

TAREA 3

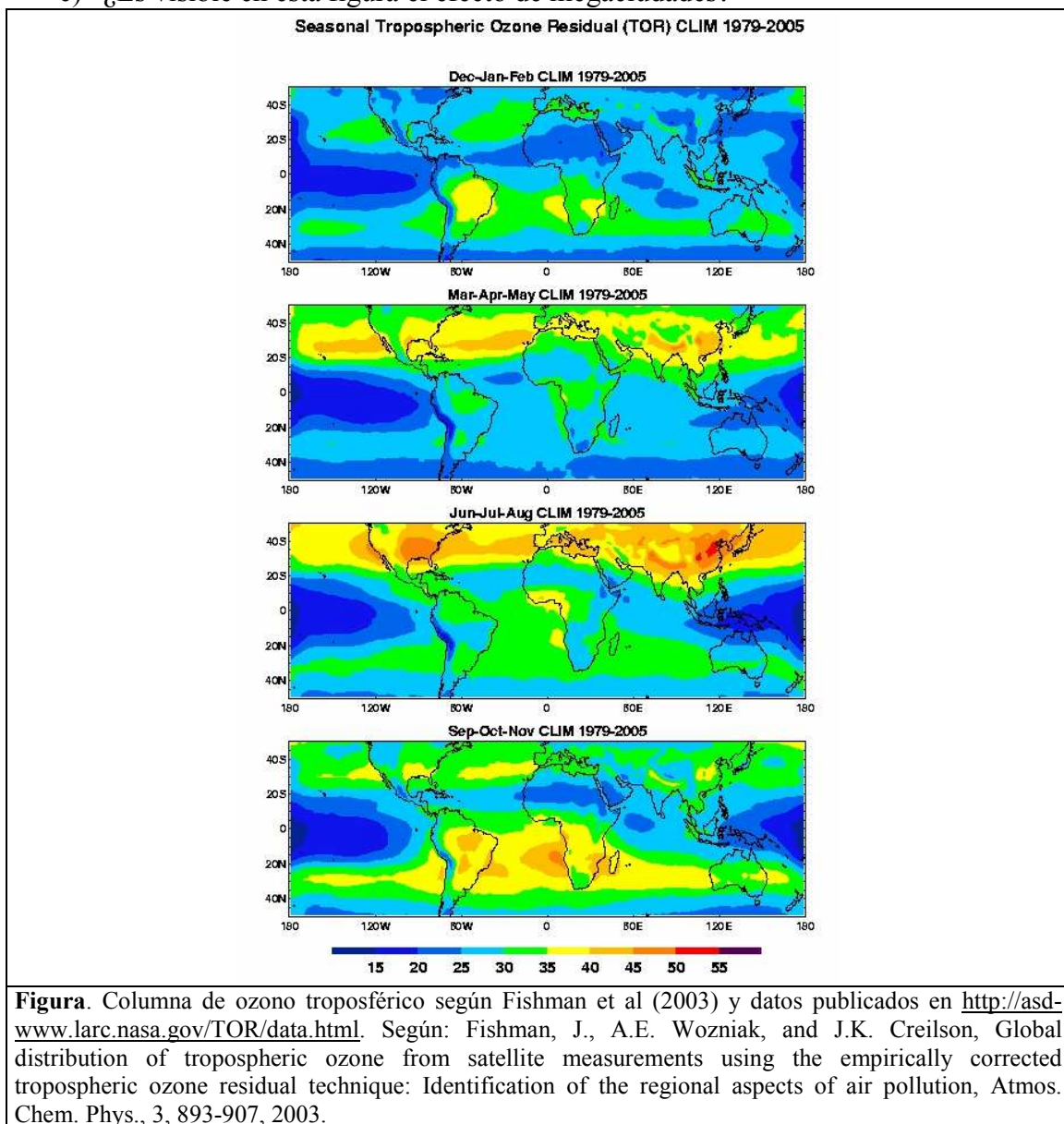
Repartida: Miércoles 28 de Octubre de 2009

Devolver: Día del examen

1) Ozono troposférico: la perspectiva global

La figura muestra una climatología (1979-2005) de datos de ozono troposférico inferidos a partir de observaciones satelitales (Ver: <http://asd-www.larc.nasa.gov/TOR/data.html>). Allí se indica el espesor de la columna de ozono troposférico en unidades Dobson (1 DU=2.687x10¹⁶ moléculas de ozono/cm² o la altura en milímetros que tendría la columna de ozono si se la comprimiera a una atmósfera y 0°C).

