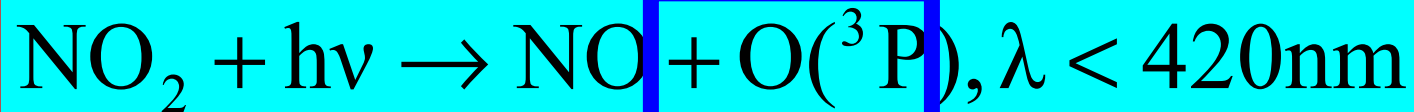
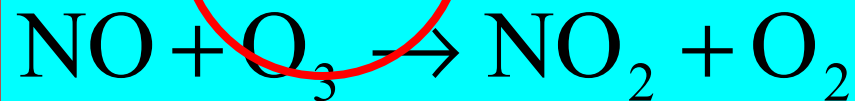
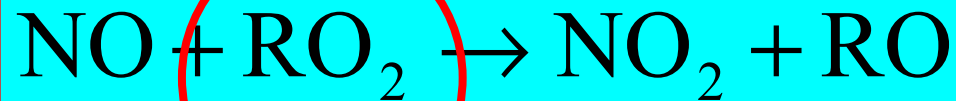
¿De dónde vienen los oxidantes?

Ozono desde etano  $C_2H_6$  (en presencia de  $NO_x$ )



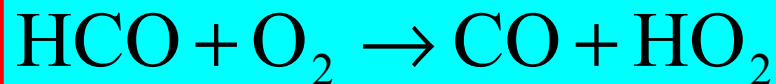
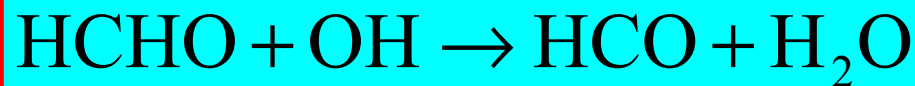
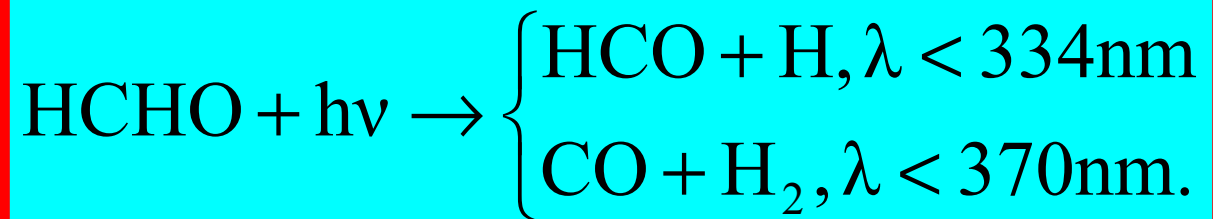
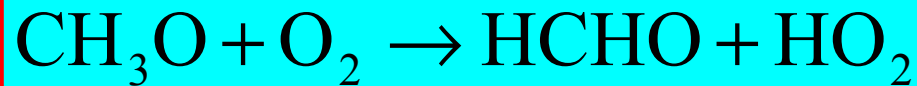
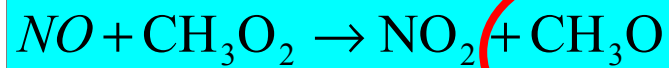
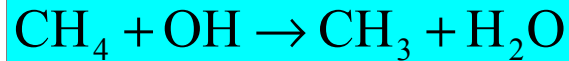
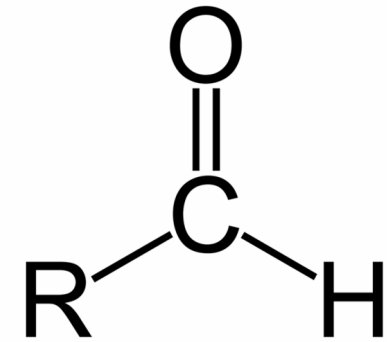
¿De dónde vienen los oxidantes?

