



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

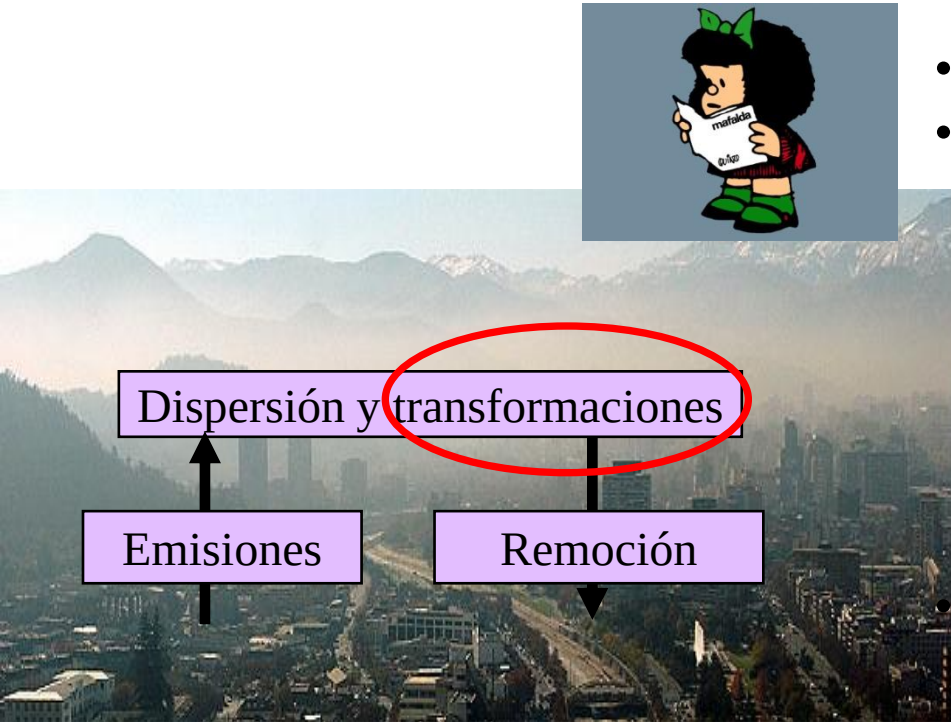


- **Capa límite y estabilidad atmosférica**
- **¿Cómo se representan los procesos de transformación?**