- ¿Qué procesos prevalecen viento abajo de África en la primavera austral?
- ¿A qué se debe el mínimo relativo observado en el Pacífico Ecuatorial?
- ¿Es visible en esta figura el efecto de megaciudades?

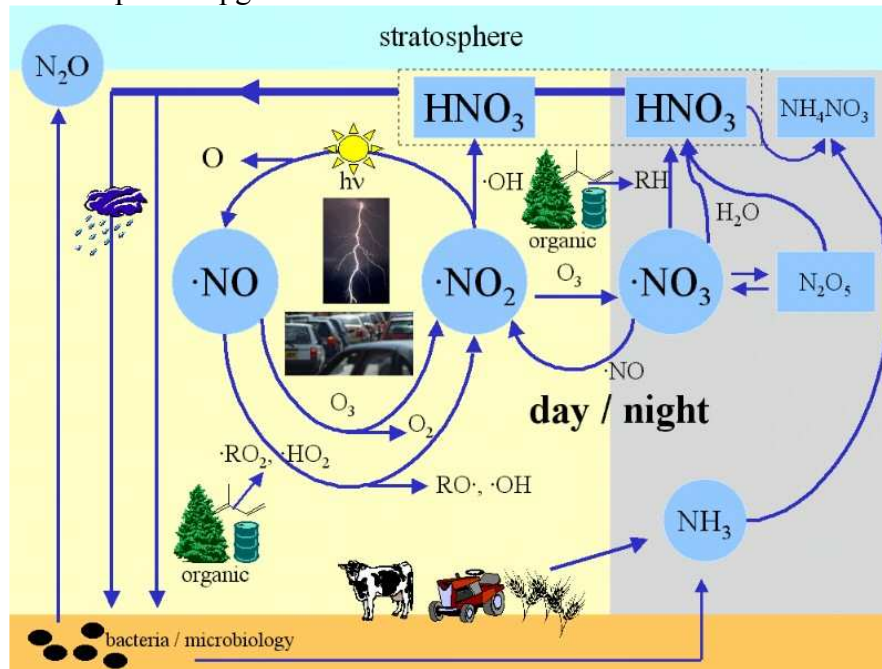


2) Emisiones de óxidos de nitrógeno

Describe bajo qué procesos se producen los óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), cuáles son las condiciones que provocan su formación y cómo participan en la formación de ozono. ¿Por qué razón los óxidos de nitrógeno son obicuos en las atmósferas urbanas?

Lecturas sugeridas:

<http://www.atmosphere.mpg.de/enid/23b.html>

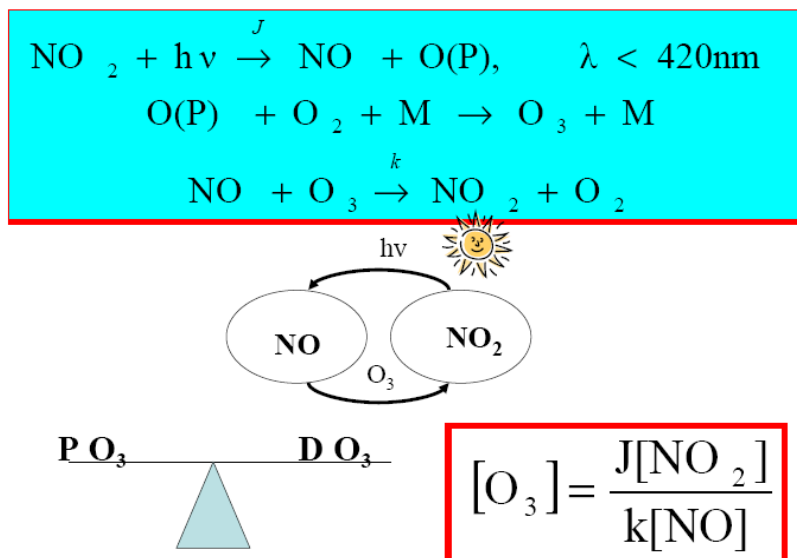


- **Fachini, F. 2007.** Extended Shvab-Zel'dovich formulation for multicomponent-fuel diffusion flames. International Journal of Heat and Mass Transfer Volume 50, Issues 5-6, March 2007, Pages 1035-1048