En general: desde ROG (en presencia de NO<sub>x</sub>)



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

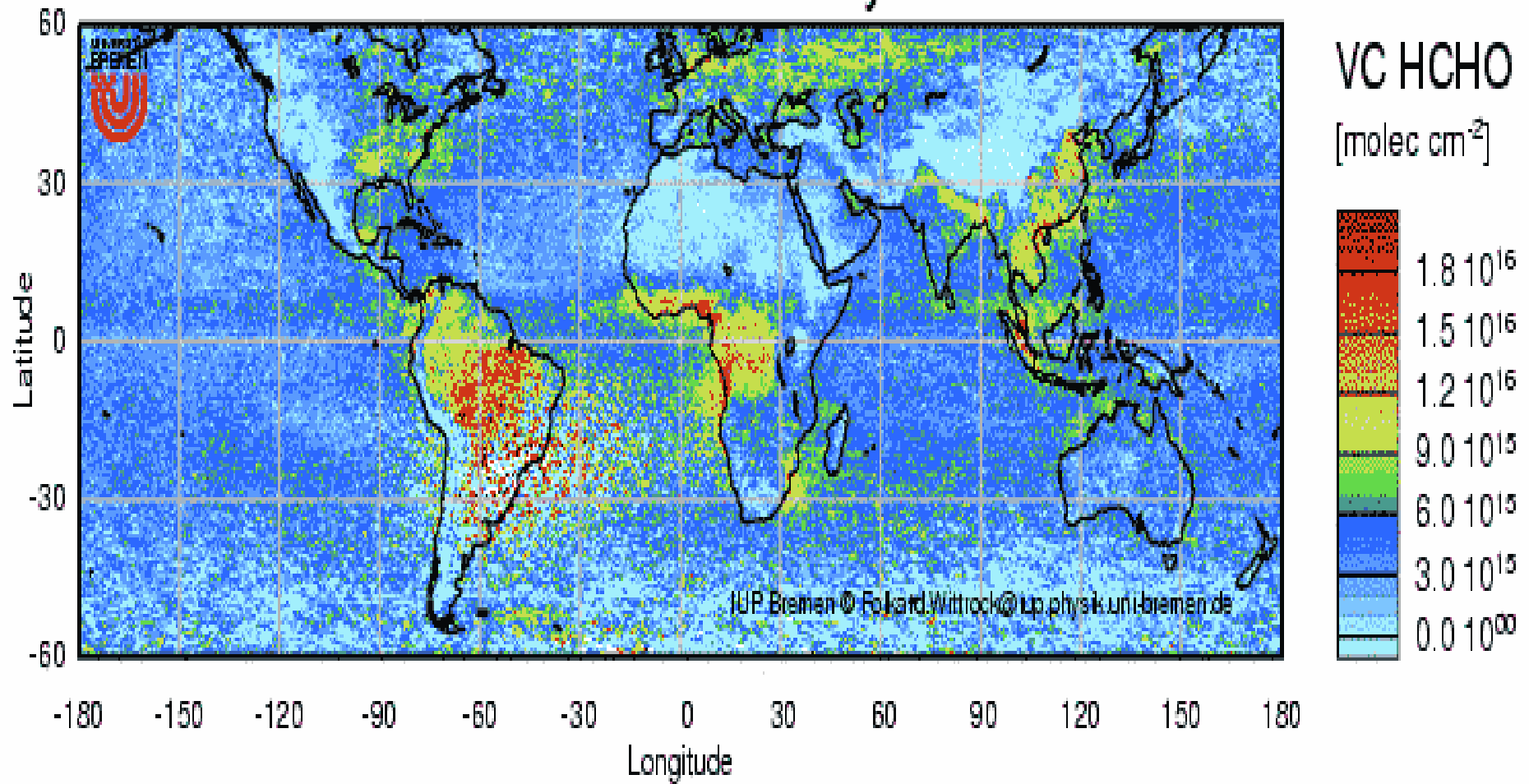
# Subproductos lacrimógenos: e.g., formaldehídos



