



Contaminación atmosférica

GF3022

Laura Gallardo
laura@dgf.uchile.cl



Hoy: Procesos de remoción (Sumideros físicos)

- Definiciones
- Deposición húmeda
- Deposición seca
- Sedimentación gravitacional



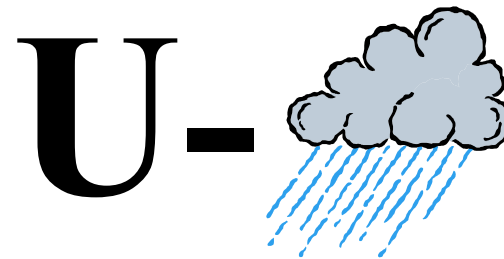
Procesos
Parametrizaciones
Medición

Procesos de deposición de gases y partículas... "pequeñas"

Deposición Húmeda
(Hidrometeoros)



Deposición Seca



Sedimentación gravitacional



1871-1949

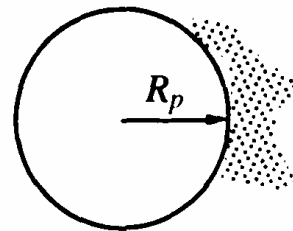
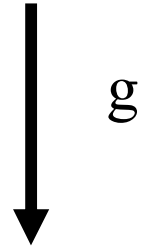
**Número de (Martin)
Knudsen**

Caracteriza cuán
continuo es el fluido c/r
transporte de la partícula
y sus propiedades

$$K_n = \frac{\lambda}{R}$$

λ : camino libre medio

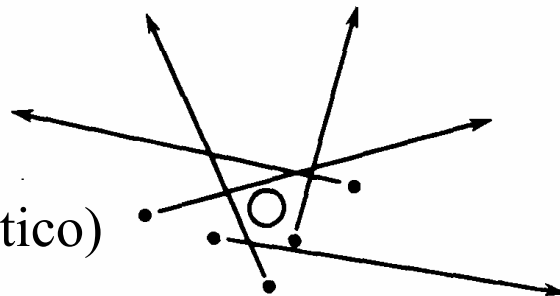
R : radio de la partícula



(a)

$$K_n = \frac{\lambda}{R} \rightarrow 0 \quad (\text{Continuo})$$

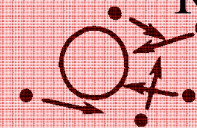
$$K_n = \frac{\lambda}{R} \rightarrow \infty \quad (\text{Cinético})$$



(b)

Caso atmosférico

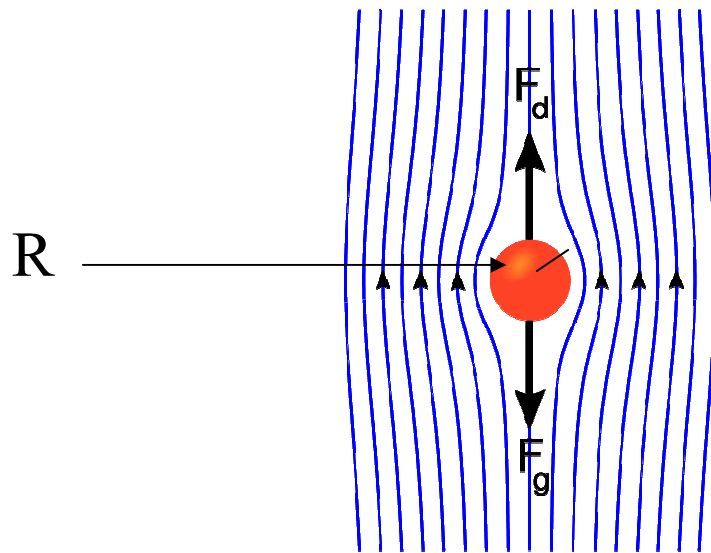
$$K_n = \frac{\lambda}{R} \rightarrow 1 \quad (\text{Transición})$$



(c)

Caída de una partícula a través de un fluido viscoso (μ), efecto de la fricción (Ley de Stokes, ca 1840):

$$F_{\text{arrastre}} = 6\pi \mu R w$$



Funciona si: $Kn \sim 0$

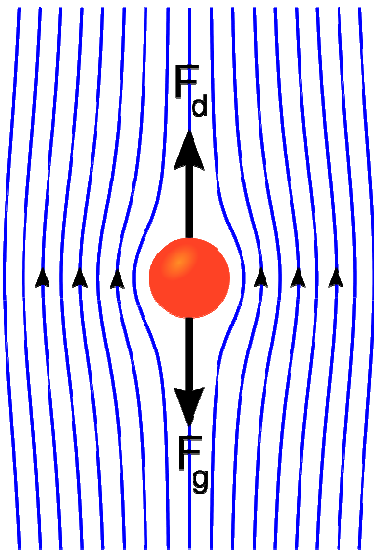


Sir George Gabriel Stokes
(1819–1903)

Caída de una partícula a través de un fluido viscoso (μ) cuando $K_n \sim 1$: hay que considerar efectos inerciales del fluido

$$F = \frac{1}{2} C_D \rho R^2 w^2$$

C_D : coeficiente de arrastre



$$C_D = \frac{24}{Re} \quad Re < 0.1 \text{ (Stokes' law)}$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[1 + \frac{3}{16} Re + \frac{9}{160} Re^2 \ln(2 Re) \right] \quad 0.1 < Re < 2$$

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}) \quad 2 < Re < 500$$

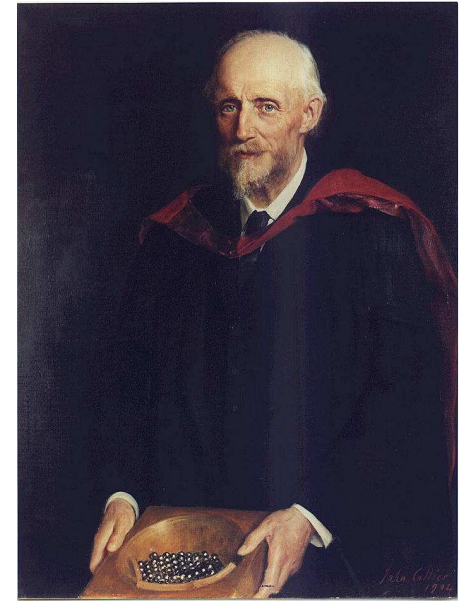
$$C_D = 0.44 \quad 500 < Re < 2 \times 10^5$$

Número de Reynolds (R_e)

La importancia del efecto inercial se define según el número de Reynolds:

$$R_e = \frac{w R \rho}{\mu}$$

~inercia/viscosidad



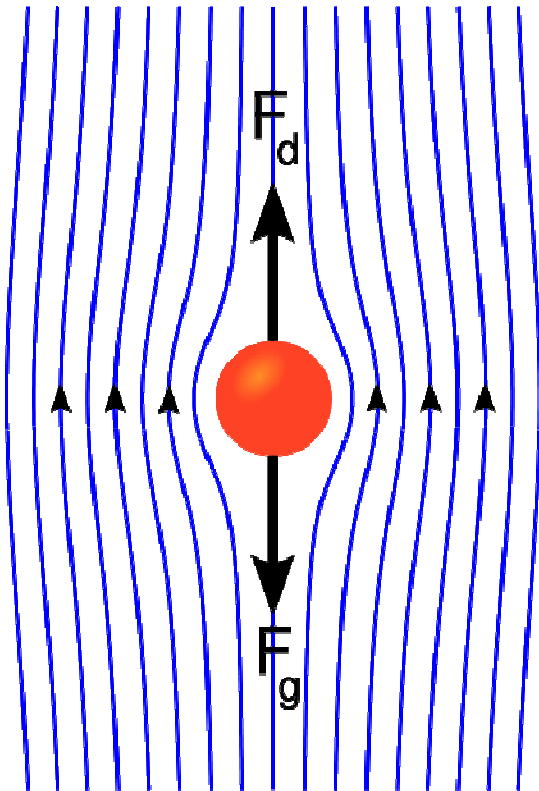
Si $R_e < 0.1$, rige la ley de Stokes...partículas de hasta $\sim 20 \mu\text{m}$

Rapidez (terminal) de sedimentación

Si $R_e < 0.1$

$$m_p \frac{d\vec{v}}{dt} = m_p \vec{g} + \frac{3}{2} \frac{\pi \mu R}{C_c} (\vec{u} - \vec{v})$$

$$C_c = 1 + \frac{4\lambda}{R} \left[1.257 + 0.4 \exp\left(-\frac{1.1R}{4\lambda}\right) \right]$$



Tiempo de
relajación a
la rapidez
terminal

$$\tau \frac{d\vec{v}}{dt} = \tau \vec{g} + \vec{u} - \vec{v}$$

$$\tau = \frac{2m_p C_c}{3\pi \mu}$$

Si el fluido está quieto:

$$\tau \frac{dw}{dt} = \tau g - w; \quad w|_{t=0} = 0$$

$$\Rightarrow w = \tau g \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right]$$

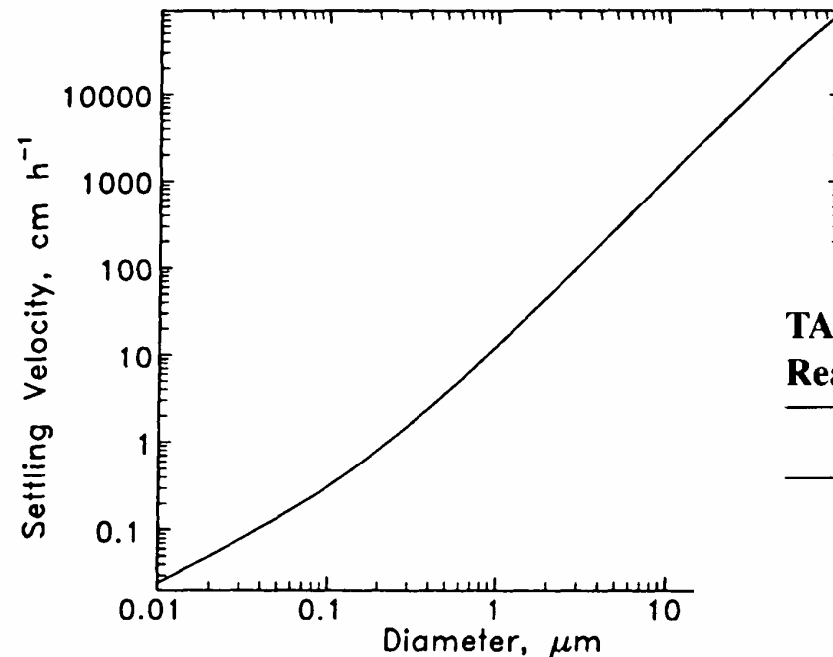


FIGURE 8.6 Settling velocity of particles in air at 298 K as a function of diameter.