Nota especial 	<i>Zel'dovich propuso en su tesis doctoral (1939) un mecanismo a través del cual se formaría monóxido de nitrógeno en conjunción con procesos de alta temperatura ($> \sim 1000\text{ C}$) y expansión de ondas de choque. Este mecanismo es la base de los cálculos teóricos que estiman la emisión de NO en conexión con procesos de alta temperatura tales como combustión, explosiones nucleares y de descargas eléctricas.</i> Ya.B.Zeldovich, Yu.P.Raizer, Physics of Shock waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena. N.Y.: Academic Press, 1966.
Yakov B. Zel'dovich (1914-1987)	  

3) Razón de mezcla de estado fotoestacionario

En ausencia de compuestos orgánicos volátiles y en presencia de luz solar, se establece una razón de mezcla de equilibrio de ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2) y monóxido de nitrógeno (NO). A esa razón se la conoce en la literatura inglesa como “Photo-stationary state, PSS”.



a) Deduzca la razón de mezcla de equilibrio fotoestacionario de O_3 (PSS) en términos de las reacciones indicadas en la figura. Suponga que la producción y destrucción de NO y NO_2 se compensan.

b) Usando lo encontrado en a), determine la razón de mezcla en estado fotoestacionario del $O_3(g)$, considerando los siguientes valores:

Presión: $p = 1013 \text{ hPa}$

Temperatura: $T = 298\text{K}$

Tasa de fotólisis de dióxido de nitrógeno: $J \approx 0.01 \text{ s}^{-1}$

Tasa de reacción entre ozono y monóxido de nitrógeno: $k = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas s}^{-1}$

Razón de mezcla de monóxido de nitrógeno: $\chi_{NO(g)} = 5 \text{ pptv}$

Razón de mezcla de dióxido de nitrógeno $\chi_{NO_2(g)} = 10 \text{ pptv}$

Lectura recomendada:

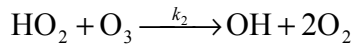
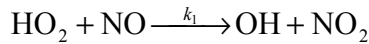
Capítulo 5, Seinfeld, J. y Pandis, S., 1998/2006. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air pollution to climate change*, J. Wiley and Sons, Inc.

Lectura sugerida:

Reich, S., Magallanes, J., Dawidowski, L., Gómez, D., Groselj, N., & Zupan, J. (2006). An Analysis of Secondary Pollutants in Buenos Aires City. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119, 441–443.

4) “Suficiente NO_x”

Los procesos de producción fotoquímica de ozono prevalecen sobre los procesos de destrucción en la medida que la oxidación de óxido nítrico (NO) ocurre por la vía de peróxidos de origen orgánico y no por la vía de ozono. Grosso modo, la competencia relevante es entre las reacciones:



¿Qué condición deben satisfacer las reacciones anteriores de modo que prevalezca la producción de ozono?

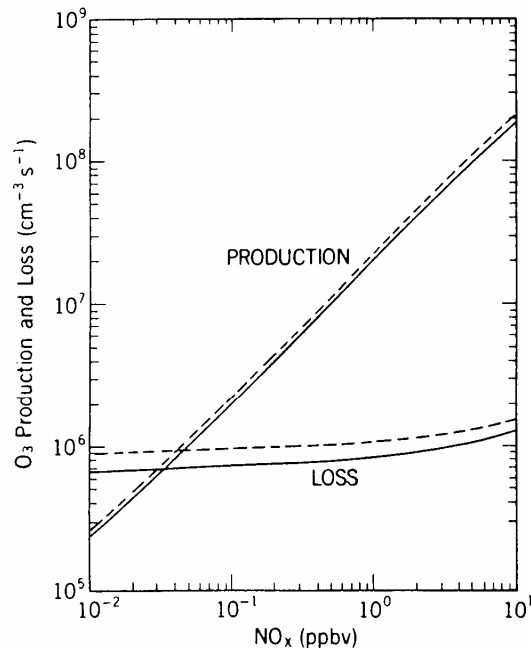


Figure 2* Ozone production for different values of nitrogen oxides concentrations. From Liu and Trainer (1988).

