



Dispersión atmosférica, fotoquímica y su modelación

Laura Gallardo

laura@dgf.uchile.cl

- *Dicebamus hesterna die*

- Producción vs. destrucción de ozono

- Capacidad oxidativa de la atmósfera

- Origen y destino del HO*

- Mecanismos fotoquímicos

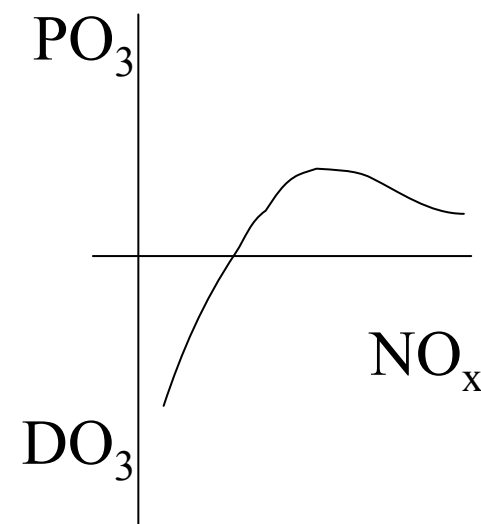
- “Master mechanism” & “smog chambers”

- Agrupamiento por estructura y por moléculas

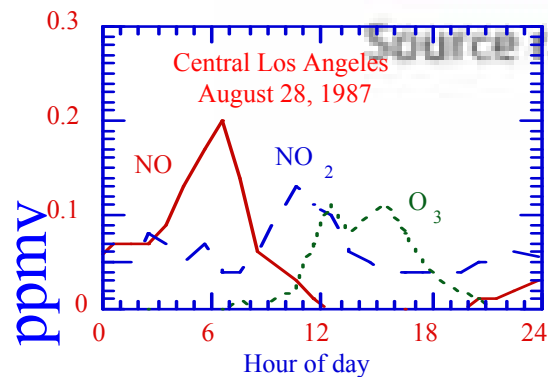
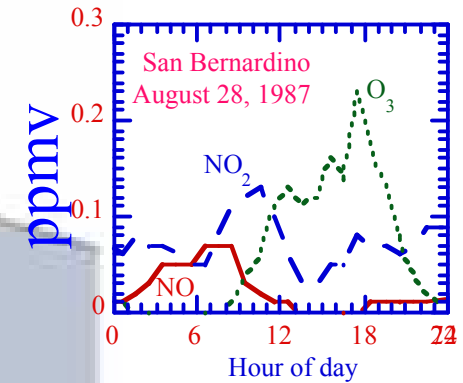
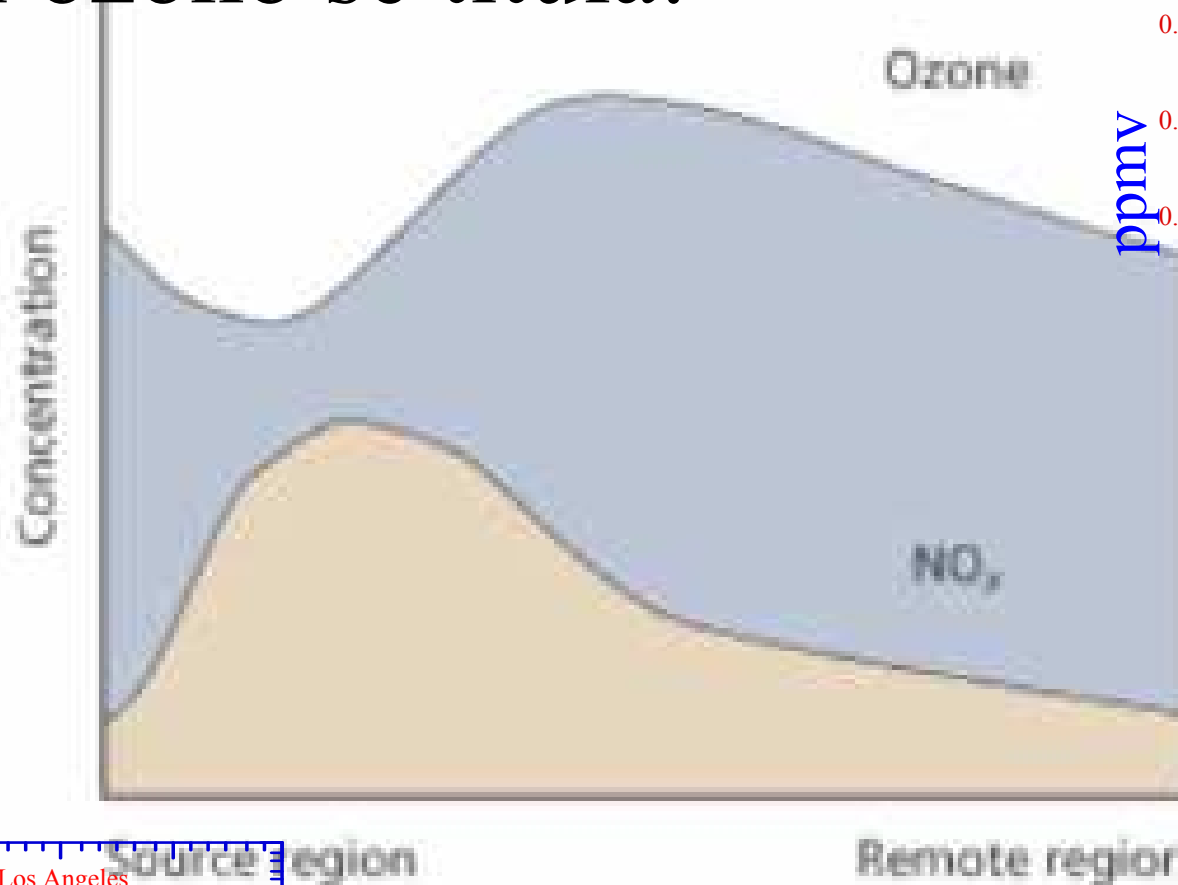


¿De qué depende la formación/destrucción de ozono en la tropósfera?

- 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

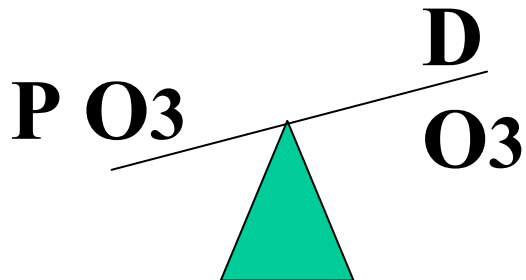
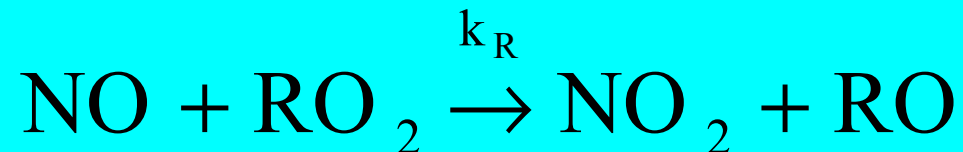
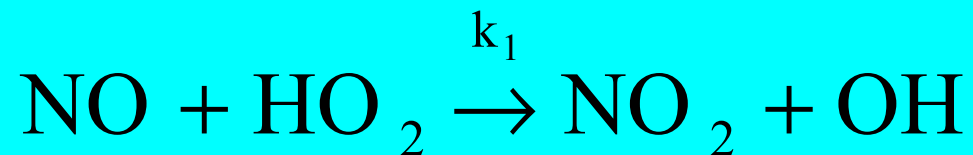
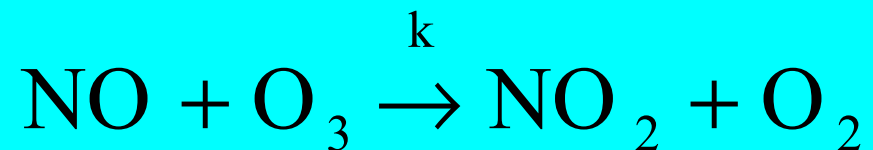
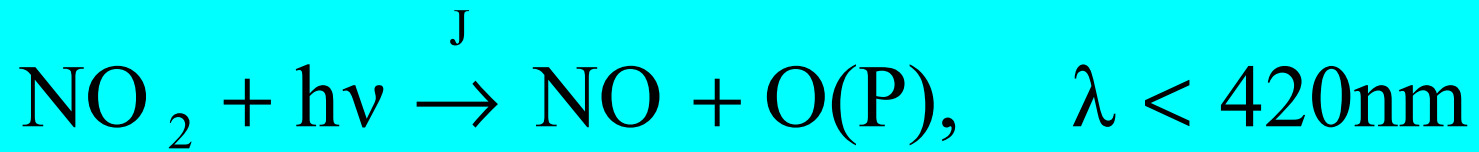