TABLE 8.4 Characteristic Time Required for Reaching Terminal Settling Velocity

D_p (μm)	τ (s)
0.05	4×10^{-8}
0.1	9.2×10^{-8}
0.5	1×10^{-6}
1.0	3.6×10^{-6}
5.0	7.9×10^{-5}
10.0	3.14×10^{-4}
50.0	7.7×10^{-3}

Esta rapidez se alcanza casi instantáneamente

Si las partículas son pequeñas la sedimentación deja de ser importante pero sí lo es el **movimiento browniano** (se comportan como gases y difunden)



Robert Brown (1773-1858)



$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{2kTC_c}{3\pi\mu D_p}t$$

LGK GF3022



Albert Einstein 1879-1955

Coeficiente de difusión (Mov. Browniano)

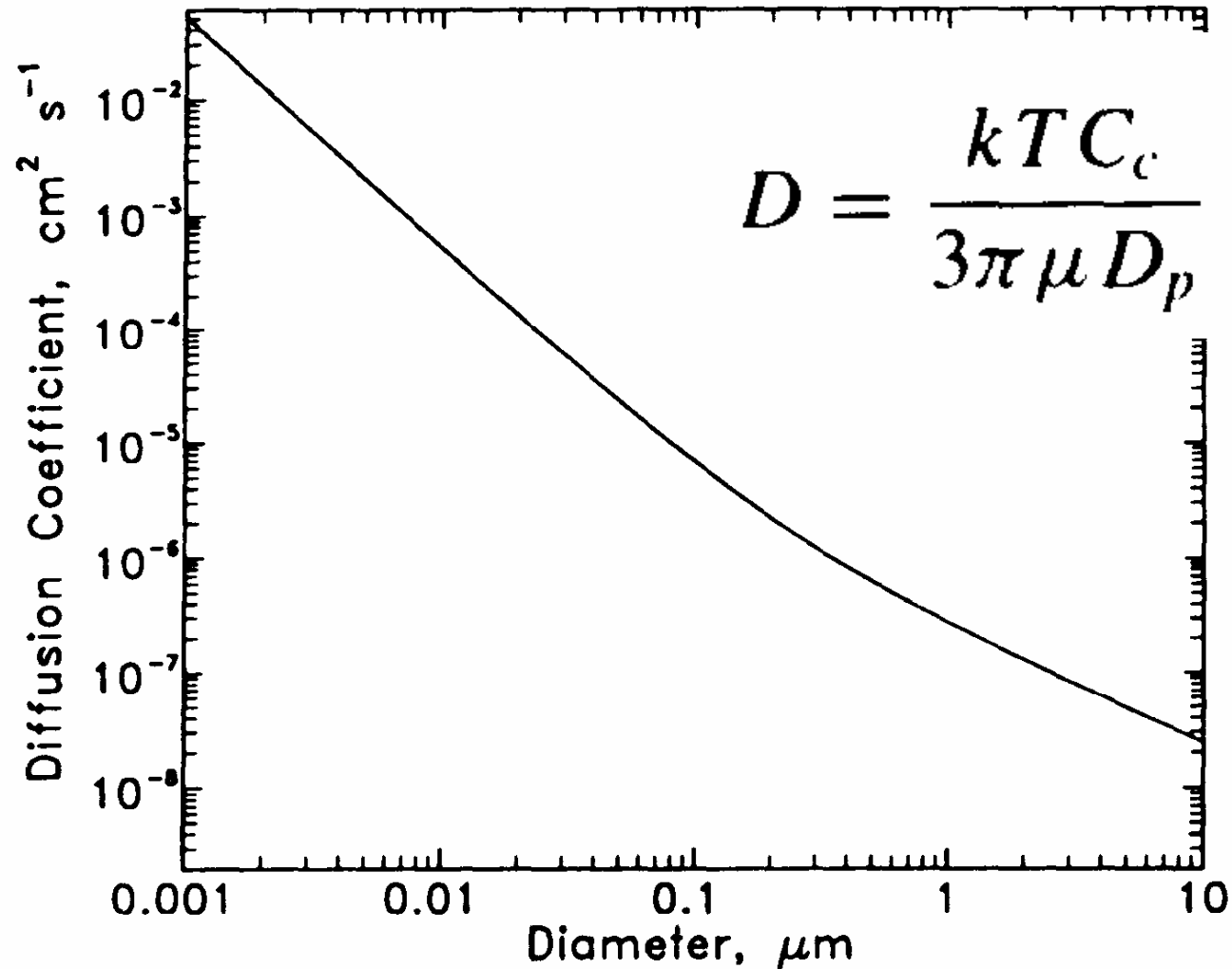
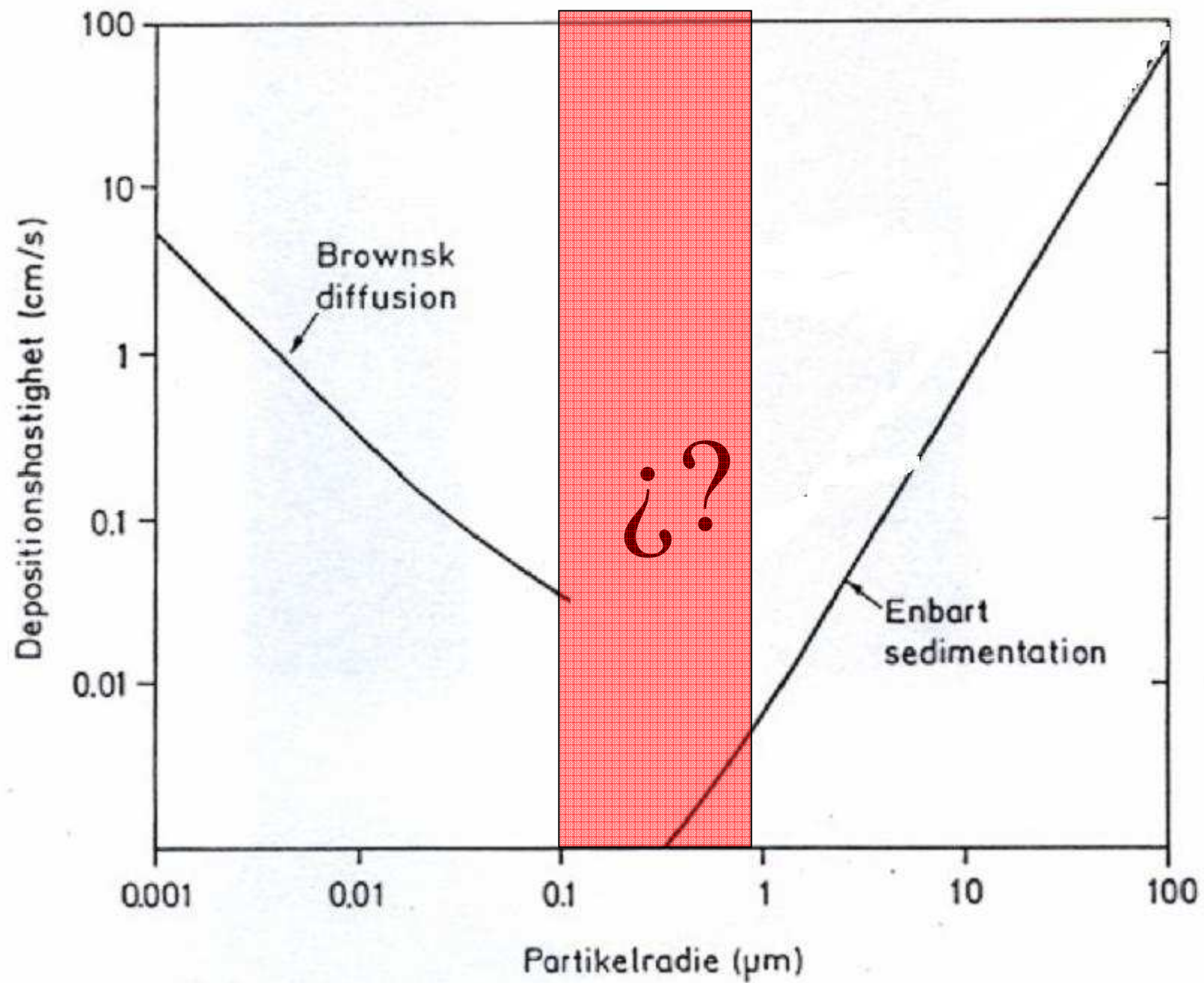


FIGURE 8.8 Aerosol diffusion coefficients in air at 20°C as a function of diameter.



Deposición Seca

F_{dep}

Resistencia Aerodinámica
a los flujos turbulentos

Resistencia Aerodinámica
a los flujos viscosos/laminares

Resistencia Fisiológica/Química

Gas o partícula “pequeña”
acercándose a la superficie
de la hoja

22 8'94

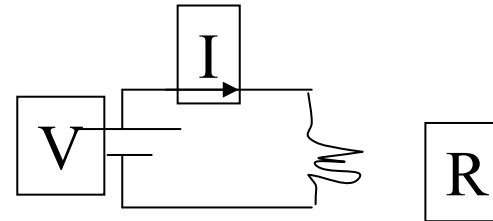
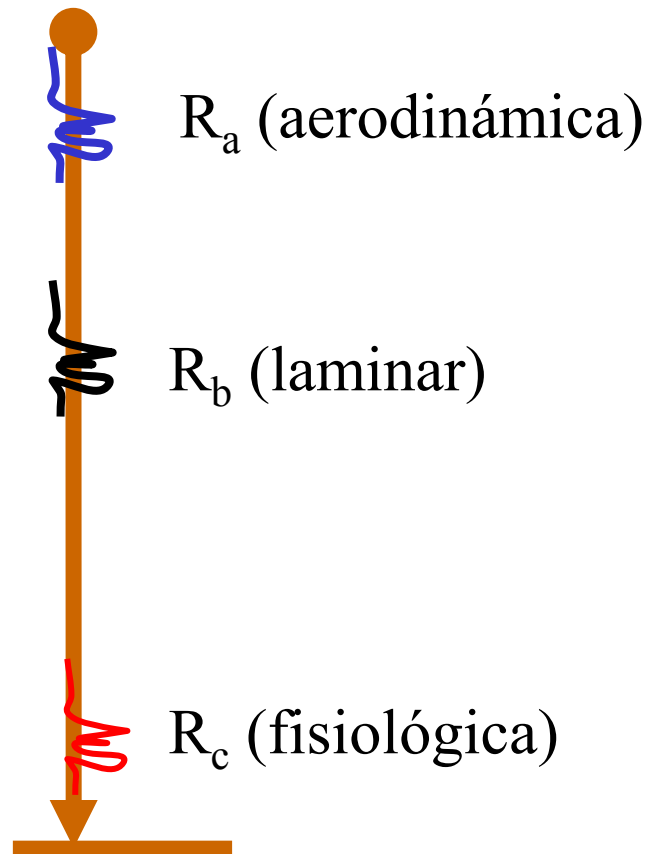
Análogo de Ley de Ohm



Georg Ohm
1789-1854

$$F_{\text{dep}}$$

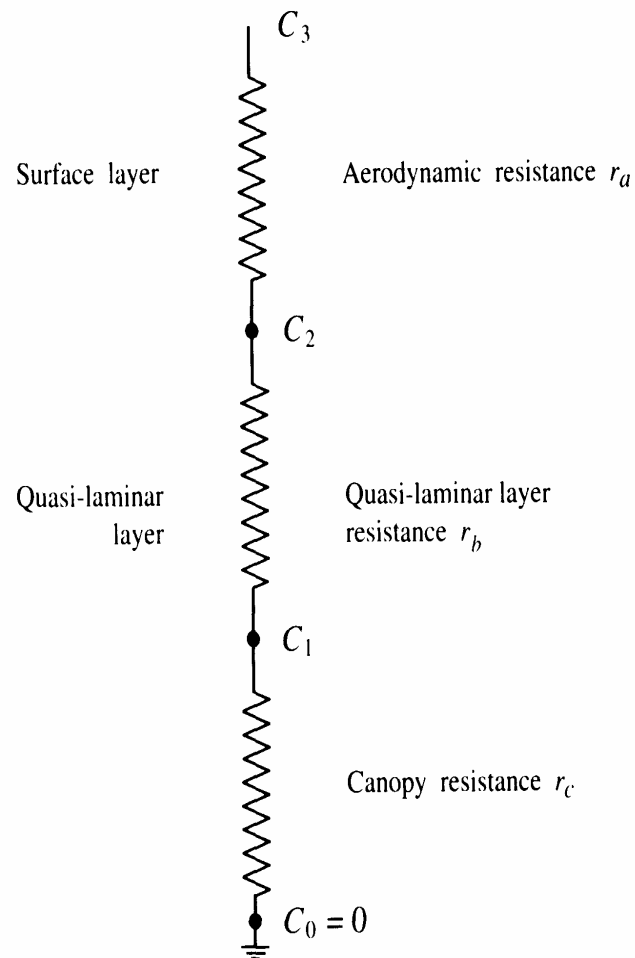
$$\Delta V = IR$$



$$F_{\text{dep}} = C/R = C v_{\text{dep}}$$

Por convención a 10 m

Como son resistencias en serie:



$$F = \frac{C_3 - C_2}{r_a} = \frac{C_2 - C_1}{r_b} = \frac{C_1 - C_0}{r_c} = \frac{C_3 - C_0}{r_t}$$

$$v_d^{-1} = r_t = r_a + r_b + r_c$$

Si se trata de partículas, cuando éstas son “grandes”:

$$v_d = \frac{1}{r_t} = \frac{1}{r_a + r_b + r_a r_b v_s} + v_s$$

R_s (sedimentación)

r_a (aerodinámica)

r_b (laminar)

r_c (fisiológica)