*Reprinted by the permission of Kluwer Academic Publishers

Lectura recomendada: <http://www.ciesin.columbia.edu/docs/011-457/011-457.html>

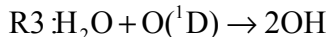
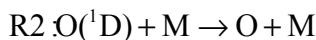
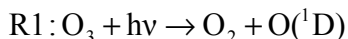
5) NO_x y HO_x

En la tropósfera, el óxido nítrico (NO) reacciona con ozono produciendo dióxido de nitrógeno (NO₂) y oxígeno molecular. El óxido nítrico también reacciona con el radical hidropéroxido (HO₂) para producir NO₂ y radical hidroxilo (OH). Por su parte, el NO₂ es rápidamente fotolizado dando lugar a la formación de NO y oxígeno atómico. El oxígeno atómico se recombina rápidamente con oxígeno molecular (a través de una tercera molécula inerte) y produce ozono.

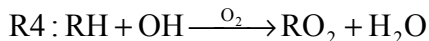
- Escribe las reacciones descritas en el párrafo anterior.
- Escribe el sistema de ecuaciones que representan la evolución temporal de NO, O₃, NO₂, HO₂, OH y O
- ¿A qué se reduce el sistema anterior si se omite a la familia HO_x?

6) Ozono urbano

La producción de ozono en la atmósfera contaminada se inicia a través de:

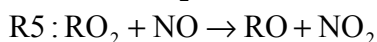


y se propaga a través de la reacción del radical hidroxilo (OH) con hidrocarburos (RH):

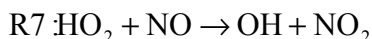
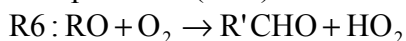


La importancia relativa de los distintos hidrocarburos puede ser medida en términos de su abundancia y su reactividad con OH. En general, la reactividad crece con el tamaño de los hidrocarburos.

El radical RO_2 reacciona con NO para producir NO_2 y un oxi-radical orgánico RO:



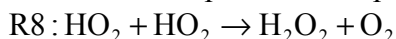
El dióxido de nitrógeno se fotoliza y produce ozono. El radical RO puede evolucionar de muchas maneras: puede reaccionar con oxígeno molecular, descomponerse térmicamente o isomerizarse. Típicamente, se producen carbonilos ($R'CHO$) e hidroperóxido (HO_2). Genéricamente, se puede escribir:



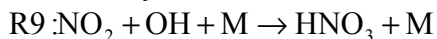
El carbonilo puede fotolizarse o producir HOx o reaccionar con OH continuando la cadena de propagación. Si se considera la fotólisis de NO_2 , el resultado neto de las reacciones R4 a R7 es:



La cadena termina con la pérdida de radicales HOx. Esto puede ocurrir de dos formas principales. Si las concentraciones de NO no son muy elevadas, los HOx autoreaccionan produciendo peróxidos y otros compuestos oxigenados:



Cuando hay suficientes óxidos de nitrógeno, el sumidero principal de HOx es:



- Sabiendo que sólo la fotólisis de NO_2 permite la formación de ozono, identifica las reacciones responsables de la producción de ozono en el mecanismo anterior y establece la tasa de producción de ozono. Vale notar que en una atmósfera “sucia” se puede suponer que la cadena de oxidación es muy eficiente y por lo tanto la expresión se puede aproximar según:

$$P_{O_3} = 2k_7[HO_2][NO]$$

- ¿Cuál es la concentración de OH correspondiente a un equilibrio de estado estacionario? OH se produce según R7 y se destruye según R4.
- Se puede mostrar que en estado estacionario que la producción de HOx queda dada por:

$$P_{HO_x} = k_8[HO_2]^2 + k_9[NO_2][OH][M]$$

- Si hay “poco” NOx (régimen limitado por NOx), ¿de qué depende la producción de ozono? Muestra que:

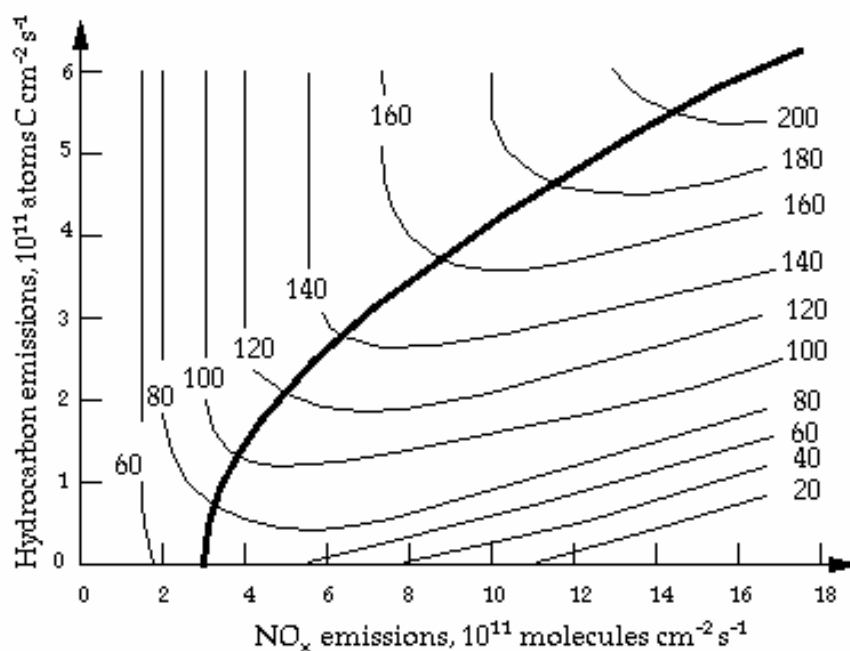
$$P_{O_3} = 2k_7 \left(\sqrt{\frac{P_{HO_x}}{k_8}} \right) [NO]$$

¿en qué sector de la figura de isopletas de ozono es válida esta expresión?

- ii. Si hay “mucho” NO_x (régimen limitado por hidrocarburos), ¿de qué depende la producción de ozono? Muestra que:

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

¿en qué sector de la figura de isopletas de ozono es válida esta expresión?



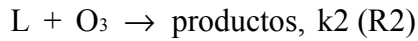
Lectura recomendable: Chap. 12 in Introduction to Atmospheric Chemistry, by Daniel J. Jacob, Princeton University Press, 1999. (Ver: <http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacobbook/index.html>)

7) El aroma de los bosques de cítricos



Figura. Compuesto limonina e imagen de árbol o arbusto cítrico

La limonina (L) es un hidrocarburo que emiten los árboles cítricos. En la atmósfera esta sustancia reacciona con ozono (O_3) y radicales hidroxilo (OH) de acuerdo a:



a) Calcula la vida media de la limonina respecto de las reacciones R1 y R2. Considera que la razón de mezcla de ozono es 60 ppbv y la de OH es 1 pptv. Las tasas de las reacciones son:

$$k_1 = 3.7 \text{ ppbv}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ ppbv}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

b) ¿Se puede despreciar el efecto de las reacciones con OH y O_3 sobre la concentración (c) de la limonina a 70 m de altura sobre la capa de los árboles si uno compara con el efecto del transporte turbulento? (Supón pinos de 20 m de alto).

Considera que con buena aproximación:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) - R_1 - R_2$$

donde z indica la dirección vertical y K_z es el coeficiente de “difusión” (mezcla turbulenta). K_z tiene un valor aproximado de $10 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. En la capa superficial K_z es relativamente constante.

¡Busca una solución alternativa a resolver la ecuación diferencial anterior!. Considera que el tiempo característico de los procesos “difusivos” está dado por:

$$\tau = \frac{L^2}{K}$$

donde L es la distancia sobre la cual se realiza el proceso de transporte difusivo y K es el coeficiente de difusión característico.

¿Cuáles términos se han despreciado en la ecuación de continuidad anterior?, o bien, ¿cuáles procesos de transporte están considerados en este modelo y cuáles no?. ¿En qué referente está escrita la ecuación de continuidad anterior?

8) Un modelo simple de azufre oxidado

Un modelo simple de transporte de contaminantes describe la concentración de dióxido de azufre (SO₂) y sulfato (SO₄) según:

$$\frac{dC_1}{dt} = (1 - \alpha - \beta) \frac{Q}{D} - \left(\frac{v_1}{D} + k_t + k_{w1} \right) C_1 \quad \frac{dC_2}{dt} = \beta \frac{Q}{D} + k_t C_1 - \left(\frac{v_2}{D} + k_{w2} \right) C_2$$

donde:

C₁: concentración de SO₂-S (expresado como azufre S) en gS/m³

C₂: concentración de SO₄-S (expresado como azufre S) en gS/m³

Q: emisión de SO₂-S en gS/m² s

α=0.15: deposición local de SO₂-S dentro de los primeros 100 km de trayecto

β=0.05: fracción de la emisión que ocurre como SO₄-S

D= 1km: altura de la capa de mezcla

k_t=3.0 10⁻⁶ s⁻¹ coeficiente de transformación de SO₂ a SO₄

k_{w1}, k_{w2}: coeficientes de deposición húmeda de SO₂ y SO₄

v₁= 0.8 cm/s : velocidad de deposición de SO₂-S

v₂= 0.1 cm/s : velocidad de deposición de SO₄-S

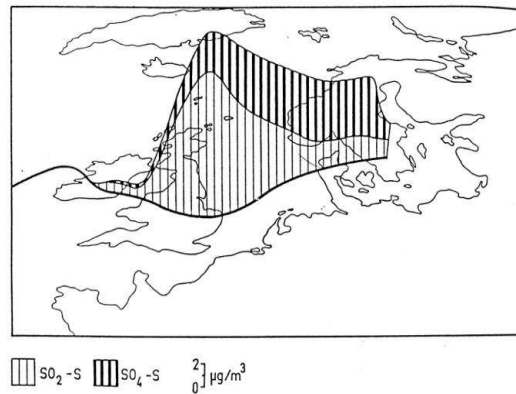


Figura La figura muestra la evolución de un penacho de azufre oxidado emitido en Gran Bretaña hasta su llegada a Escandinavia (Adaptado de Rodhe, 1991).

Las ecuaciones anteriores describen las derivadas temporales individuales (totales) y describen las transformaciones en el tiempo que ocurren en las burbujas de aire que siguen trayectorias en la capa límite.

Estima la concentración de SO₂-S y SO₄-S en la costa occidental sueca cuando el azufre emitido en Inglaterra es transportado según este modelo (¿En qué tipo de referente está expresado este modelo?).

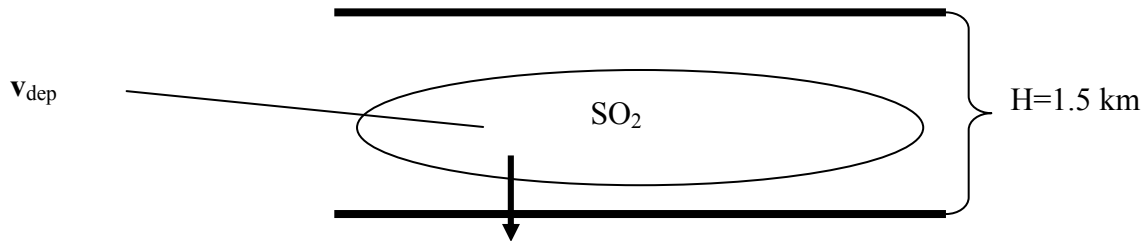
Supón que las emisiones en Inglaterra determinan una concentración inicial en el paquete de aire que es transportado de 30 µg SO₂/m³ y 10 µg SO₄/m³. Considera también que el tiempo de transporte entre Inglaterra y la costa sueca es de 20 horas y que no llueve en el trayecto. Durante dicho trayecto no hay emisiones.

Para más detalle ver (Lectura sugerida):

Eliassen, A., Hov, Ø., Isaksen, I., Saltbones, J. and Stordal, F., 1982: A Lagrangian long-range transport model with atmospheric boundary layer chemistry. *J. Appl. Met.*, 21, 1645-1661.

9) Tiempo característico de remoción seca de dióxido de azufre (SO₂)

Una capa de aire bien mezclada entre el suelo y una altura H de 1.5 km contiene 5 ppbv de dióxido de azufre (SO₂). ¿Cuánto tiempo tomaría sacar 4 ppbv de SO₂ si el único sumidero fuera el proceso de deposición seca? Este último proceso se caracteriza en este caso por una velocidad de deposición de 0.5 cm/s. Se puede suponer que la capa de aire no se mezcla con el aire por sobre los 1.5 km.



Indicación: Considera un pilar de aire sobre 1 m² y parte del balance:

$$\frac{dM}{dt} = Q - S$$

donde:

10) El efecto de la solubilidad

- Compara los flujos de deposición seca y húmeda del ozono sobre un área de Europa bajo las siguientes consideraciones:
 - la razón de mezcla del ozono cerca de la superficie es 35 ppbv
 - la velocidad de deposición se estima en 0.8 cm/s
 - la razón entre la concentración de ozono en el agua de lluvia y la concentración a nivel de superficie ("wash out ratio") es 0.33
 - la precipitación anual se estima en 650 mm
- Calcula el tiempo de recambio del ozono en la capa atmosférica entre 0 y 10 km si la razón de mezcla promedio en la capa es 40 ppbv y los únicos sumideros son los estimados en a). Se puede suponer que 9/10 de la masa atmosférica están en la capa entre 0 y 10 km de altura.