Producción de  
precursores de  
ozono

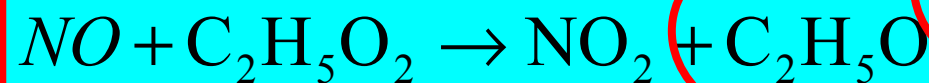
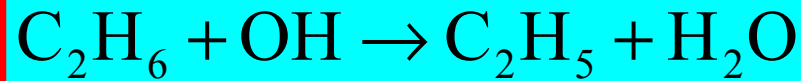
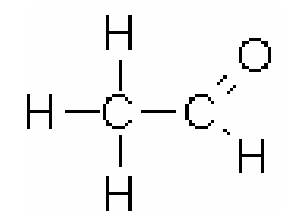


# SCIAMACHY Formaldehyde 2005

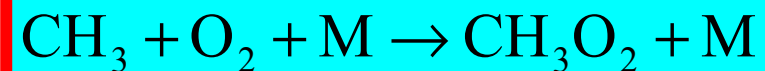
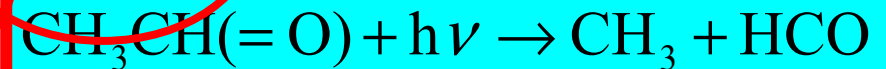


e.g, [http://www.iup.uni-bremen.de/doas/hcho\\_from\\_scia.htm](http://www.iup.uni-bremen.de/doas/hcho_from_scia.htm)

# Subproductos lacrimógenos: e.g., acetaldehídos, ozono y peroxiacetilnitrato (PAN)

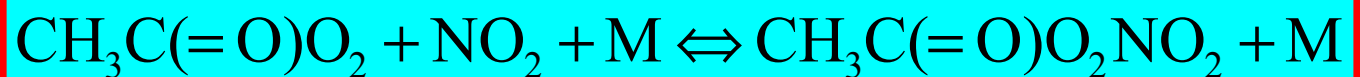
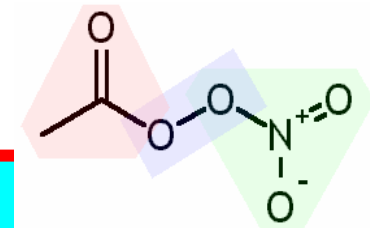


...