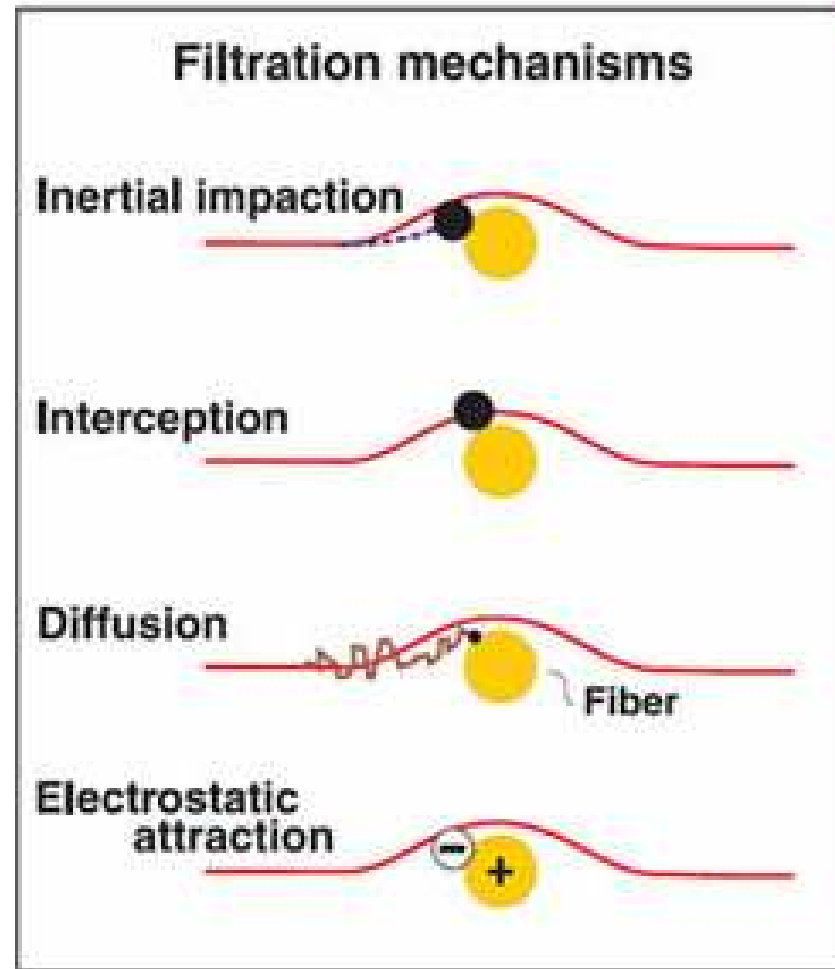
Cerca de la capa laminar:

Partículas

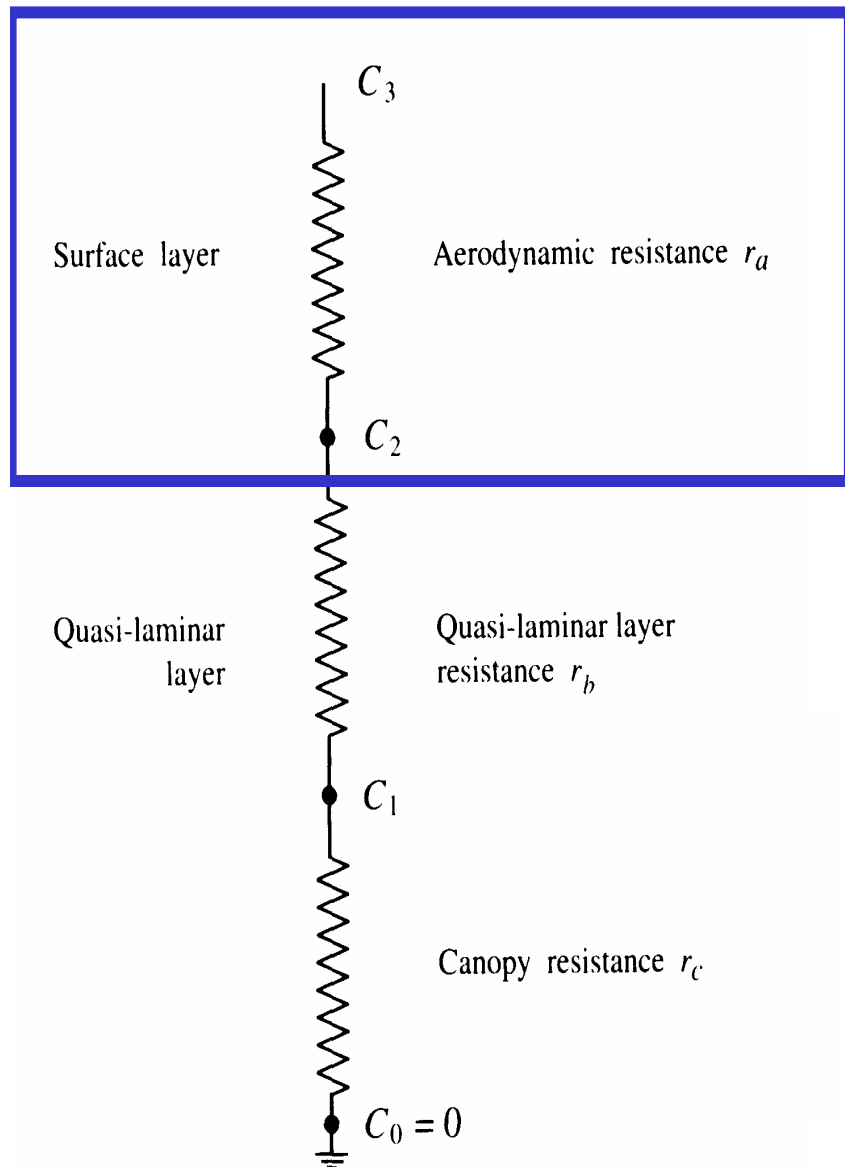
Partículas

Gases/Partículas
/Brownian

Partículas/Gases



Resistencia aerodinámica (Estabilidad/Capa Límite)

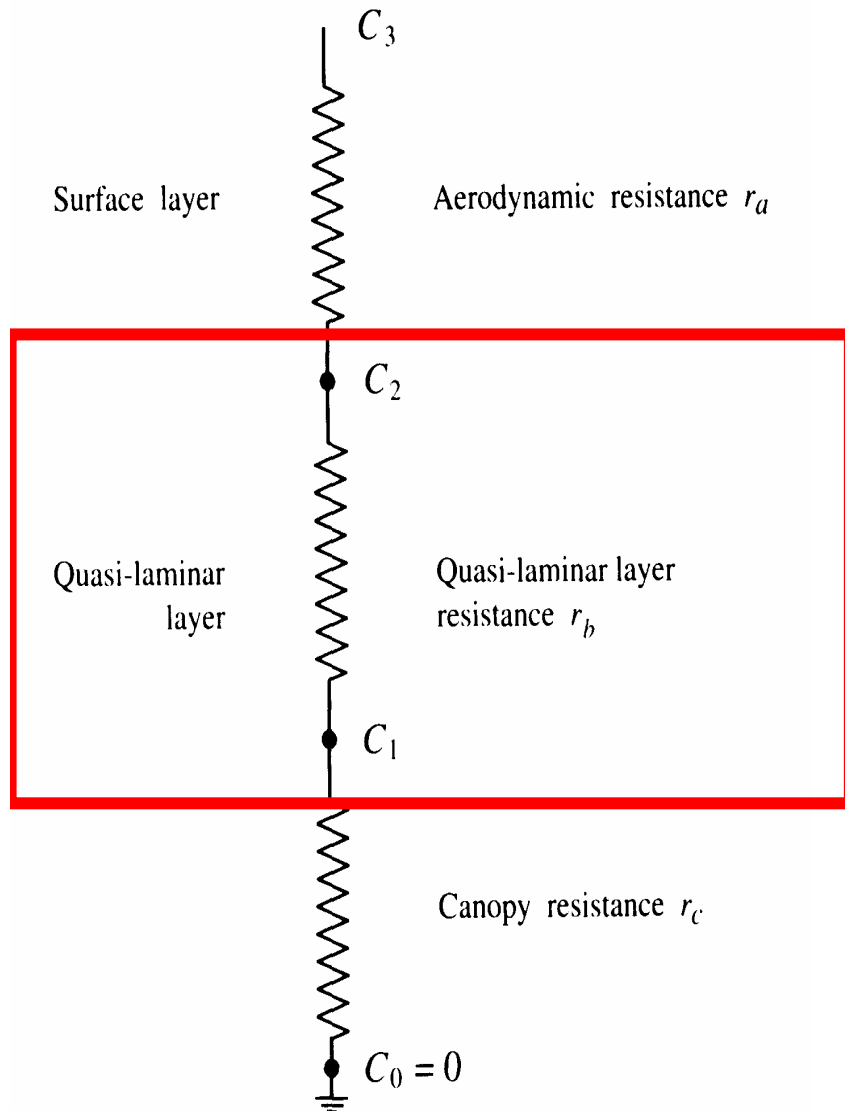


$$F_a = K \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$F_a = (C_3 - C_2) \left(\int_{z_2}^{z_3} \frac{\phi(\zeta)}{\kappa u_* z} dz \right)^{-1}$$

$$r_a = \int_{z_2}^{z_3} \frac{\phi(\zeta)}{\kappa u_* z} dz$$

Resistencia laminar (Difusión molecular)