NB. "Wash out ratio": se define como la razón entre la concentración en la precipitación y la concentración en el aire cerca del suelo. Si este parámetro es conocido, entonces, el flujo de deposición húmeda (F) queda dado por:

$$F = c_p P = w c P$$

donde P es la precipitación, c_p la concentración en masa en el agua de lluvia, w el coeficiente de lavado y c la concentración en masa medida en el aire.

11) Tratamiento de la deposición seca en modelos regionales y globales

Revisa la documentación de los modelos europeos EMEP (<http://www.emep.int/UniDoc/node11.html>) y MATCH (<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kuhlmann/rvkdisshml/node22.html>).

- ¿En qué se diferencian los tratamientos de las tasas de deposición de dióxido de azufre y ozono en el modelo EMEP? ¿Son tales diferencias consistentes con lo que se muestra en: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~ganzevl/VdO3.html> y <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~ganzevl/VdSO2.html> ?

- b) Discute cuán distintas o similares son las parametrizaciones de deposición seca en las escalas global y regional según estos modelos.
- c) ¿Cuál es el principal sumidero de ozono en horas de la noche en un lugar como Santiago?

12) Modelos Gaussianos

Una central térmica emite 1 kg de SO₂ por segundo desde una chimenea de 100 m de altura. Estima la concentración media de SO₂ en el suelo 1 km al norte de la central si:

- a) El viento es sur y de 10 m/s. La altura efectiva de la chimenea es de 130 m.
- b) El viento es de dirección 200° y de intensidad 3 m/s. La altura efectiva de la chimenea es de 70 m.

En ambas situaciones se observó una radiación solar moderada. Empíricamente se han determinado clases de estabilidad y valores de las desviaciones estándar en las direcciones horizontal (σ_y) y vertical (σ_z). Estas quedan especificadas según:

i) Clases de Estabilidad a la Pasquill-Gifford (Ver Zannetti 1990).

Viento (m/s)	Insolación fuerte	Insolación moderada	Insolación débil	Nubosidad nocturna superior a 4/8	Nubosidad nocturna superior a 4/8
<2	A	A,B	B	-	-
2-3	A,B	B	C	E	F
3-5	B	B,C	C	D	E
5-6	C	C,D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

ii) Sigmas a la Pasquill-Gifford (Ver Zannetti 1990). Unidad: m

$$\sigma_y(x) = \frac{k_1 x}{[1 + (x / k_2)]^{k_3}}$$

$$\sigma_z(x) = \frac{k_4 x}{[1 + (x / k_2)]^{k_5}}$$

donde x es la distancia a la fuente viento abajo (en metros) y las constantes k₁, k₂, k₃ y k₄ son:

Clase de estabilidad	de k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅
A	0.250	927	0.189	0.1020	-1.918
B	0.202	370	0.162	0.0962	-0.101
C	0.134	283	0.134	0.0722	0.102
D	0.0787	707	0.135	0.0475	0.465
E	0.0566	1070	0.137	0.0335	0.624
F	0.0370	1170	0.134	0.0220	0.700

13) Validación de modelos

Un grupo de ciudadanos está interesado en evaluar los impactos de la contaminación fotoquímica de Santiago sobre la actividad agrícola de la Región Metropolitana. Para ello contratan a un grupo de expertos que proponen usar un sistema de modelación aprobado por la agencia internacional ACME como el del esquema siguiente:

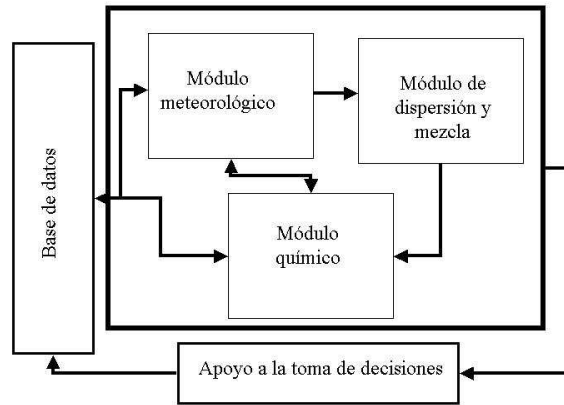
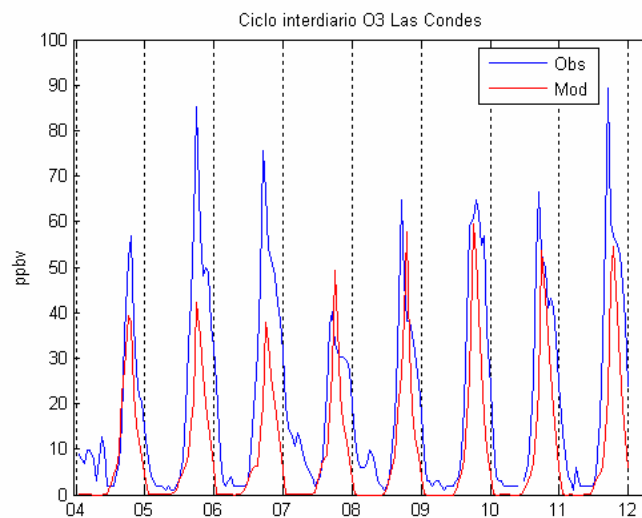