Vale notar que en presencia de “mucho” NO , el ozono se titula:



O_3 max ocurre viento abajo de las fuentes de NO

En condiciones rurales o “moderadamente sucias”



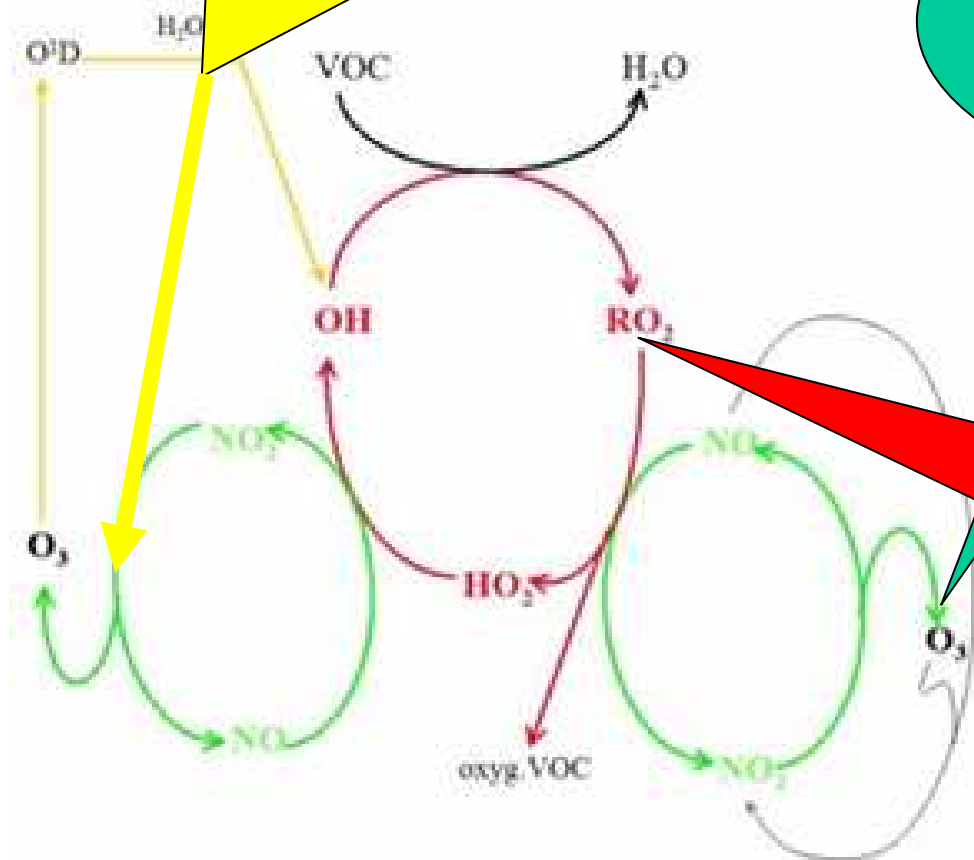
¡Los peróxidos oxidan NO sin consumir ozono!

La tasa de formación de O_3 también depende de la tasa de fotólisis

...más químicamente

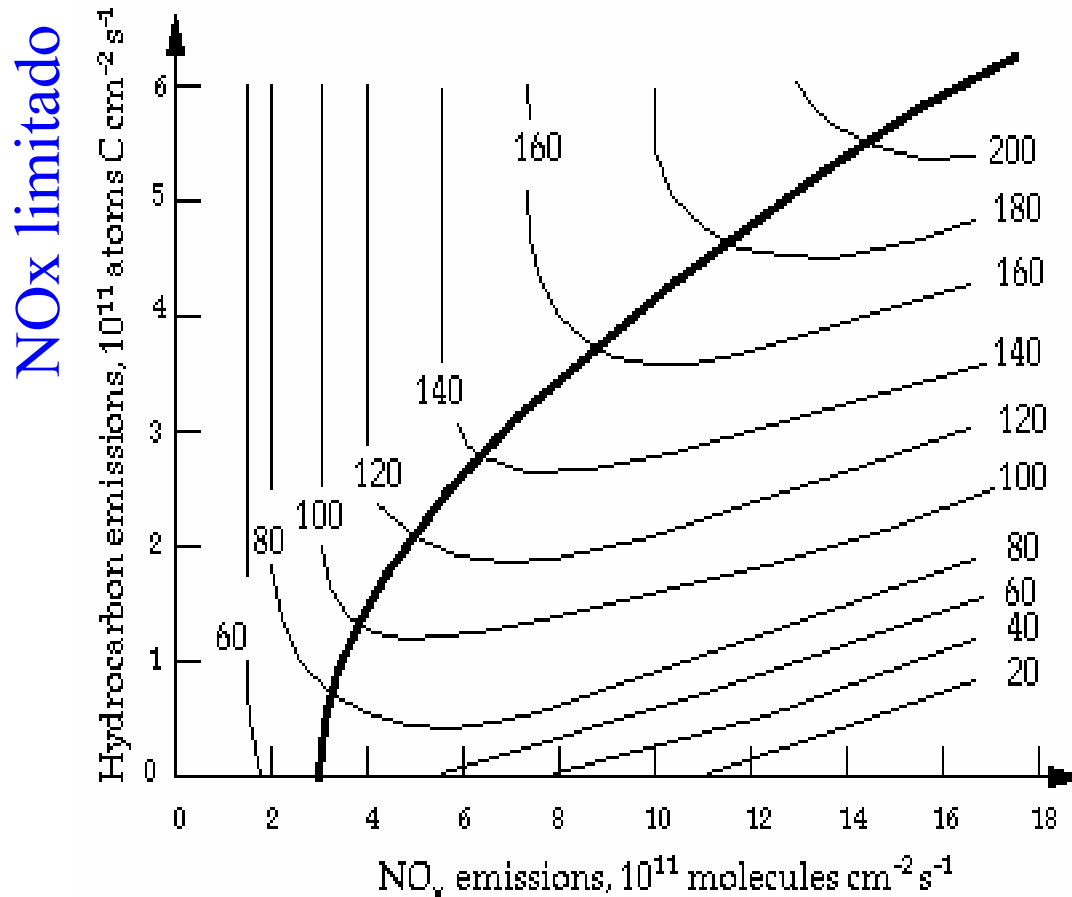
El O_3 se forma por fotólisis de NO_2

Para formar NO_2 sin titular O_3 se requiere de otros oxidantes y eso requiere de NO_x y VOCs



O₃ estrategias de abatimiento

$$P_{O_3} = 2k_7 \left(\frac{P_{HOX}}{k_8} \right)^{\frac{1}{2}} [NO]$$



- Las isopletas muestran el máximo O₃ producible dadas emisiones iniciales de NO_x y VOCs
- Las isopletas se calculan con algún módulo fotoquímico
- La transición entre NO_x y VOC limitado cambia de lugar a lugar
- La P_{O₃} no sólo depende de las emisiones instantáneas... también depende del transporte y de la evolución

$$P_{O_3} = \frac{2k_4 P_{HOX} [RH]}{k_9 [NO_2] [M]}$$

Ver: <http://www-personal.umich.edu/~sillman/ozone.htr>

<http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacobbook/index.html>

Capacidad oxidativa de la atmósfera

La remoción de gases orgánicos es más sencilla si están oxidados (pérdida de electrones)

- Radical hidroxilo: OH^*

- Radical nitrato: NO_3^*

- Atomo de oxígeno: $\text{O}(^3\text{P})^*$

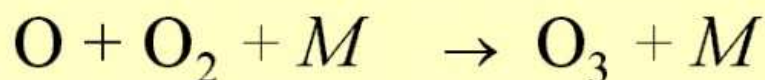
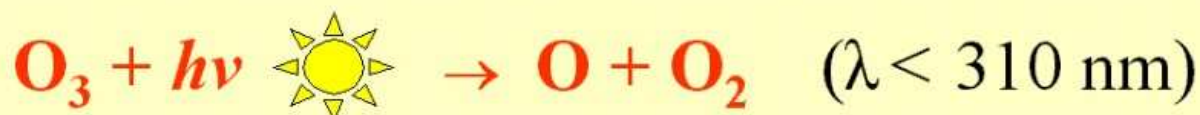
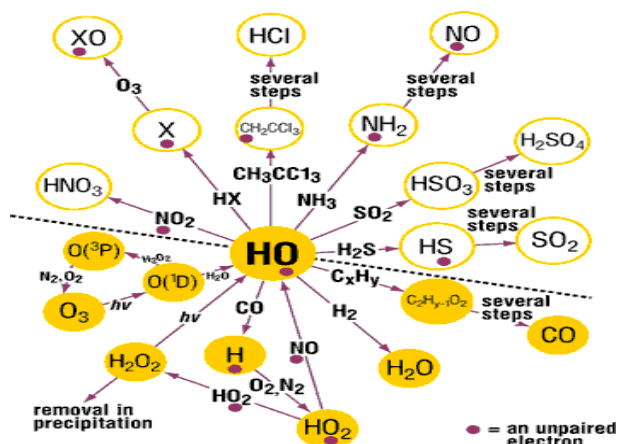
- Peróxidos e hidroperóxidos: HO_2^* & RO_2^*