$$F_a = Bu_*(C_2 - C_1)$$

$$r_b = \frac{1}{Bu_*}$$

$$r_b = \frac{5Sc^{2/3}}{u_*}$$

LGK GF3022

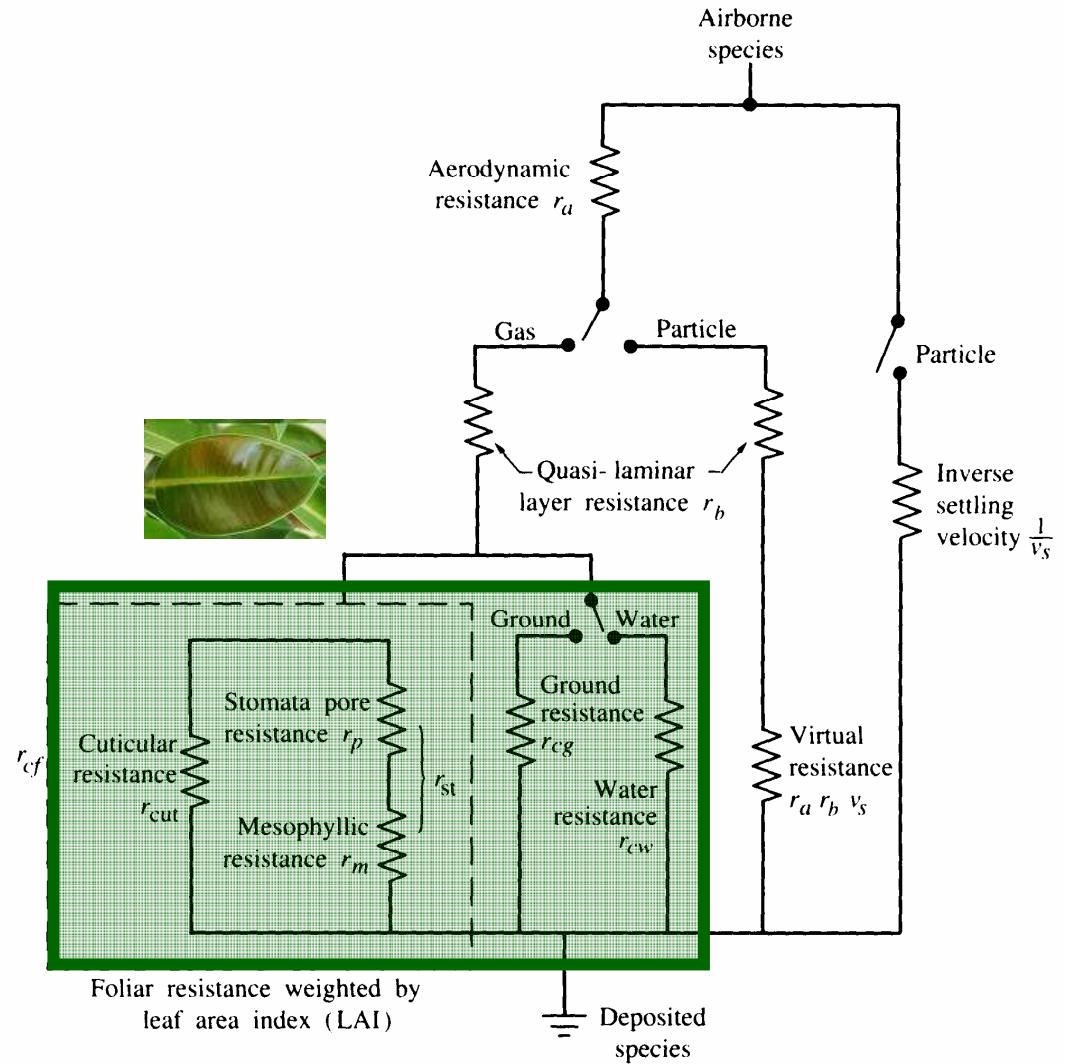
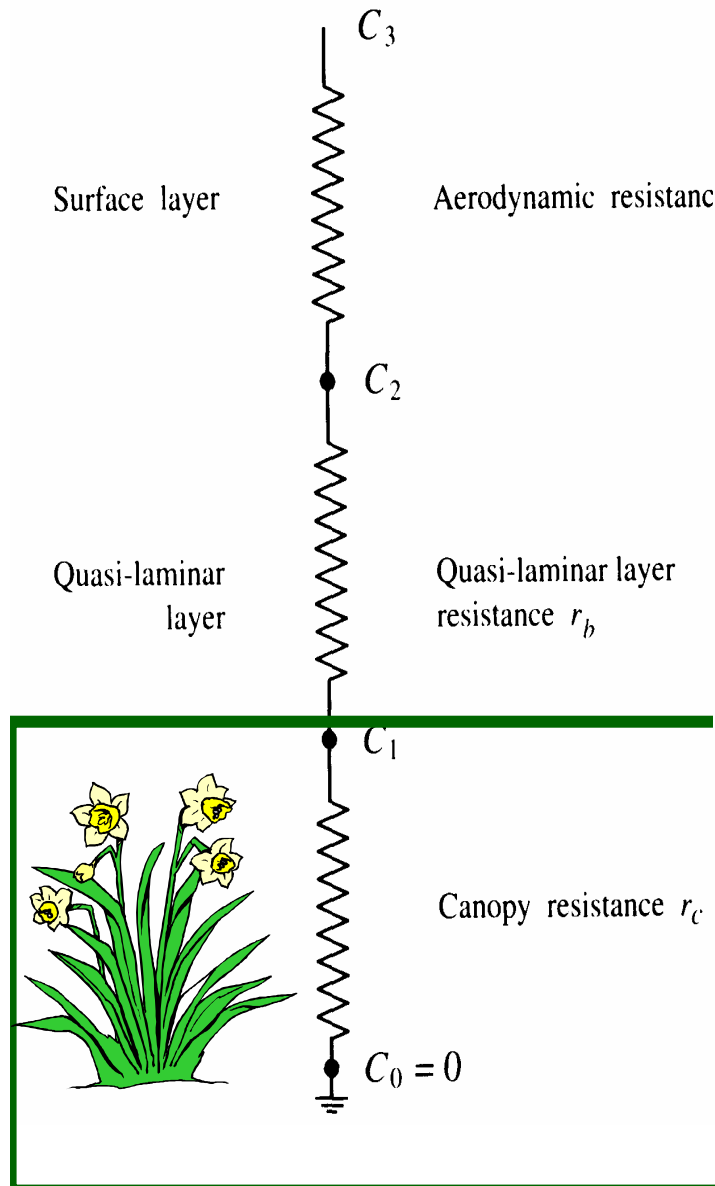
$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D}$$

En el caso de partículas hay que considerar inercia:

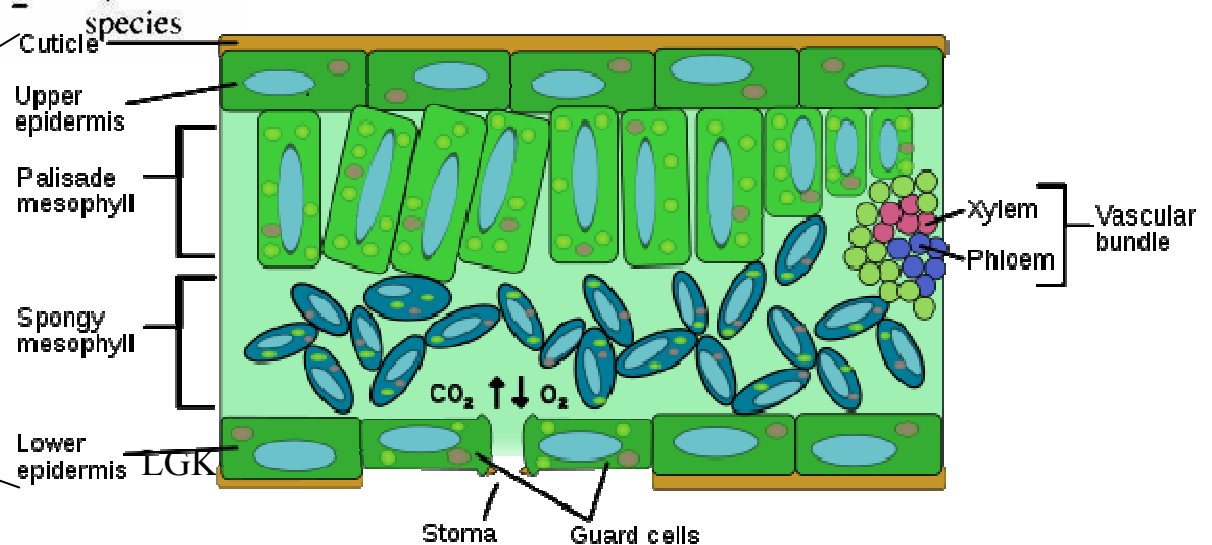
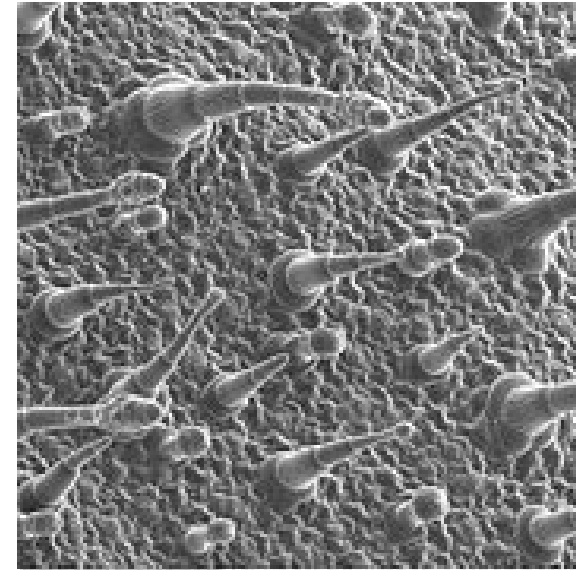
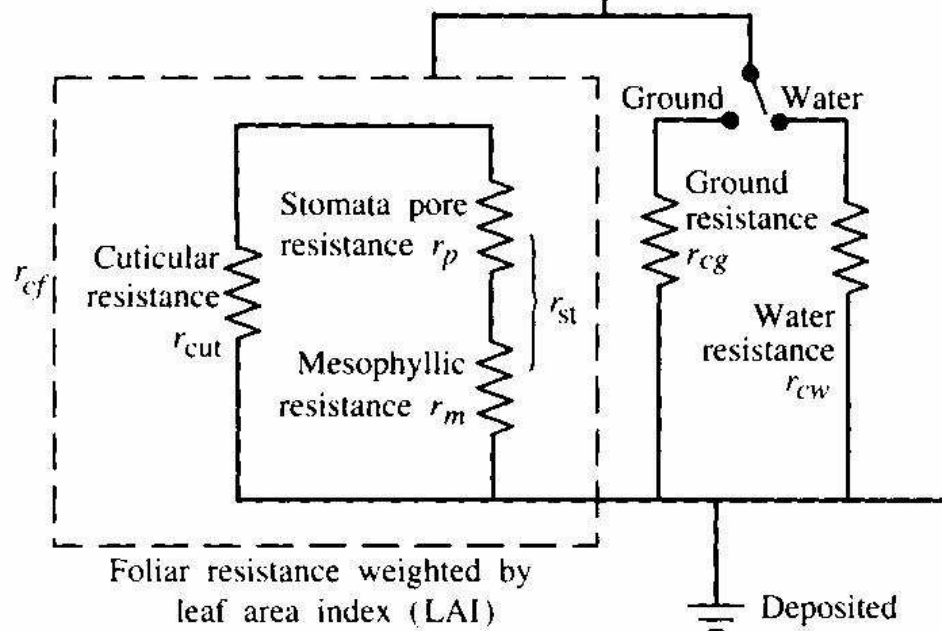
$$r_b = \frac{1}{u_* (Sc^{-2/3} + 10^{-3}/St)},$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\mu}{\rho D} \qquad St = \frac{\tau u_0}{L} = \frac{D_p^2 \rho_p C_c u_0}{18 \mu L}$$