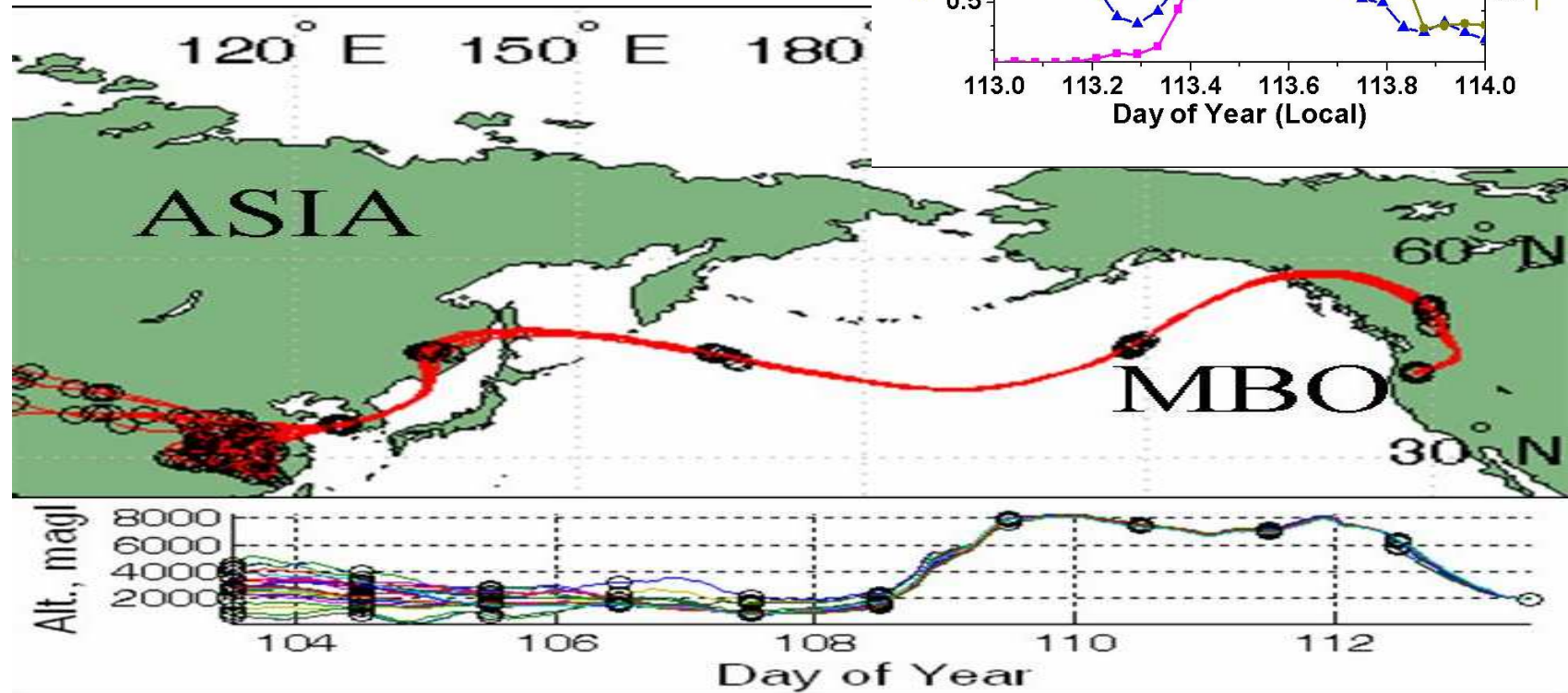
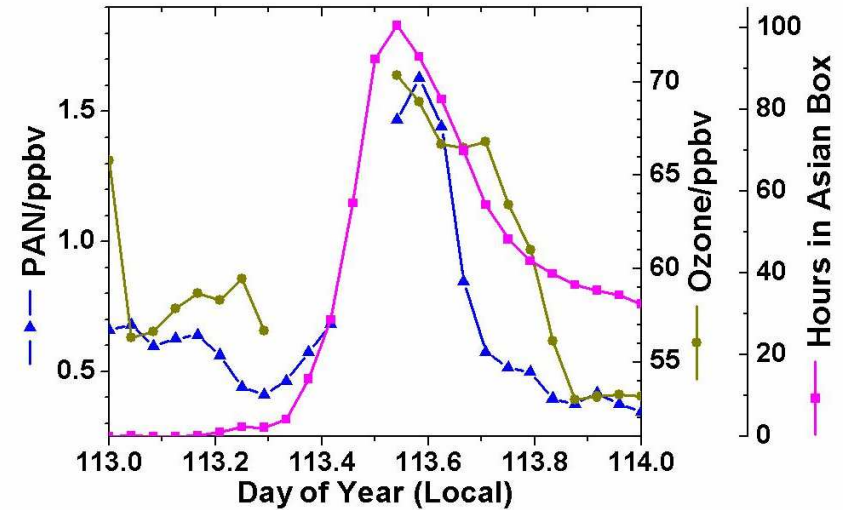
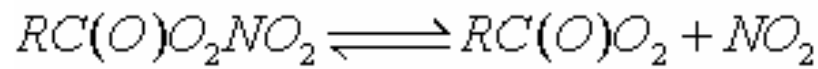


...