- Peróxido de hidrógeno: H_2O_2^*





Radical hidroxilo



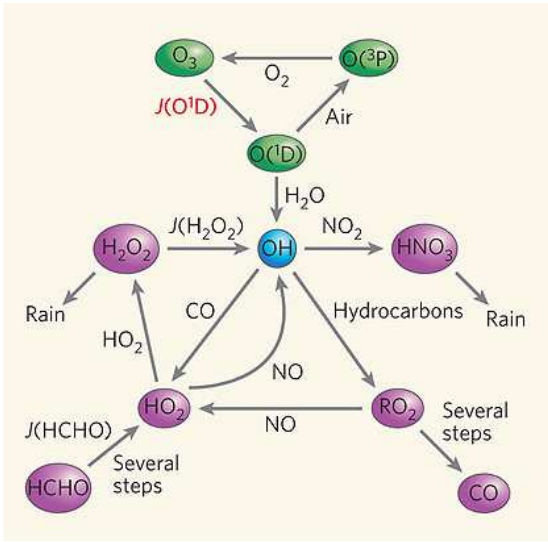
El radical OH es el
“detergente” de la
atmósfera...
el agente que le da su
carácter oxidativo

- A escala global, los principales sumideros de OH son:
 - CO (~40%)
 - HC (~45%) {OC (~30%), CH4 (~15%)}
 - O3, HO2, H2 (~15%)

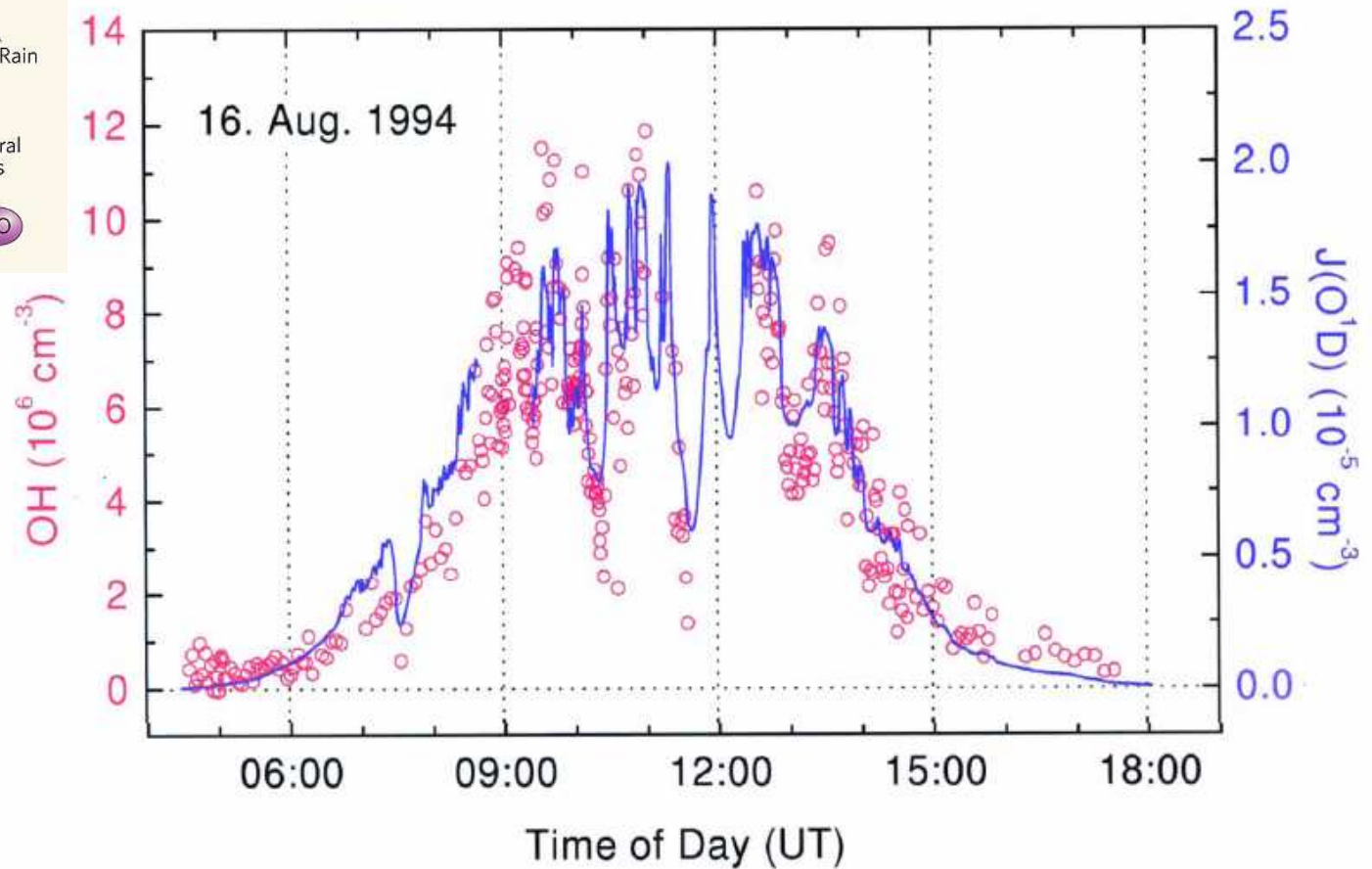
LGK Curso DMC 0809

<http://www.atmosphere.mpg.de/enid/24y.html>

OH sigue al sol: fácil de parametrizar (NO de modelar)