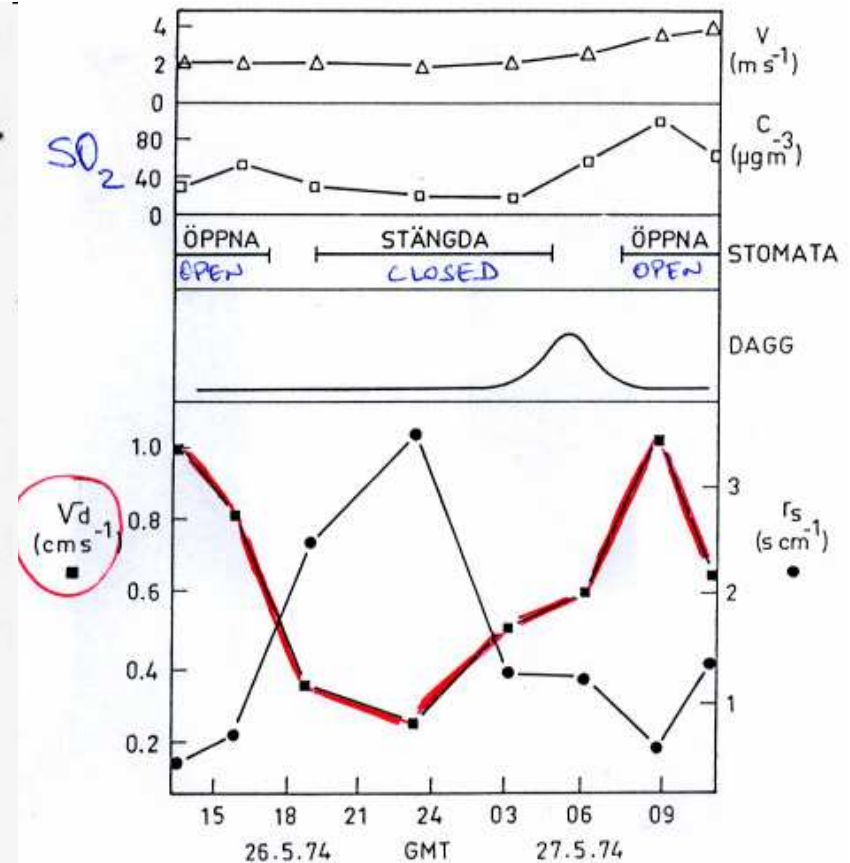
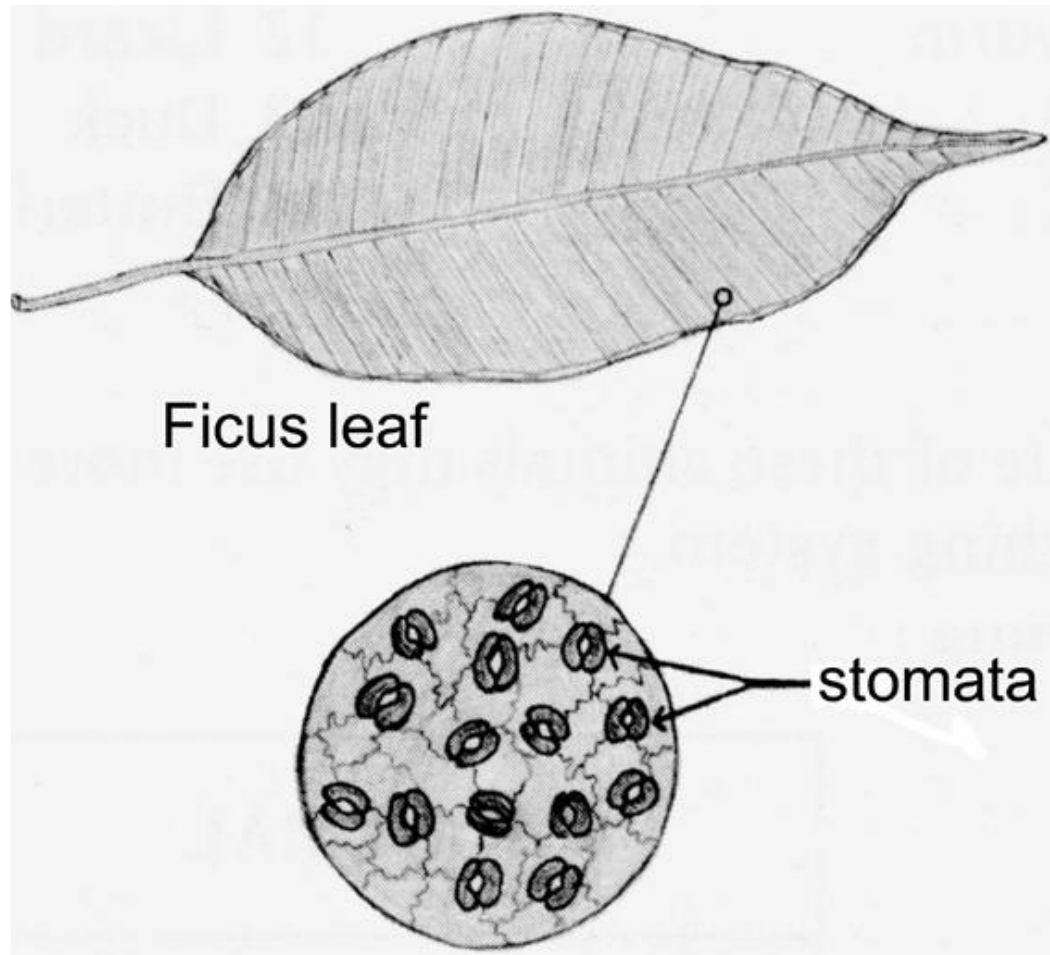
Resistencia fisiológica



Deposición seca sobre vegetación (Biología. afinidad química, solubilidad...)



Y es importante considerar la superficie subyacente



Típicamente...

TABLE 19.1 Typical Dry Deposition Velocities for Some Atmospheric Gases

v_d (cm s ⁻¹) Over			
Species	Continent	Ocean	Ice/Snow
CO	0.03	0	0
N ₂ O	0	0	0
NO	0.016	0.003	0.002
NO ₂	0.1	0.02	0.01
HNO ₃	4	1	0.5
O ₃	0.4	0.07	0.07
H ₂ O ₂	0.5	1	0.32

Source: Hauglustaine et al. (1994).

EMEP 1998

	O ₃	HNO ₃	PAN	CO	H ₂ O ₂	NO ₂
Ocean	0.1	0.1	0.	0.	0.1	0.05
Ice	0.05	0.05	0.	0.	0.01	0.02
Tundra	0.1	0.1	0.05	0.01	0.1	0.05
Agriculture	0.4	0.4	0.2	0.03	0.1	0.1
Forest	0.4	0.4	0.2	0.03	0.1	0.1
Desert	0.1	0.1	0.05	0.01	0.1	0.05
Undefined	0.4	0.4	0.2	0.03	0.1	0.1

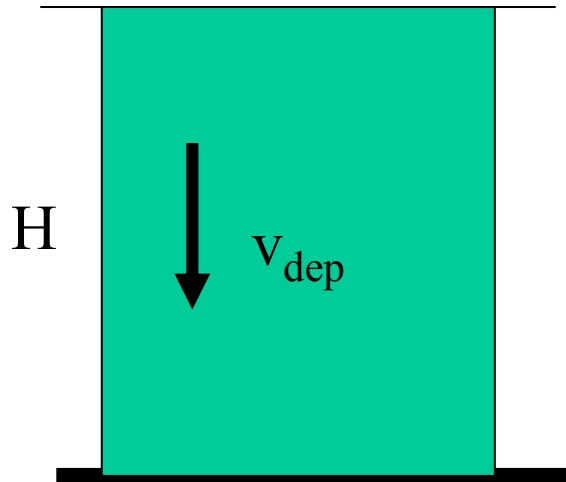
Table B:1: *Dry deposition velocities at 1 m in cms⁻¹.*

Tiempo de recambio c/r deposición seca

$$\tau = \frac{M}{\sum S}$$

$$F_{\text{dep}} = C/R = C v_{\text{dep}}$$

Por convención a 10 m



$$\tau_{\text{dep_seca}} = \frac{H}{v_{\text{dep}}}$$

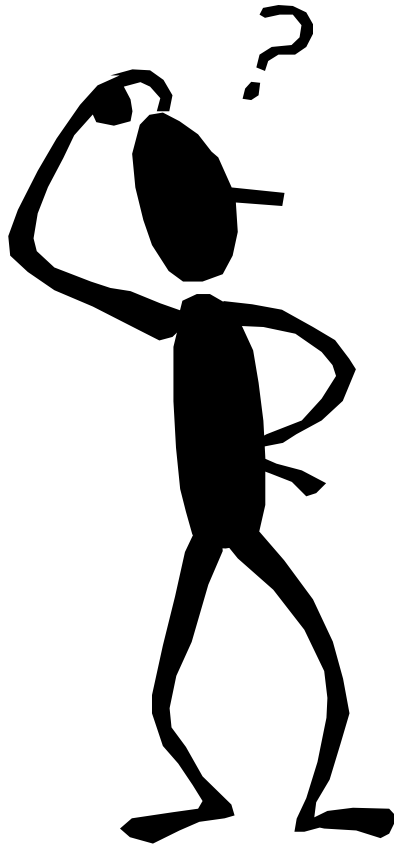
Tratamiento en modelos

En los modelos se parametriza en términos de una “velocidad” o tasa de deposición según el medio subyacente, la estabilidad, etc. y típicamente se impone como condición de borde inferior.



$$K_{zz} \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=z_0} = c|_{z=z_0} * v_{\text{dep}}$$

Deposición Seca



**No hay métodos
estandarizados de medición**

**Los resultados son difíciles
de extrapolar**

Método de cámara: control de flujos de salida y entrada...balance de masa



LGK GF3022

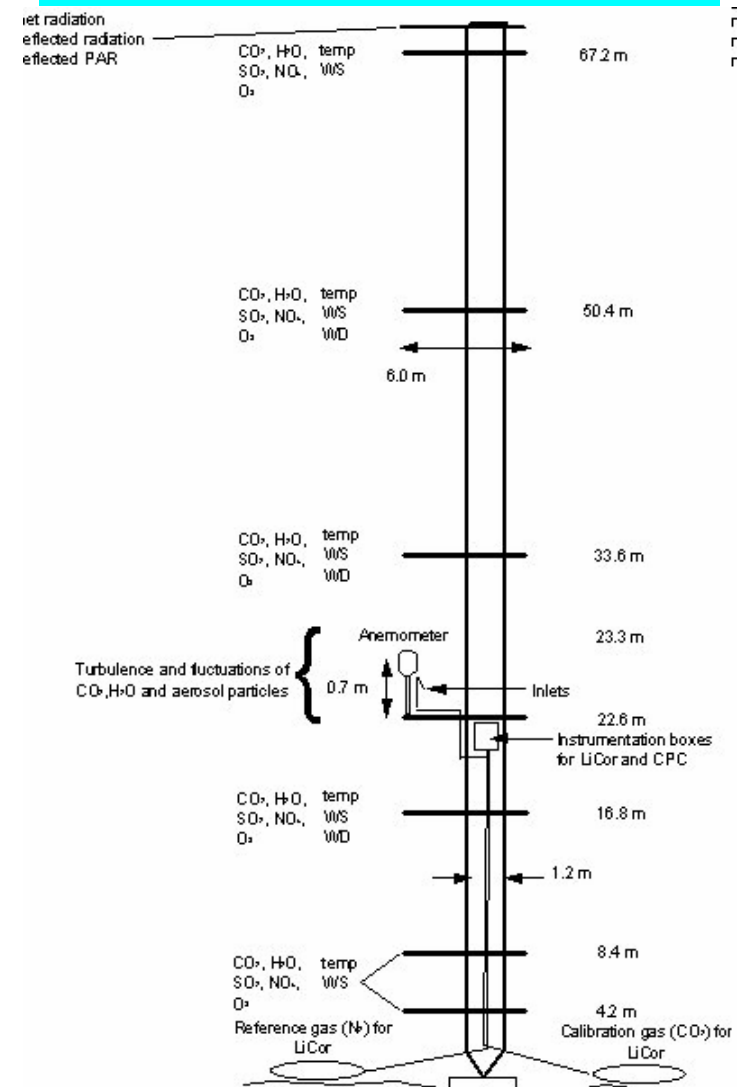
http://www.atm.helsinki.fi/mikromet/gas_exchange.html#chamber