Figura. Aquí se muestra cómo se conectan los diversos módulos que conforman un modelo y cómo esta herramienta se integra al complejo proceso de la toma de decisiones.

Los asesores muestran resultados preliminares como los siguientes:



- ¿Qué tipo de resolución espacial y temporal considerarías apropiado?
- ¿Qué tipo de mediciones serían necesarias para evaluar el modelo?
- ¿Qué tipo de indicadores estadísticos de error sugerirías considerar?

14) Observaciones satelitales de la calidad del aire

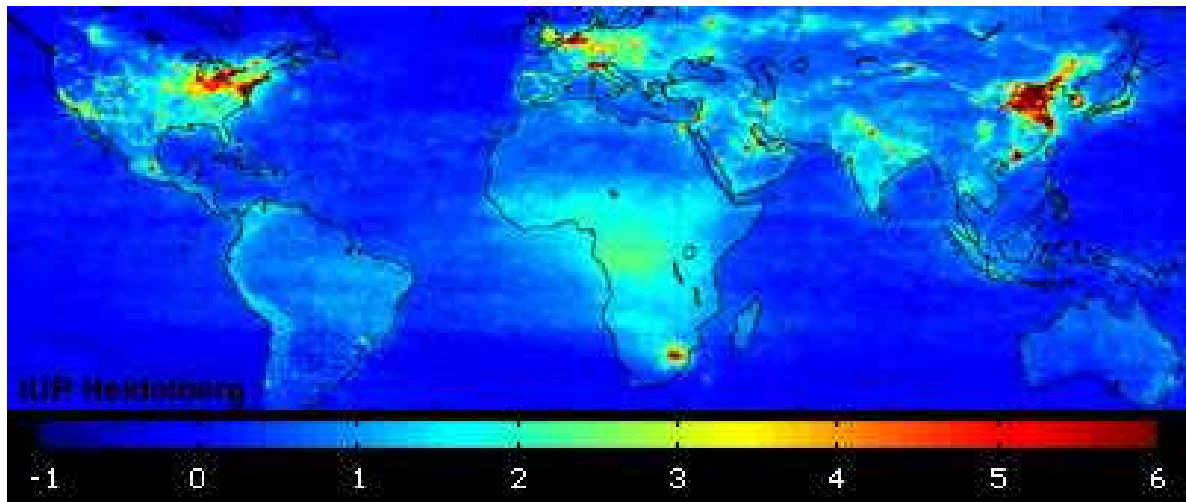
- Discute los principios de medición y la confiabilidad de las observaciones de: ozono, formaldehído y dióxido de nitrógeno desde plataformas satelitales actualmente en uso.

- b) ¿Son tales observaciones relevantes en los casos de Santiago, Bogotá y Buenos Aires? Explica de qué manera son o no relevantes y sugiere de qué modo se podrían mejorar.

Lectura recomendada:

Special Issue on Satellite Retrievals of Tropospheric Chemistry.
http://www.igac.noaa.gov/newsletter/igac35/Mar_2007_IGAC_35.pdf

Consulta también: 1) NASA: <http://nasascience.nasa.gov/earth-science/applied-sciences/national-applications/air-quality>; 2) ESA: http://www.esa.int/esaCP/SEM340NKPZD_Protecting_1.html



15) Modelos de libre disposición de la Agencia Ambiental de los Estados Unidos de América

Revisa la página: <http://www.epa.gov/ebtpages/resemodels.html>

¿Qué modelos están disponibles?, ¿para qué aplicaciones se recomiendan?