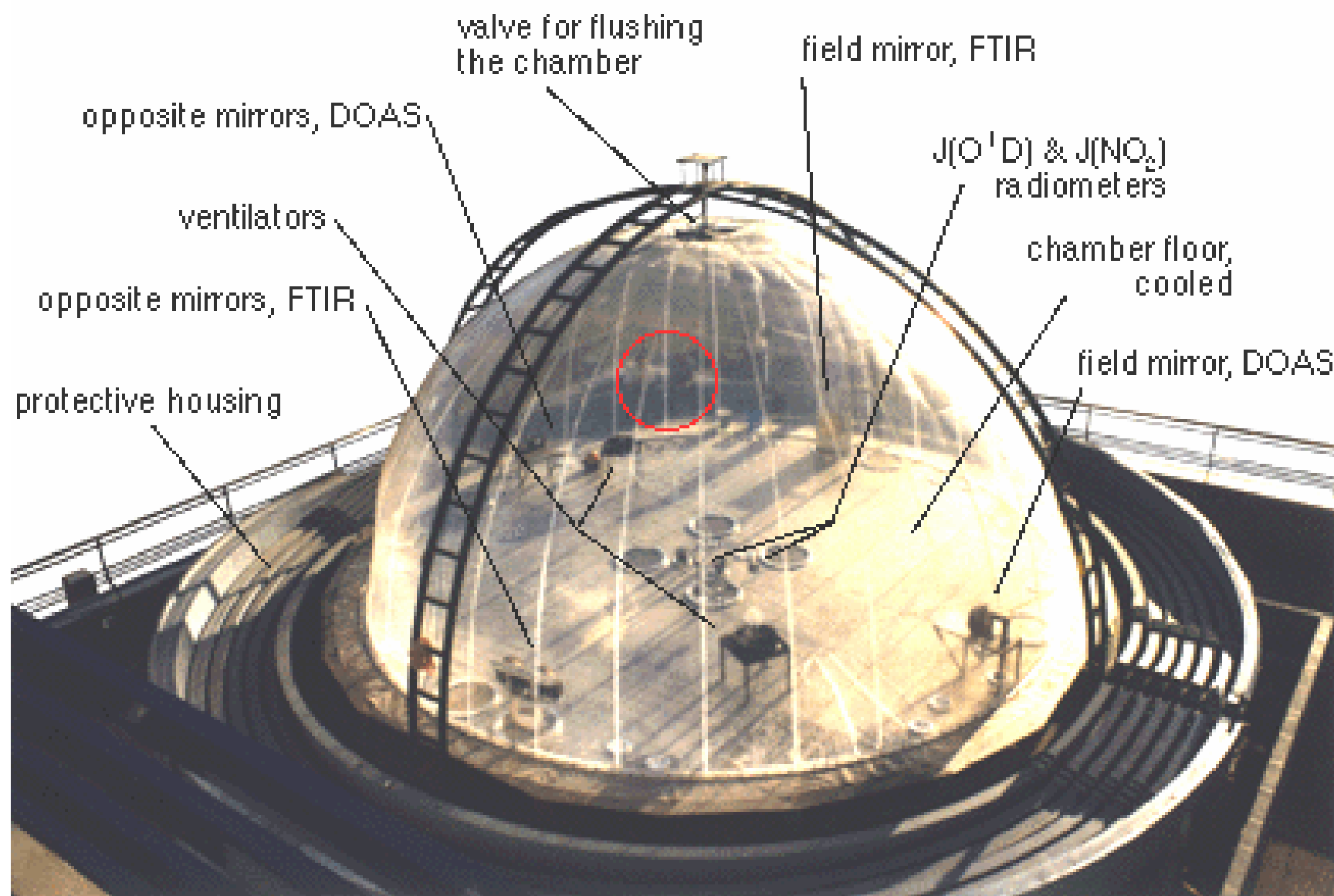


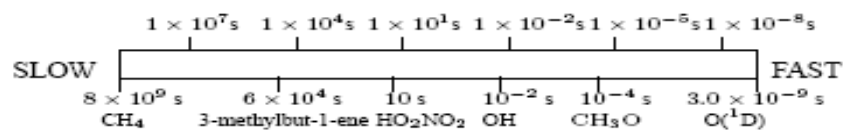
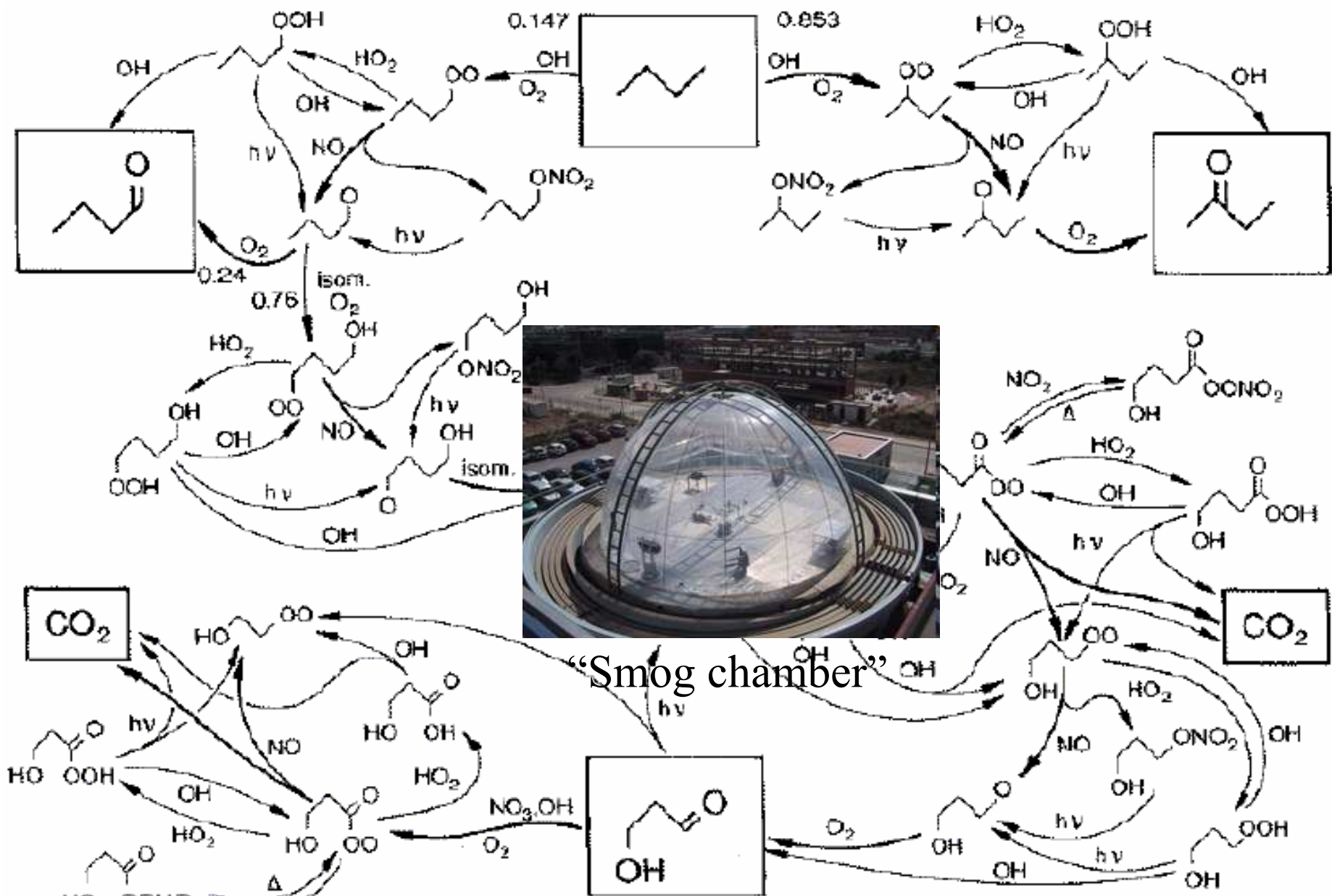
Diurnal Variation of OH - Concentration

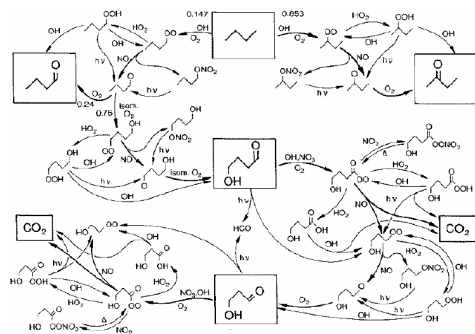


<http://www.nature.com/nature/journal/v442/n7099/full/442145a.html>

Modelación fotoquímica

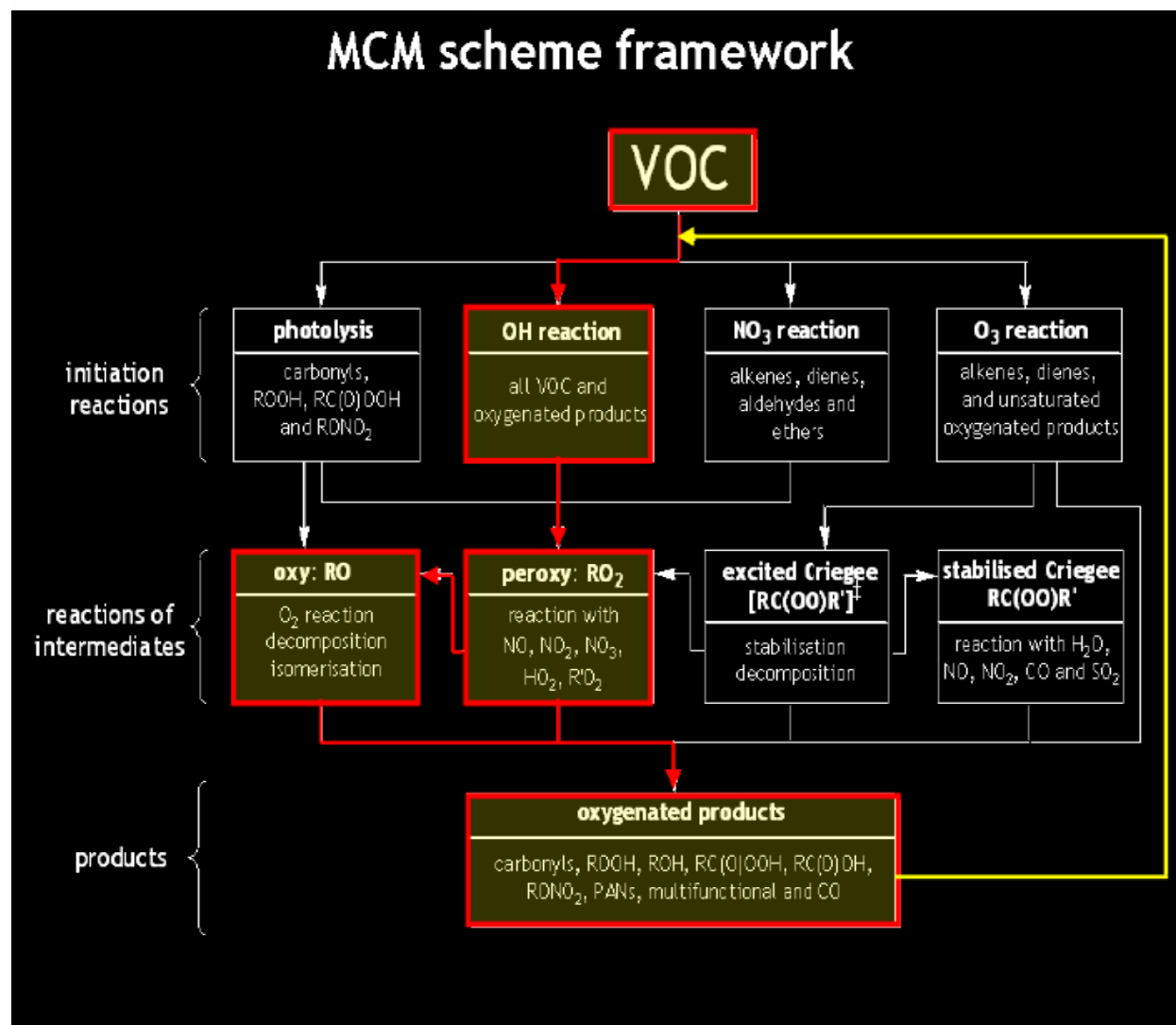
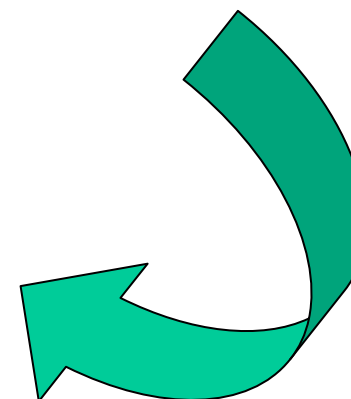