Medición de gradientes de concentración: alta resolución espacial

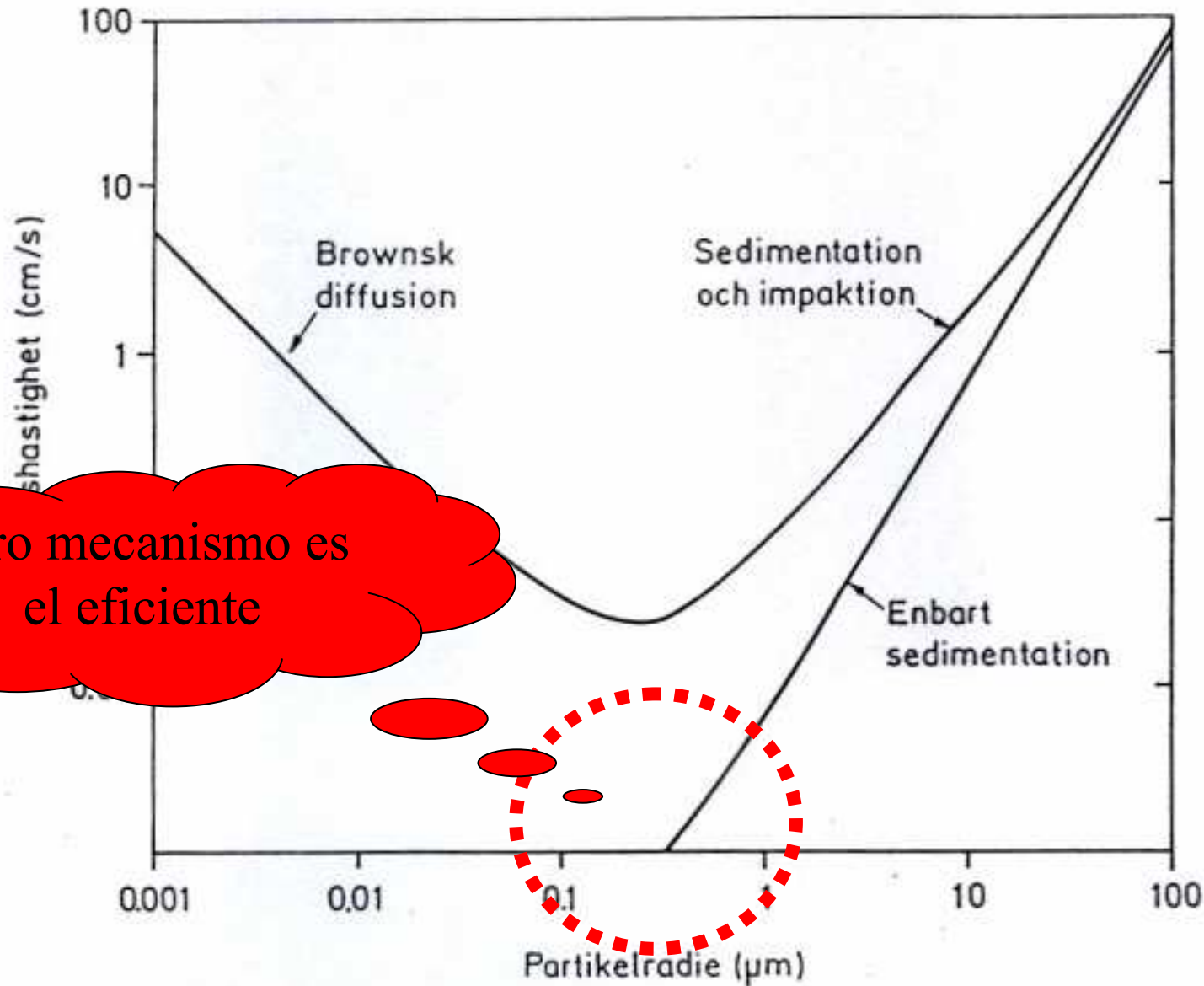
$$F = \langle w' C' \rangle \approx \frac{\partial}{\partial z} \left(K \left[\frac{\partial C}{\partial z} \right] \right)$$



LGK GF3022



Así que se tiene:



Otro mecanismo es
el eficiente

Deposición Húmeda

Remoción de gases y aerosoles por hidrometeoros

- Gotas de nubes
- Gotas de neblina
- Lluvia
- Nieve



H₂O en estado condensado

Arrastre/Scavenging

Transformaciones de fase y reacciones químicas

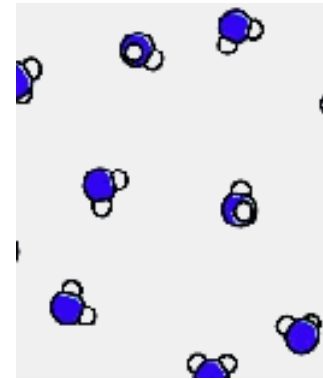
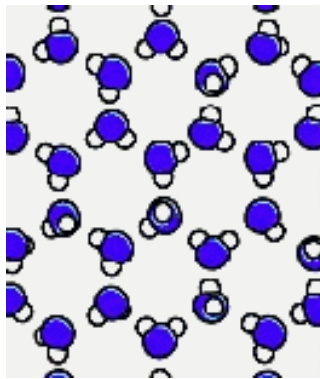
¿Qué es una nube?

Mezcla de gotas de
agua líquida y/o hielo
y aire suspendida en
la atmósfera



Agua atmosférica y lluvia

El agua (H_2O) es un compuesto con una estructura dipolar que se presenta en la atmósfera en fases sólida, líquida y gaseosa



Núcleo de condensación ($0.1 \mu\text{m}$, 10^6)

Gota de lluvia ($1000 \mu\text{m}$, 1)

Gota de nube ($10 \mu\text{m}$, 10^6)

Para que llueva



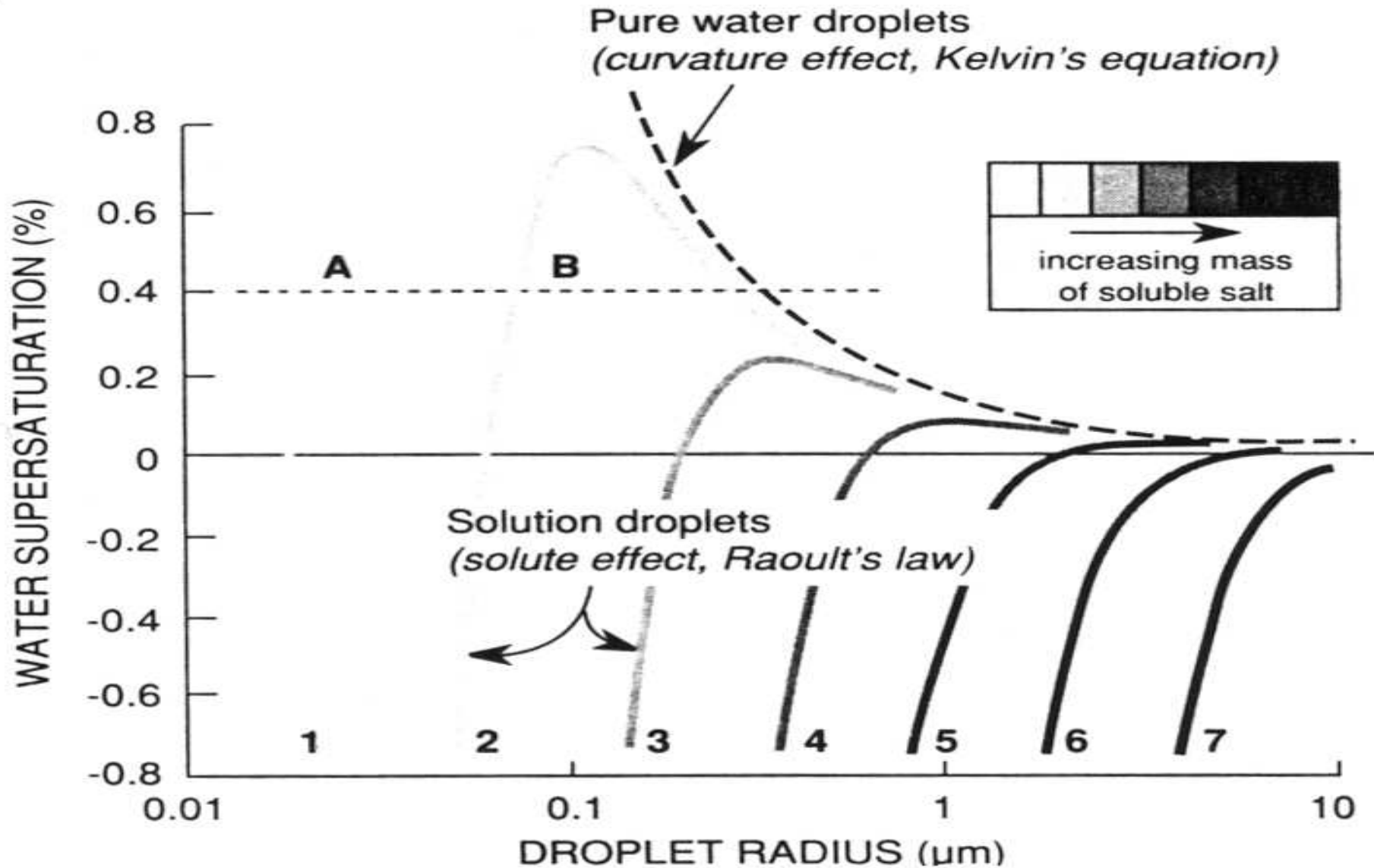
Las gotas deben crecer. Esto requiere

- colisiones y coalescencia
- interacciones entre gotas de agua y cristales de hielo

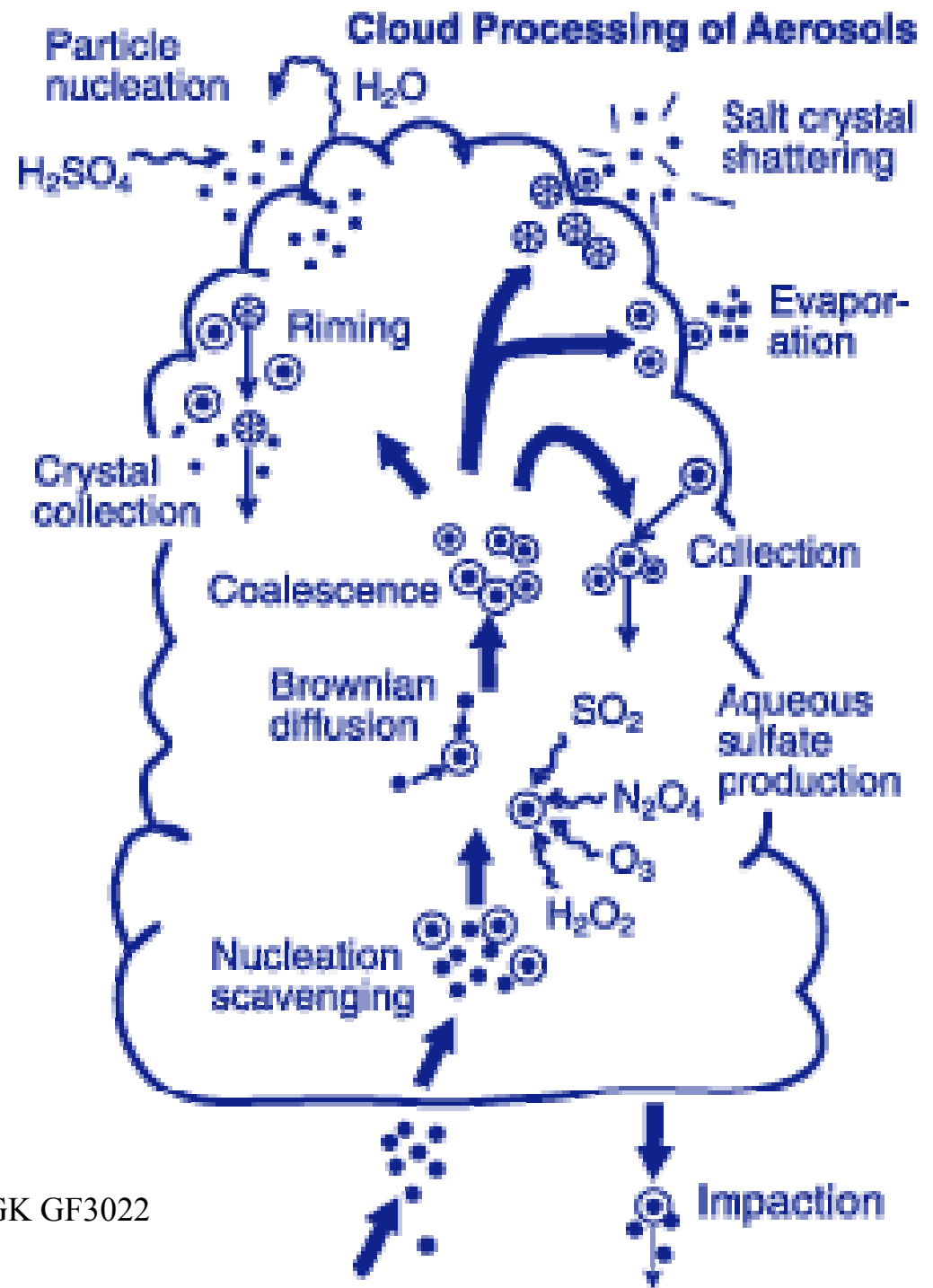
Para que se den estos procesos se necesita:

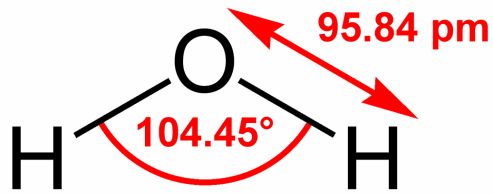
- **Aerosoles**
- Movimiento verticales (ascenso y descenso)

*Hilding Köhler (1921)...: el agua NO condensa espontáneamente en
a atmósfera...debe haber solutos/aerosoles*

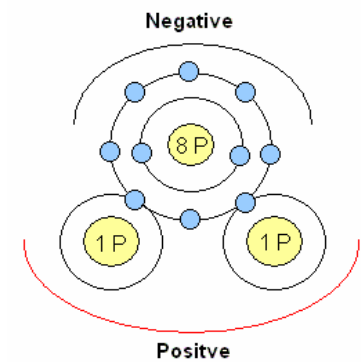


Los reactores nubosos

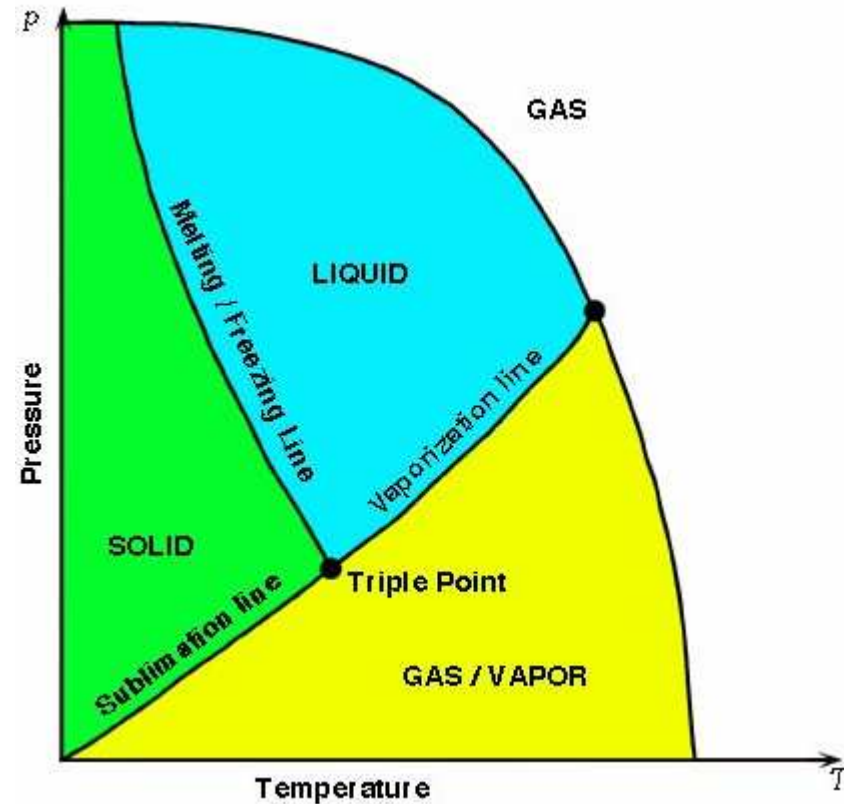




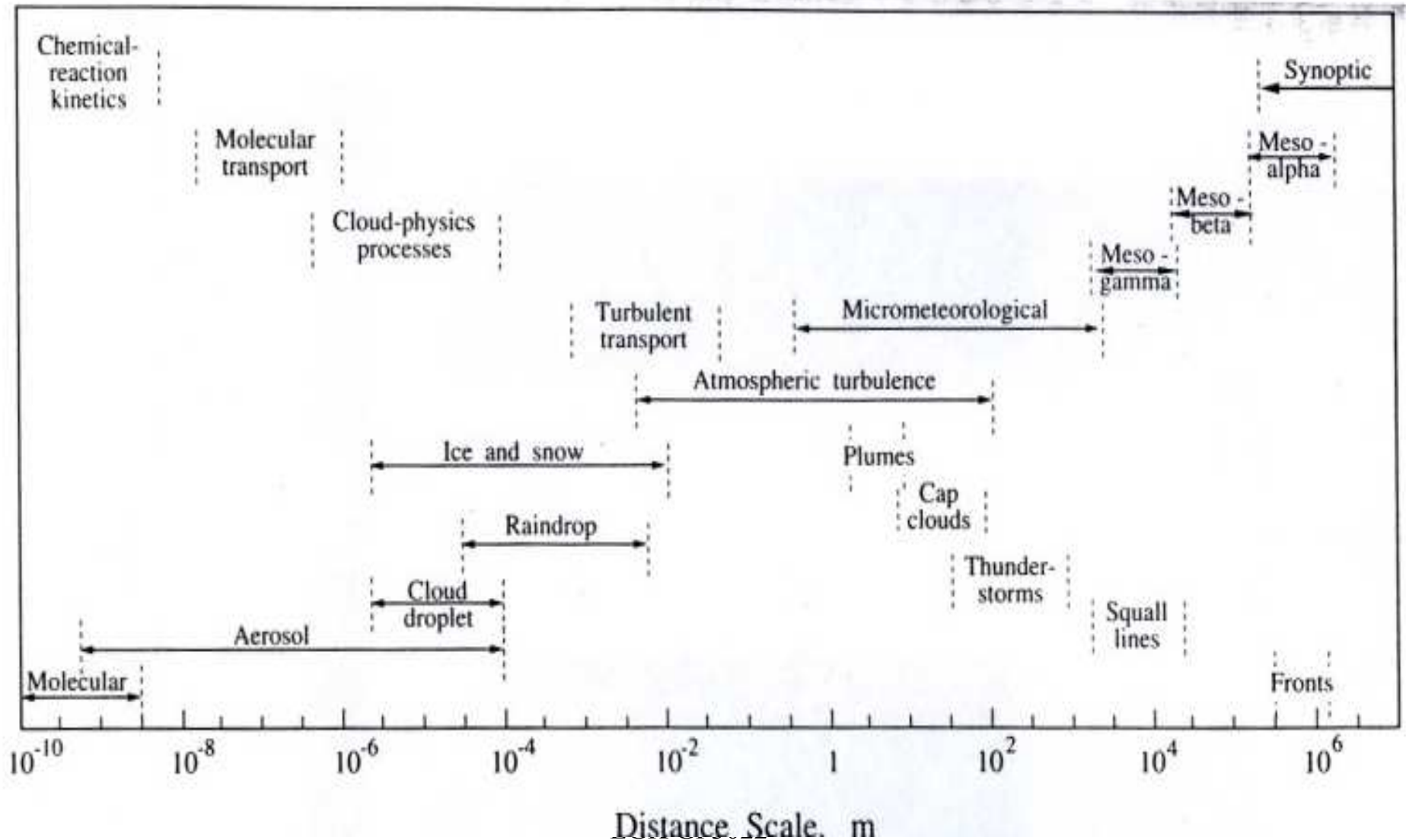
Múltiples fases...



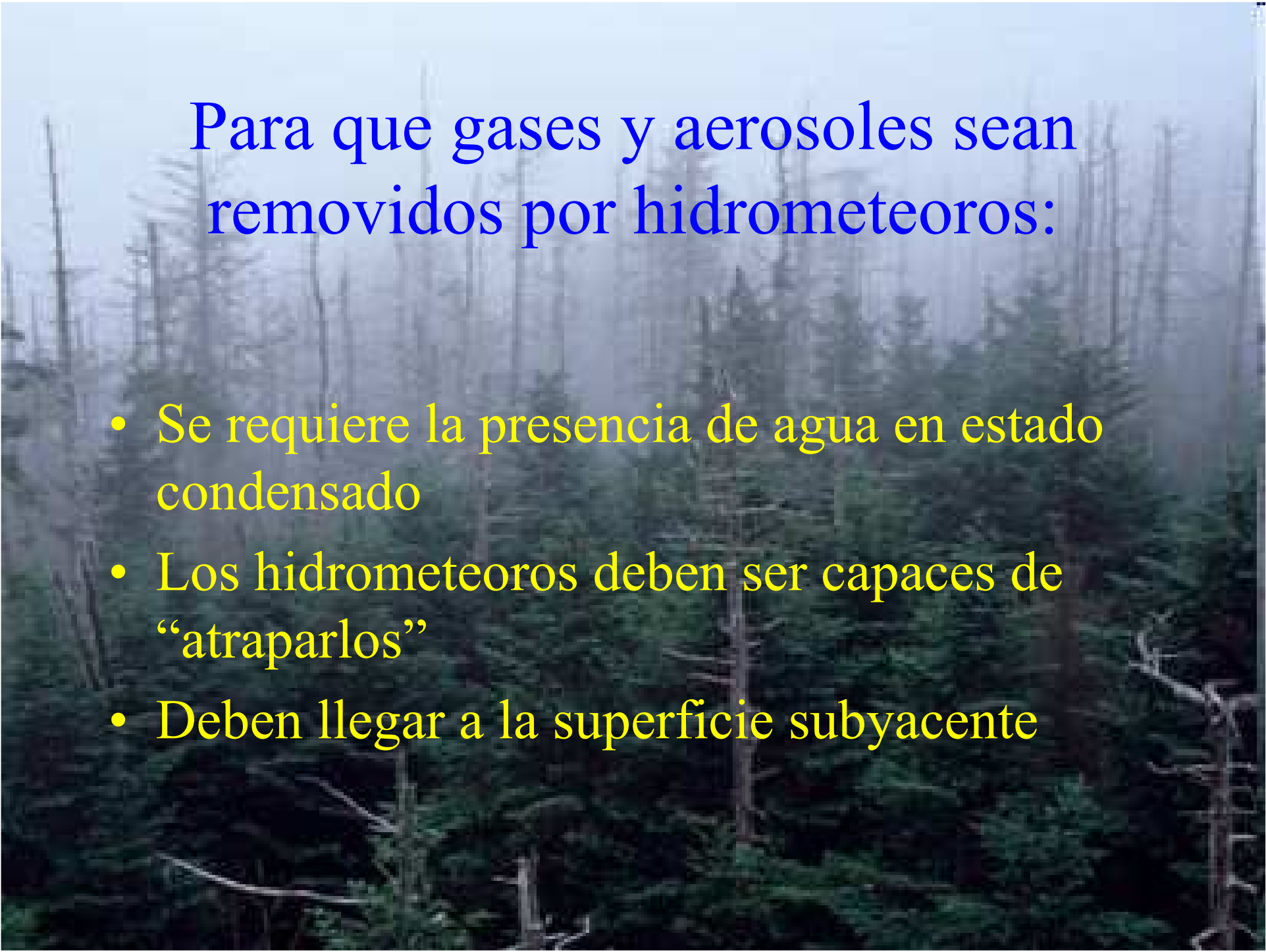
- Gas
- Aerosol
- Agua condensada:
 - Agua líquida
 - Lluvia
 - Nieve
 - Hielo
 - Granizo
 - Agua subcongelada



Múltiples escalas...