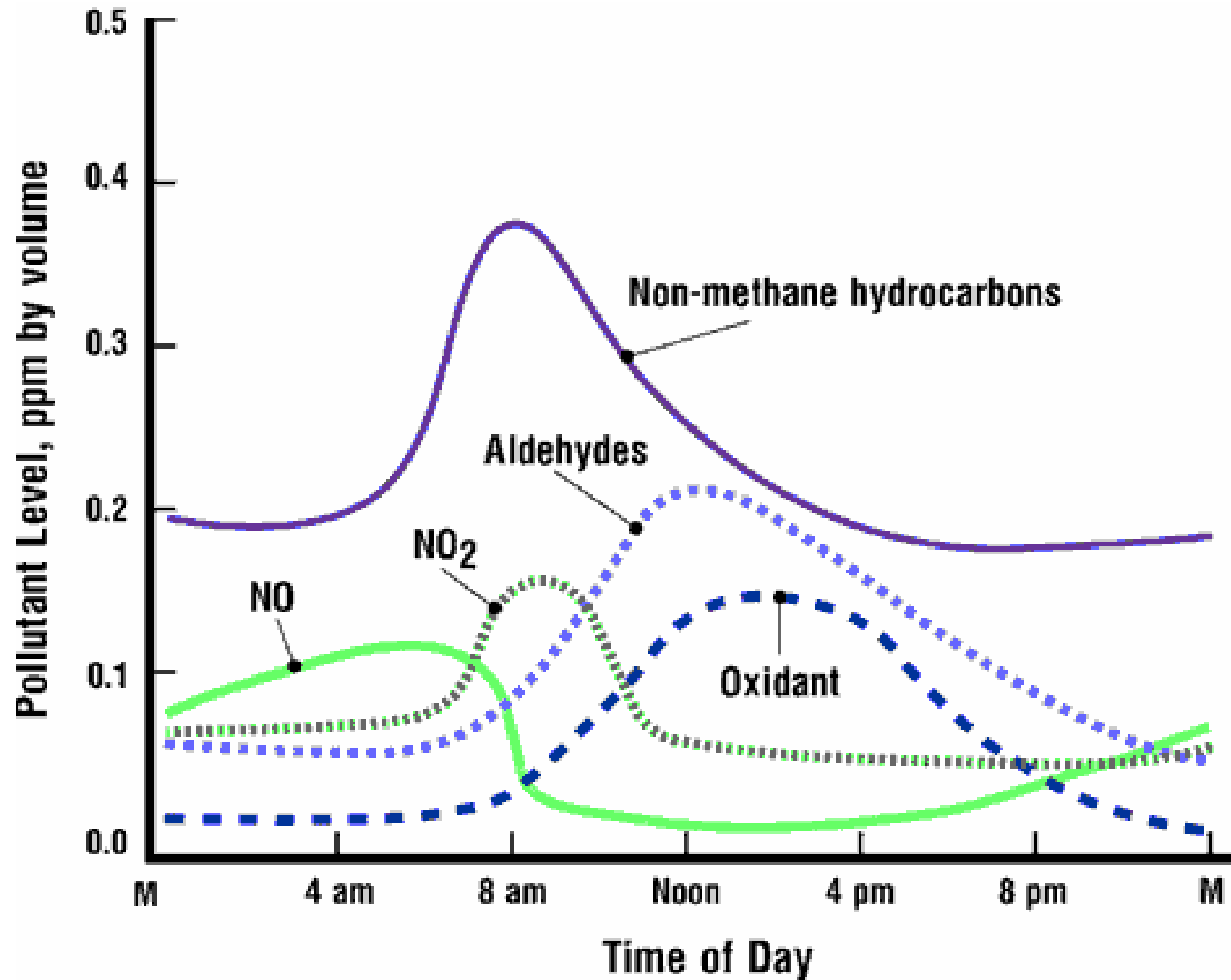
PAN:



PAN contribuye, además, al transporte de largo alcance de  $\text{NO}_2$  ..y ozono