“Chemical Master Mechanism”

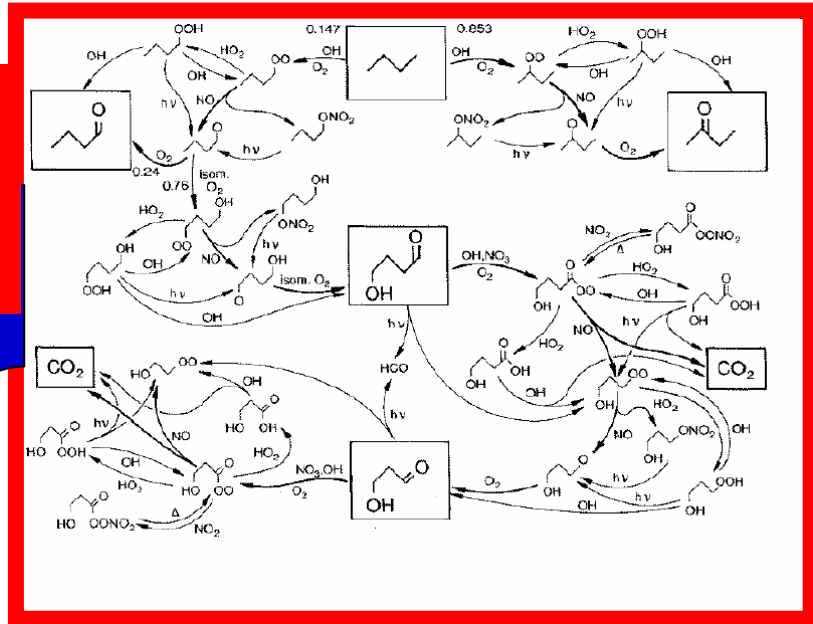
- Reacciones fotoquímicas relevantes
- Tasas de reacción y fotólisis
- ~12600 reacciones
- ~4500 especies
- ~150 hidrocarburos



¿Cómo “simplificar” los mecanismos maestros?

- Estudios de sensibilidad (Jacobianos)
- Análisis de componentes principales
- Agrupamiento de especies
- Teoría de perturbación computacional singular
- Determinación de atractores
- ...etc

10^4 reacciones
 10^3 especies
 10^2 hidrocarburos



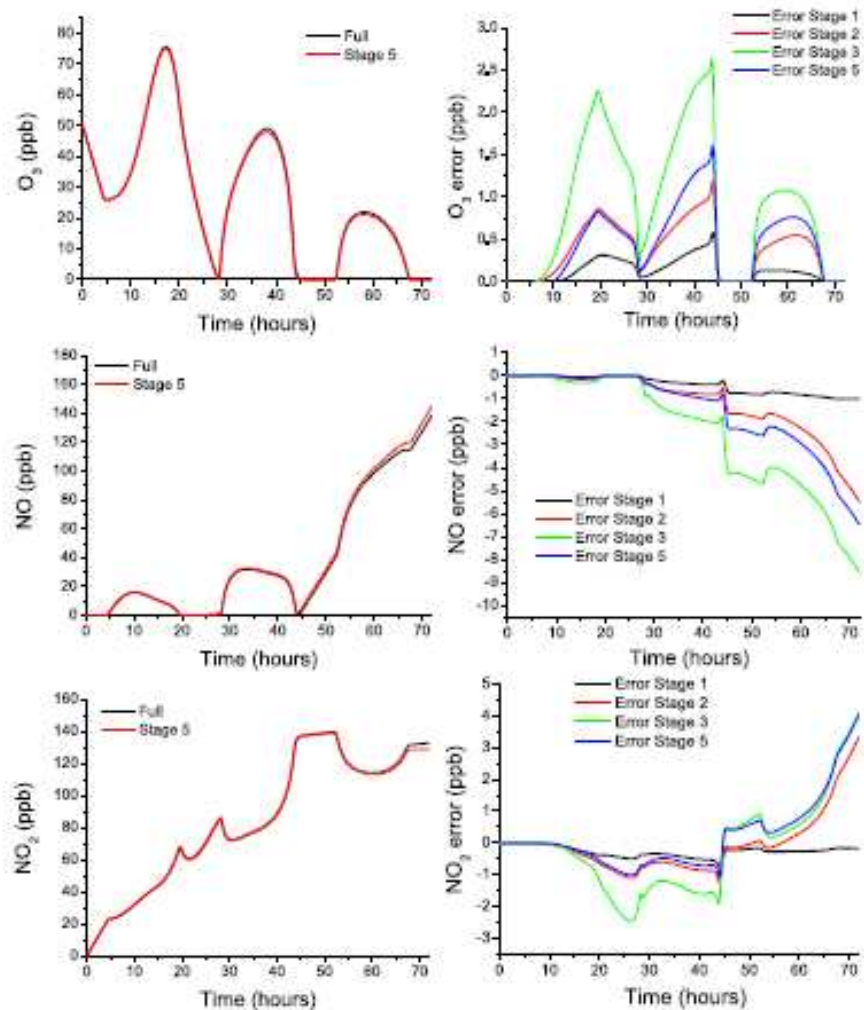
10^2 reacciones
 10^1 especies
 10^1 hidrocarburos

Table 4. A generalized reaction mechanism for the formation of photochemical smog*

Reaction	Constant (ppm-min @298K)
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.533 min^{-1}
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3$	2.183 E-5
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	26.59
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.773 E+3
$\text{RCHO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{RC(O)O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.341 E+4
$\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{RO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$1.91 \text{ E-4 min}^{-1}$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	1.214 E+4
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RCHO} + \text{HO}_2$	1.127 E+4
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8.252 E+3
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	$5.394 \text{ E-4 min}^{-1}$
$\text{RC(O)O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}_2 + \text{CO}_2$	1.127 E+4
$\cdot\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	1.613 E+4
$\text{RC(O)O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RC(O)OONO}_2$	6.893 E+3
$\text{RC(O)OONO}_2 \rightarrow \text{RC(O)O}_2 + \text{NO}_2$	$2.143 \text{ E-2 min}^{-1}$
$\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HONO}$	9.996 E+3
$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	0.096 min^{-1}
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^1\text{D}$	$2.74 \text{ E-3 min}^{-1}$
$\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	3.23 E+5
$\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.234 E+2