Seinfeld and Pandis, 1998



Para que gases y aerosoles sean removidos por hidrometeoros:

- Se requiere la presencia de agua en estado condensado
- Los hidrometeoros deben ser capaces de “atraparlos”
- Deben llegar a la superficie subyacente

Deposición húmeda



“In cloud scavenging”

- Difusión
- Ley de Henry (Solubilidad)

“Sub-cloud scavenging”

- Solubilidad
- Inercia
- Colisiones

TABLE 6.2 Henry's Law Coefficients of Some Atmospheric Gases

Species ^a	$H(\text{M atm}^{-1})$ at 298 K
O ₂	1.3×10^{-3}
NO	1.9×10^{-3}
C ₂ H ₄	4.8×10^{-3}
NO ₂	1.0×10^{-2}
O ₃	1.13×10^{-2}
N ₂ O	2.5×10^{-2}
CO ₂	3.4×10^{-2}
H ₂ S	0.12
DMS	0.56
SO ₂	1.23
CH ₃ ONO ₂	2.6
CH ₃ O ₂	6
OH	25
HNO ₂	49
NH ₃	62
CH ₃ OH	220
CH ₃ OOH	227
CH ₃ C(O)OOH	473
HCl	727
HO ₂	2.0×10^3
HCOOH	3.6×10^3
HCHO ^b	2.5
CH ₃ COOH	8.8×10^3
H ₂ O ₂	7.45×10^4
HNO ₃	2.1×10^5
NO ₃	2.1×10^5

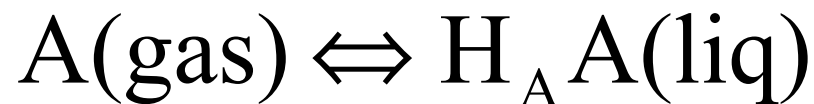
^a The values given reflect only the physical solubility of the gas regardless of the subsequent fate of the dissolved species. The above constants do not account for dissociation or other aqueous-phase transformations.

^b The value is 6.3×10^3 if the diol formation is included.

Ley de Henry



William Henry
1775-1836



$$[A(\text{liq})] = H_A p_A$$



Solubles

Líquido

Gas

LGK GF3022

<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

Deposición Húmeda

Envuelve una amplia gama de escalas y procesos, desde la microescala (10^{-6} m) hasta la macroescala (10^6 m)



¡Estos procesos requieren ser parametrizados!

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\Lambda C$$

Típicamente

Λ Coeficiente de remoción/ “scavenging”

$\Lambda = \Lambda(\text{solubilidad, hidrometeoros})$

Tratamiento en modelos: e.g., EMEP/MATCH Ref. EMEP 2/1998



Table 9.1: Wet scavenging ratios and collection efficiencies used in the Unified model.

Component	$W_{in} (*10^6)$	$W_{sub} (*10^6)$	E
SO ₂	0.3	0.15	-
HNO ₃	1.4	0.5	-
NH ₃	1.4	0.5	-
H ₂ O ₂	1.4	0.5	-
HCHO	0.1	0.03	-
SO ₄ ²⁻	1.0	-	0.1
NO ₃ ⁻ fine	1.0	-	0.1
NH ₄ ⁺	1.0	-	0.1
PPM _{2.5}	1.0	-	0.1
NO ₃ ⁻ coarse	1.0	-	0.4
PPM coarse	1.0	-	0.4

“In cloud scavenging”

$$\Delta C_{wet} = -C \frac{W_{in} \cdot P}{\Delta z \cdot \rho_w}$$

“Sub-cloud scavenging”

$$\Delta C_{wet} = -C \frac{W_{sub} \cdot P}{\Delta z \cdot \rho_w}$$

Gas

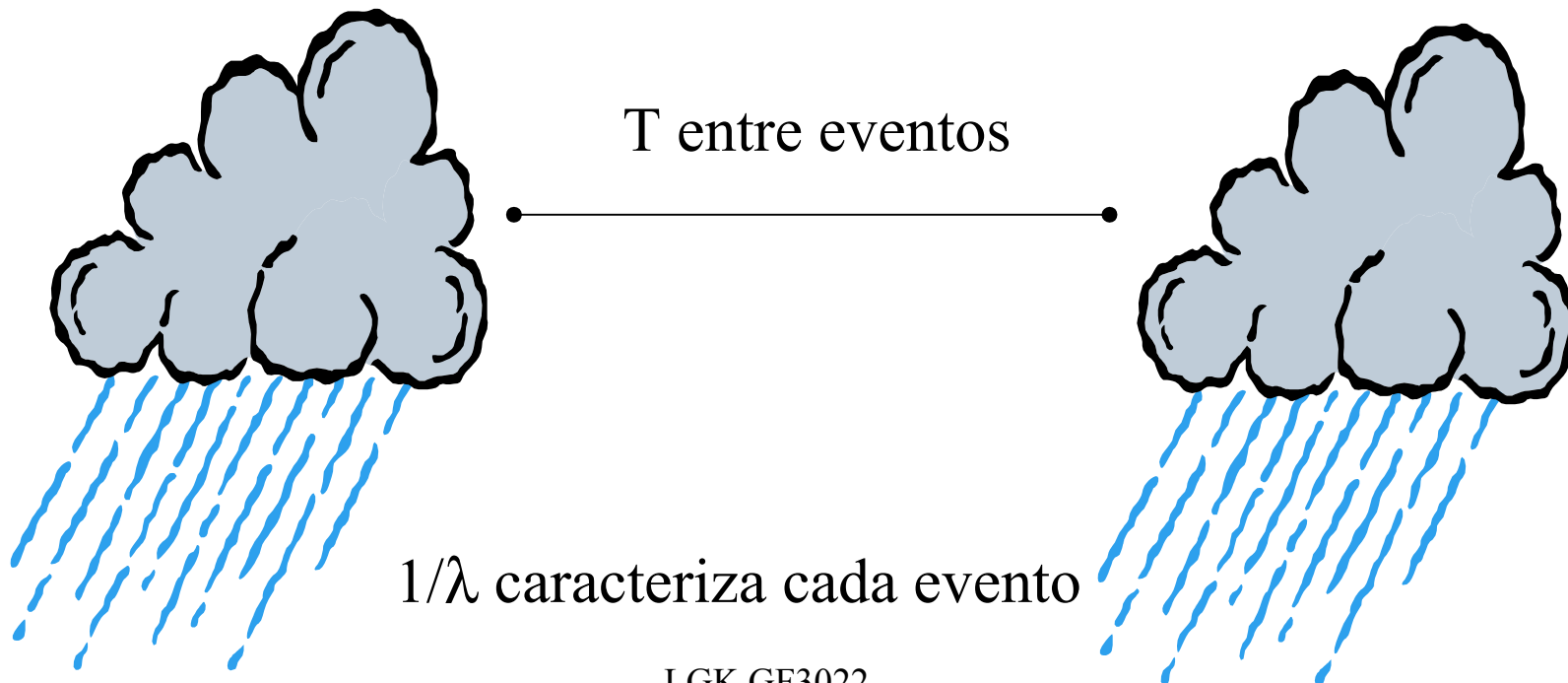
$$\Delta C_{wet} = -C \frac{A \cdot P}{V_{dr}} \cdot E$$

Partículas

Tiempo de recambio c/r deposición húmeda

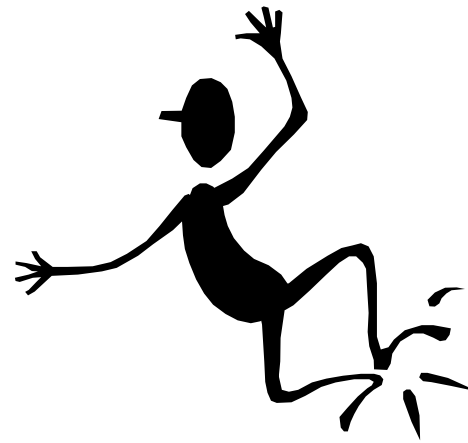
$$\tau = \frac{M}{\Sigma S}$$

$$\tau \approx \lambda^{-1} + \frac{1}{T}$$



“Wet only collector”

<http://www.nilu.no/projects/CCC/manual/documents/03-Sampling%20methods.htm>

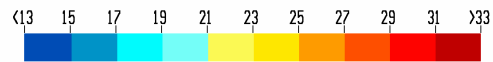
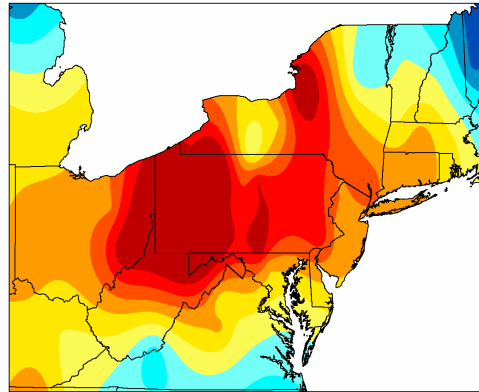


¡Hay métodos
estandarizados
de medición!

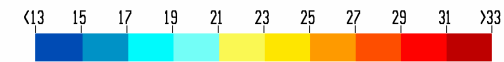
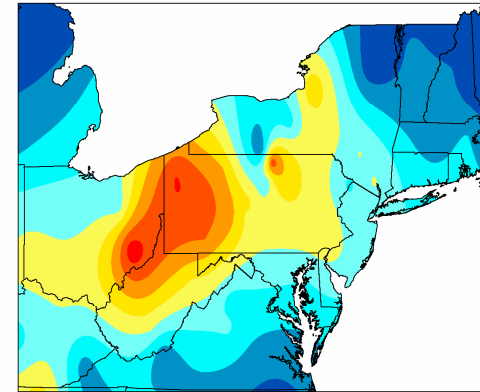
$$F = C_w P$$

Concentración y deposición de sulfato en el NE de EEUU

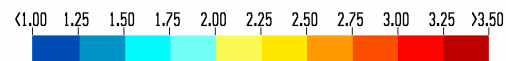
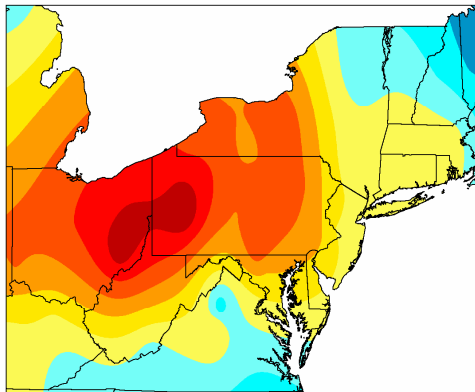
Deposición 1983-1994 (kg/ha)



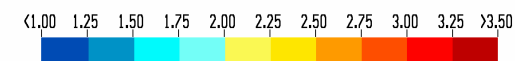
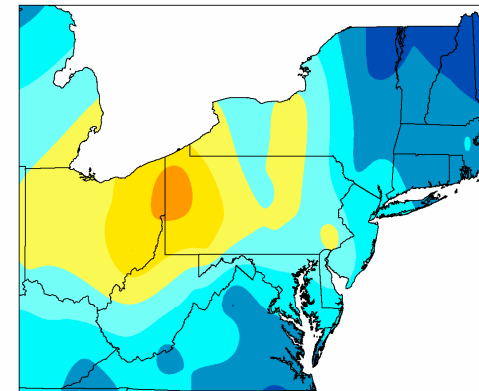
Deposición 1995-2005 (kg/ha)



Concentración (mg/L)



Concentración (mg/L)



Lecturas relevantes

- Seinfeld & Pandis, 1998/2006 Cap. 8, 19 & Cap. 20
- Jacobson, 1999 Cap 20.