# Típicamente





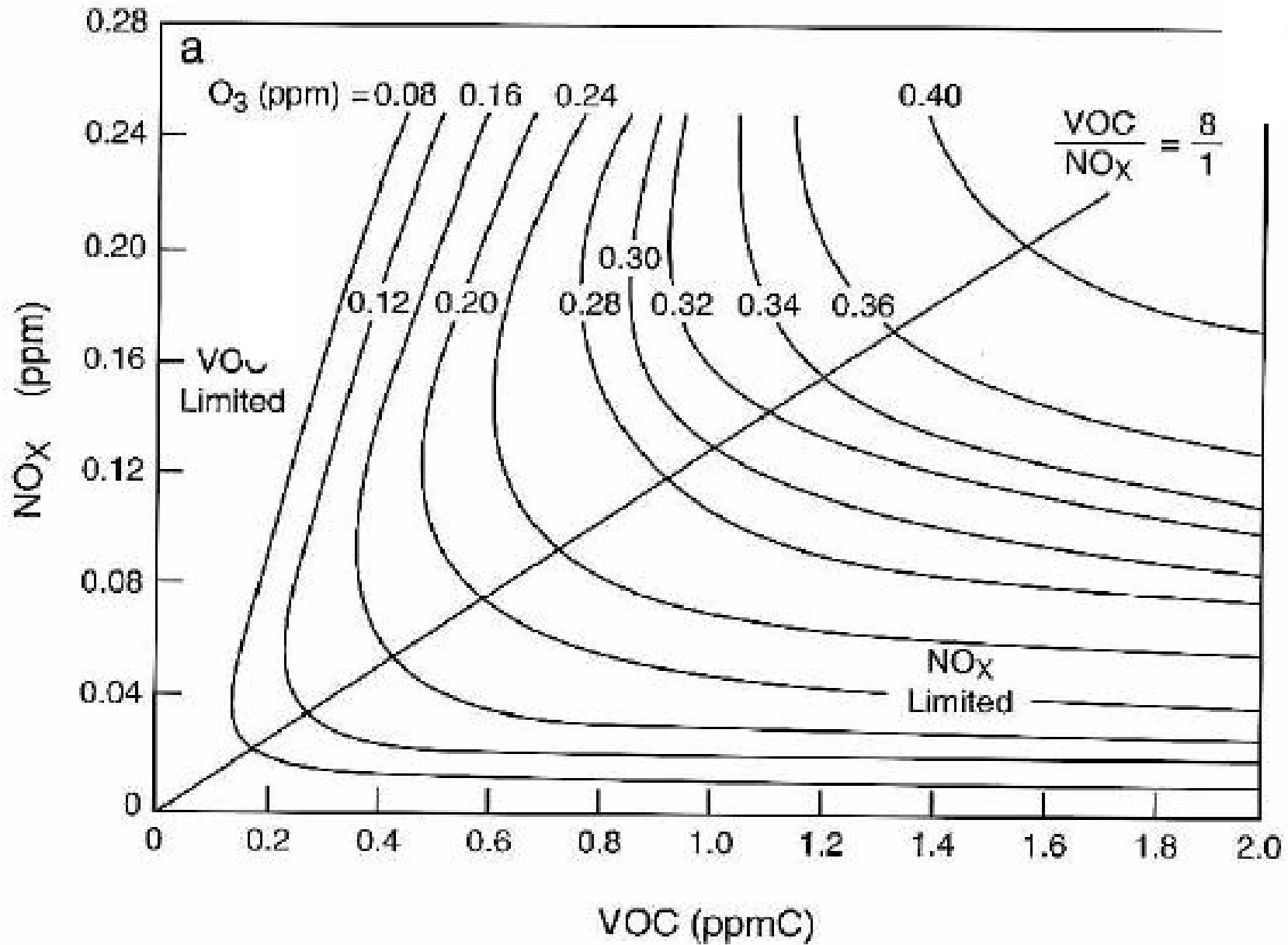
Los Angeles, CA, USA

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

ROG Species	Phot.	OH	HO <sub>2</sub>	O	NO <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>
<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

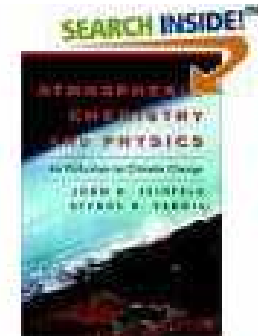
¡Cada ciudad tiene sus características!

# Ozono vs HC y NOx

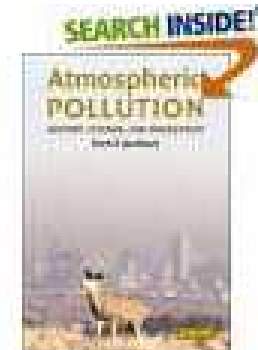


# Lecturas recomendadas

- Chap 5. Seinfeld & Pandis, 1998



- Chap. 4, Jacobson, M. 2002



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