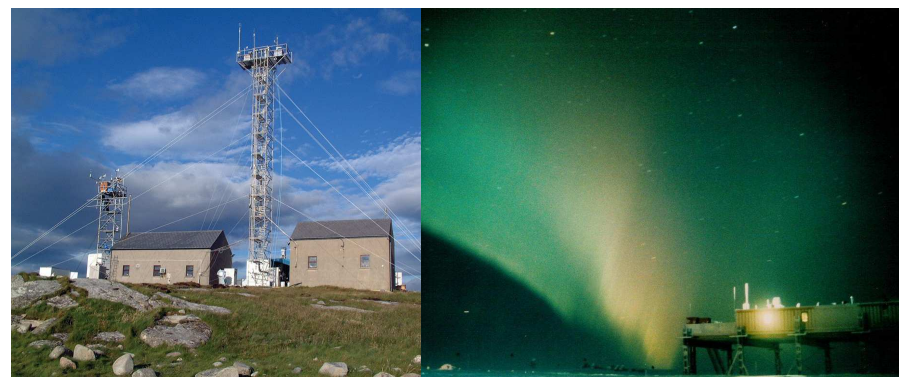
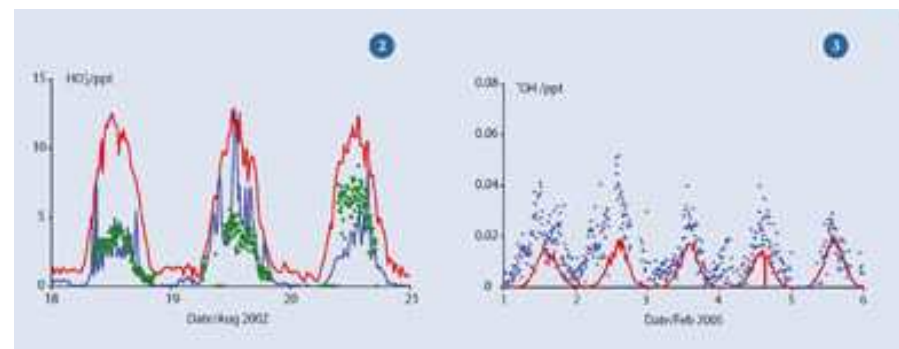
*Adapted from Semfeld, 1986²⁷; Demerjian, 1980²⁸; Finlayson-Pitts and Pitts, 1986²⁹

“Experimento” controlado



Whitehouse et al, 2004

Experimentos de campo



<http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2007July/UnderstandingOurChangingAtmosphere.asp>

Diferentes esquemas fotoquímicos usados en modelos de transporte, química y deposición

- 1) **Agrupar según tipo de enlaces de HC**
 - “Carbon Bond Mechanism, CBM IV”, Gery et al, 1989
- 2) **Agrupar según estructura y reactividad:**
 - “Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, RACM”, Stockwell et al , 1997
 - “European Monitoring and Evaluation Programme, EMEP”, Simpson et al, 1993



Agrupación según tipo de enlace (e.g., CBM)

PAR (paraffins) -- Single carbon atoms with a single-bond between them [C-C]

OLE (olefins) -- Terminal carbon atom pair with a double-bond between the two atoms [C=C]

ALD2 -- Non-terminal carbon atom pairs with a double bond attached to one of the carbons and terminal two-carbon carbonyl groups [C-C(=O)H]

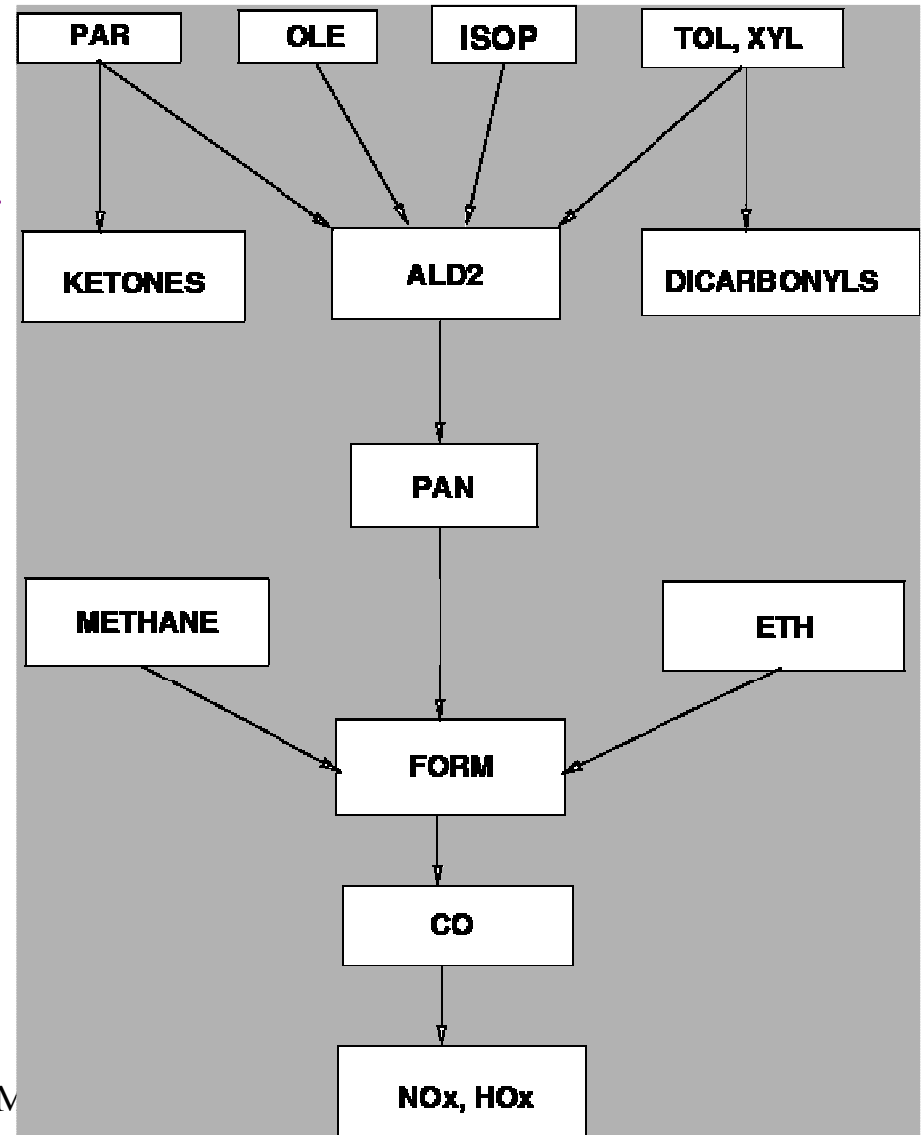
KET -- Single carbon ketone groups (C=O)

TOL (toluene) -- 7-carbon aromatics

XYL (*m*-xylene) -- 8-carbon aromatics

ISOP (isoprene) -- Terpenes

UNR -- Unreactive



Agrupación según reactividad y estructura

*Photochemical ozone
creation potential (POCP)*

$$\text{React}_x = \frac{\text{Respuesta en O}_3}{\text{Aumento en HC}_x}$$
$$\text{POCP} = \frac{\text{React}_x}{\text{React}_{\text{etileno}}} * 100\%$$

NB. Varía según escenarios de mezcla, emisiones, etc.. También cambia según el tiempo considerado. No considera escalas de transporte.

A escalas cortas (< 48 hrs) suelen predominar aromáticos...luego (>96 hrs) predominan los alcanos

Table 1

Main characteristics of the state-of-the-science photochemical mechanisms

Characteristics	LCC	CBM-IV	RADM2	EMEP	RACM	SAPRC99	CACM
Full Name	Lurmann, Carter and Coyner	Carbon Bond Mechanism, version IV	Regional Acid Deposition Model, version 2	European Monitoring and Evaluation Programme	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism	Statewide Air Pollution Research Center, version 99	Caltech Atmospheric Mechanism
Reference	Lurmann et al. (1987)	Gery et al. (1989)	Stockwell et al. (1990)	Simpson et al. (1993)	Stockwell et al. (1997)	Carter (2000b)	Griffin et al. (2002)
Mechanism as implemented in AQM	CIT	Models-3/CMAQ	Models-3/CMAQ	EMEP MSC-W	EURAD	Models-3/CMAQ	CIT
Type	LM ^a	LS ^b	LM ^a	LM ^a	LM ^a	LM ^a	LM ^a
Number of reactions	189	81	156	135	237	198	361
Number of species	72	33	63	64	77	72	191
Constant species	3	2	3	2	4	4	4
Stable inorganic species	12	9	14	11	13	14	15
Inorganic short-lived intermediates	3	5	4	4	4	6	2
Stable organic species	21	6	20	16	24	25	64
Organic short-lived intermediates	14	5	16	26	24	14	65
PAN and analogues	4	1	2	1	2	4	10
Aromatic stable species	9	4	3	2	3	4	24
Biogenic stable species	6	1	1	2	3	1	3

^a Lumped structure mechanism.^b Lumped molecule mechanism.

¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

- Formulación del mecanismo fotoquímico (cómo agrupar los VOCS)
- Tasas de reacción y dependencias de temperatura y presión
- Modo de integración de los sistemas de ecuaciones

CBM

LCC

RADM RADM2

SAPRC

CACM

EMEP

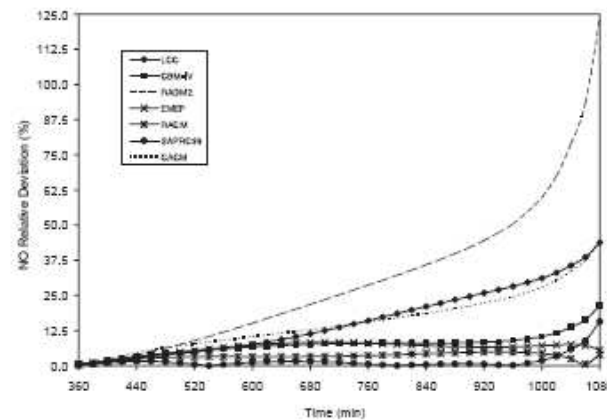
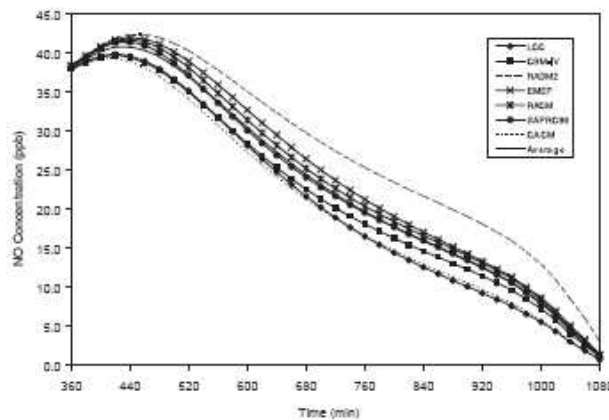


¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

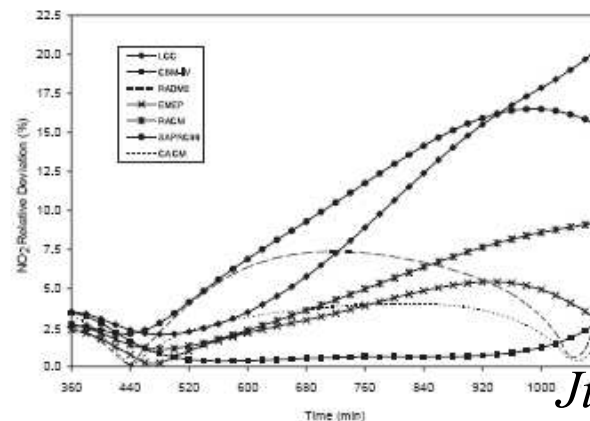
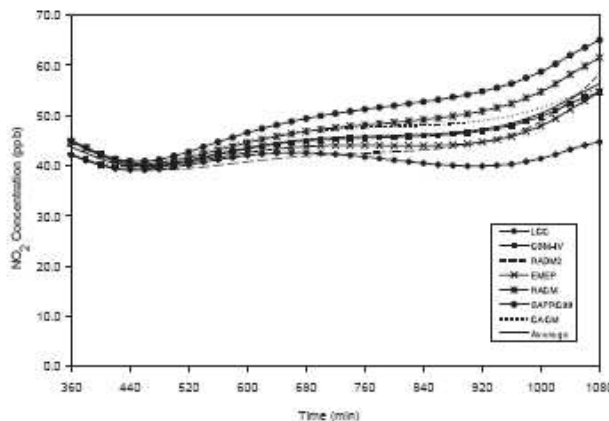
(Condición no muy “sucia”)

Química inorgánica: Ox-HOx-NOx ~OK

NO



NO₂

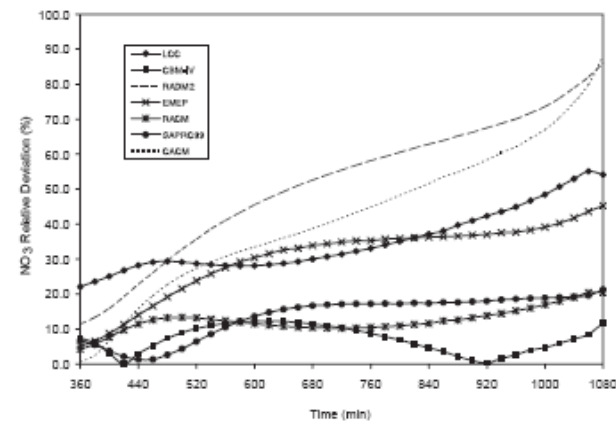
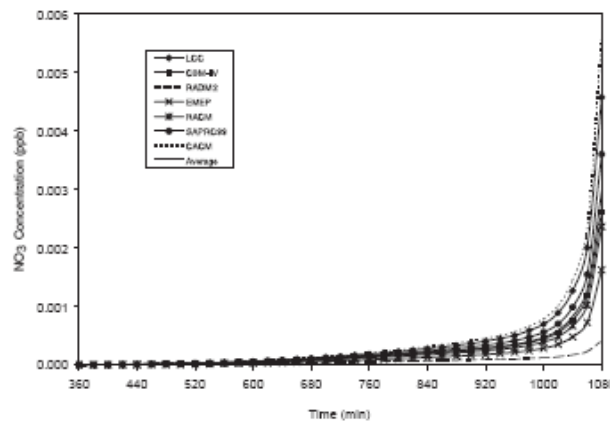


Jimenez et al, 2003

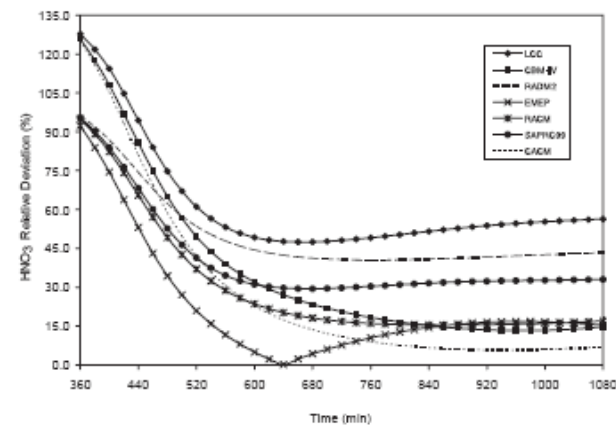
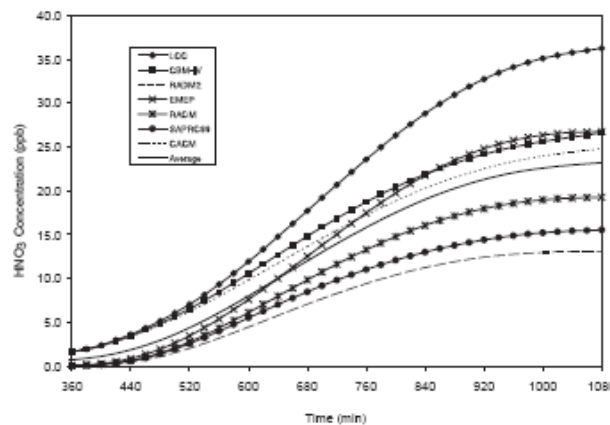
¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

Radical nitrato y ácido nítrico (Noche)

NO_3

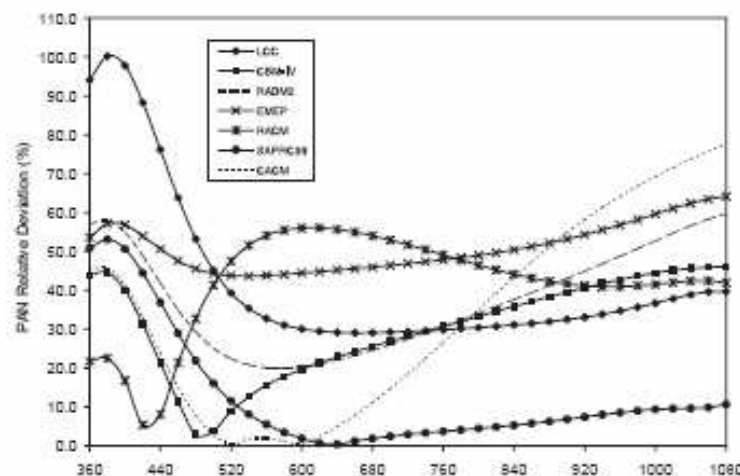
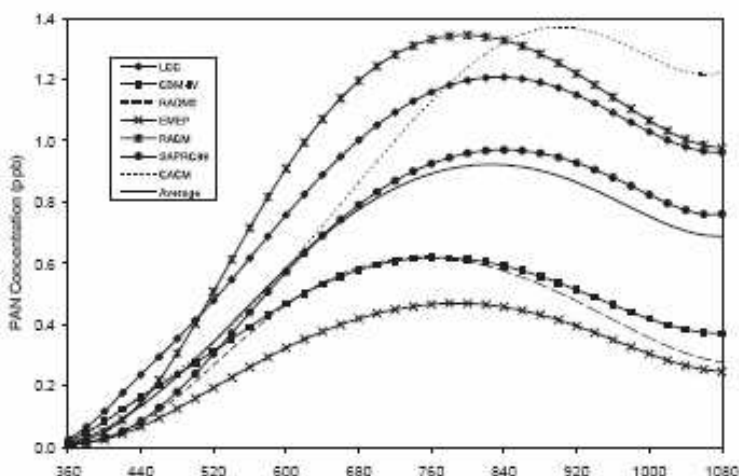


HNO_3



¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

Orgánicos... todavía bastante “diverso”



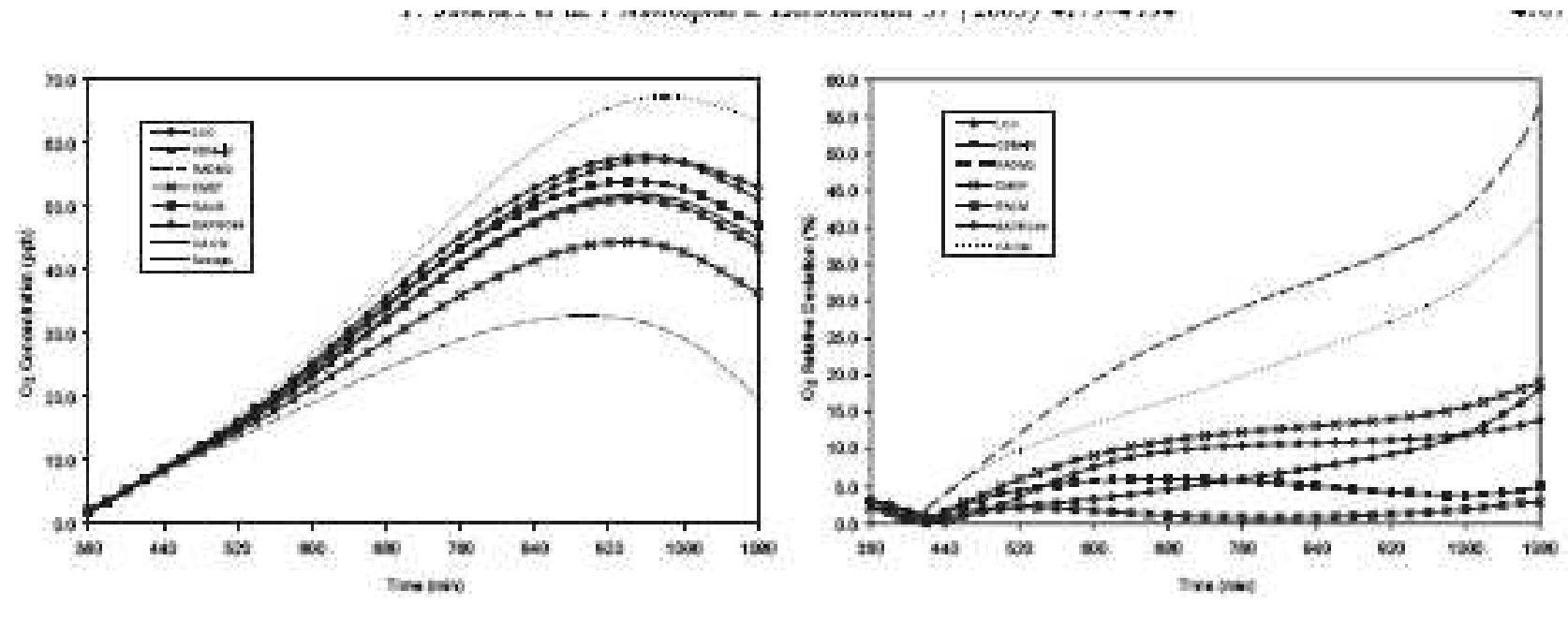
Peroxy nitrate species included in the mechanisms

Reaction	LCC	CBM-IV	RAD2	EMEP	RADM	SAPRC99	CACM
Peroxy pentionyl nitrate							X
Peroxyacetyl nitrate (PAN)	X	X	X	X	X	X	X
Unsaturated PANs			X		X		
Peroxy propionyl nitrate (PPN)	X					X	X
Keto-PPN							X
Methylene-PPN (derived from methacrolein)				X		X	X
Peroxy nitrate derived from glyoxal							X
Peroxy 3-methyl-heptionyl nitrate							X
Peroxy 2-hydroxy-3-isopropyl-6-keto-heptionyl nitrate							X
Peroxy 3-isopropyl-4-hydroxy-2-butenionyl-nitrate (PAN analogue derived from aromatic aldehydes)						X	X
Peroxy nitrate derived from glyoxalic acid							X



Jimenez et al, 2003

Y, no obstante, para ozono:



Las comparaciones son escenario dependientes

Rural

$$[O_3]_{EMEP} \approx [O_3]_{RACM} \approx [O_3]_{RADM2}$$

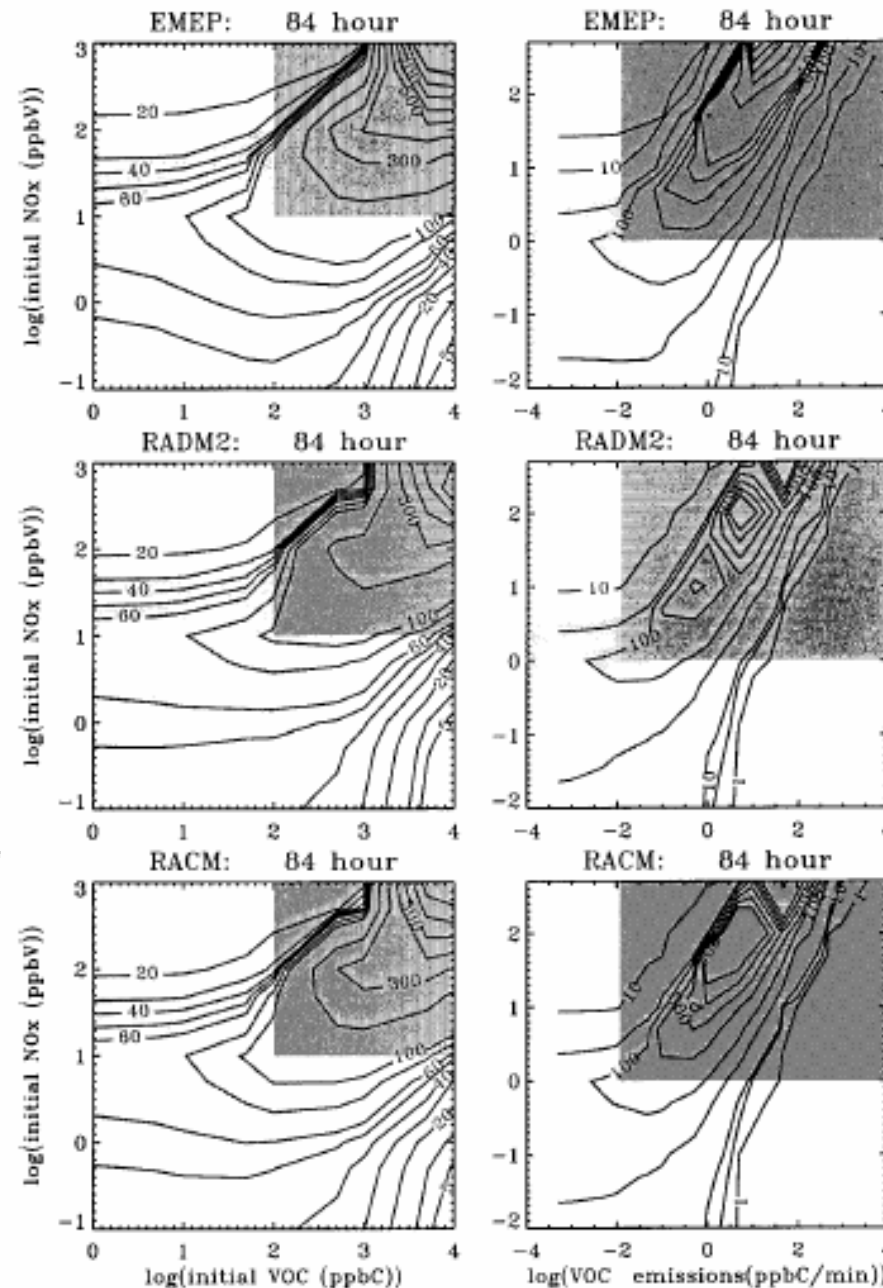
Urbano

$$[O_3]_{EMEP} > [O_3]_{RACM} > [O_3]_{RADM2}$$

Gross & Stockwell, 2003

Sin emisiones

Con emisiones



Urbano

Valle del Aconcagua: ¿dónde habría que medir el impacto máximo en cuanto a ozono?



Lecturas

- Chap 12. Jacob, D.J.,
*Introduction
to Atmospheric Chemistry*,
266 pp.,
Princeton University Press, 1999.

- Disponible en internet

(<http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacobbook/index.html>)

También sobre OH:

http://www.igac.noaa.gov/newsletter/igac21/Sep_2000_IGAC_21.pdf