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

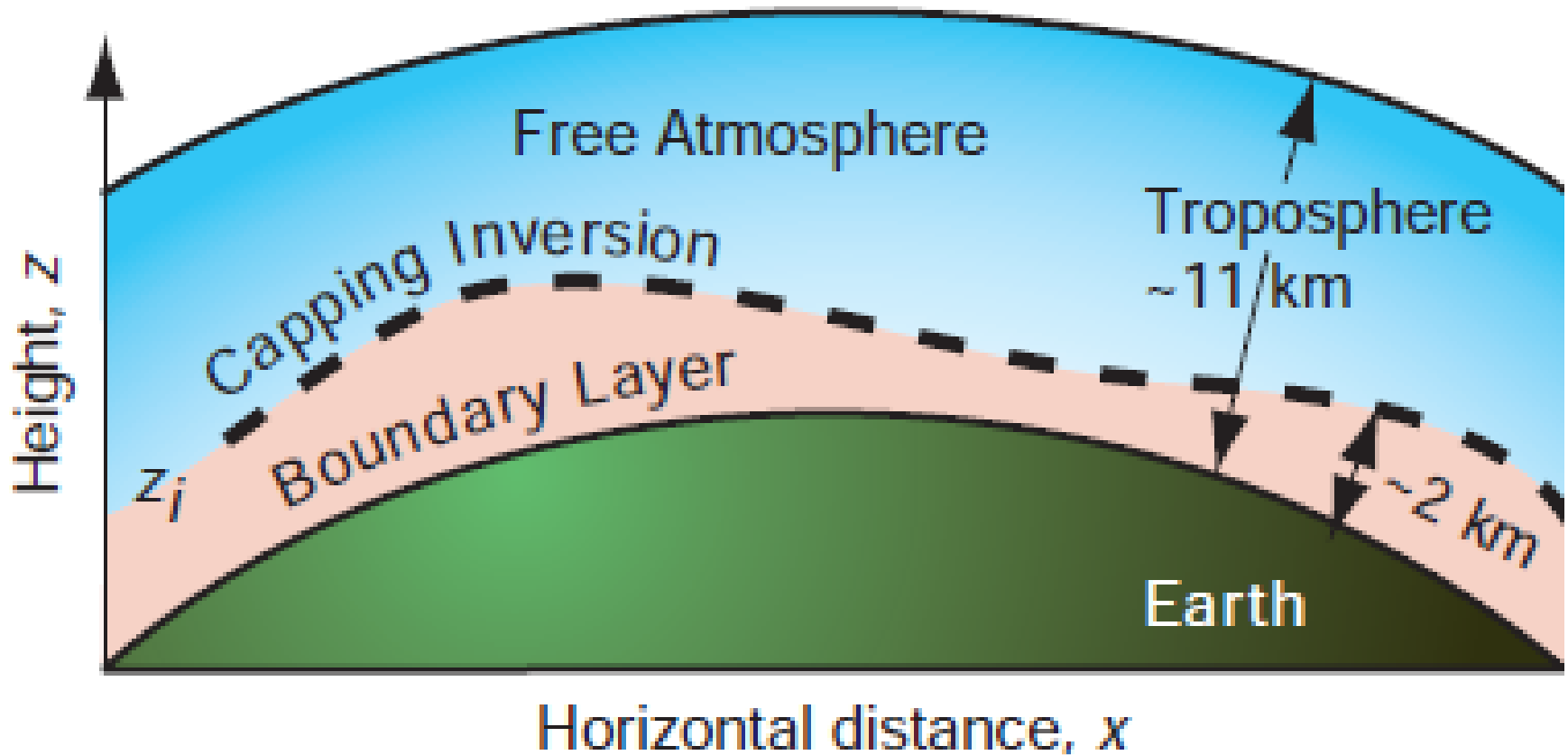
Ozono troposférico

- **Formación y rol de NO_x**
- **Balance fotoestacionario**
- **COVs y formación de ozono**



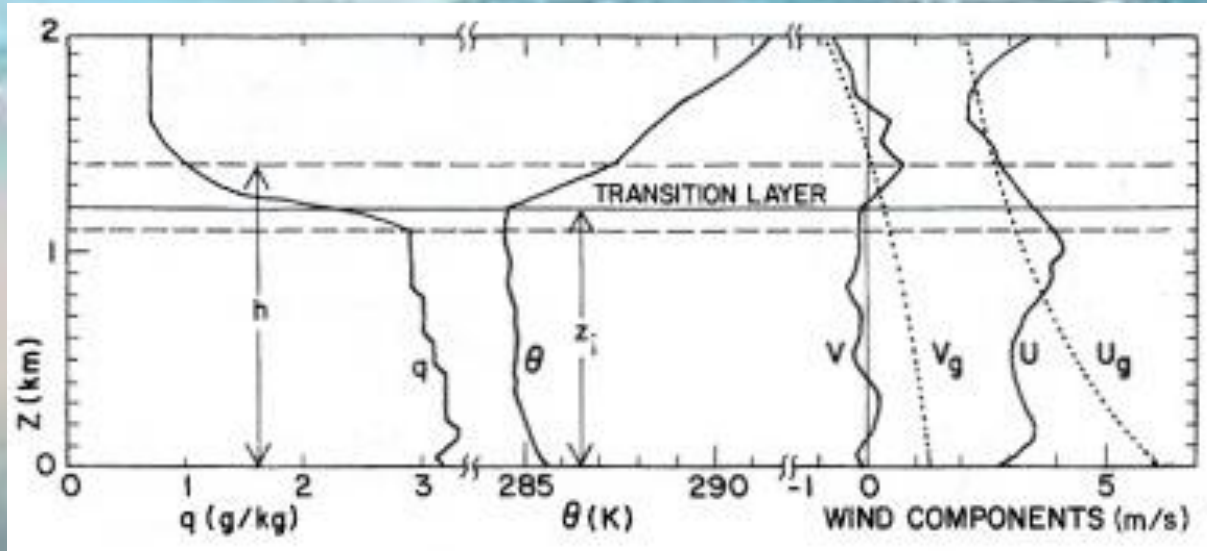


Turbulencia en la capa límite



En esta capa se hace sentir la fricción terrestre

El transporte en la capa límite ocurre por flujos turbulentos (torbellinos)



Los torbellinos se pueden generar:

- Mecánicamente (gradiente *vertical* de viento) (Convección forzada)
- Térmicamente (gradiente *vertical* de temperatura) (Convección libre)
- Inercialmente (cascada turbulenta)

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\frac{\partial z}{\partial z}$$

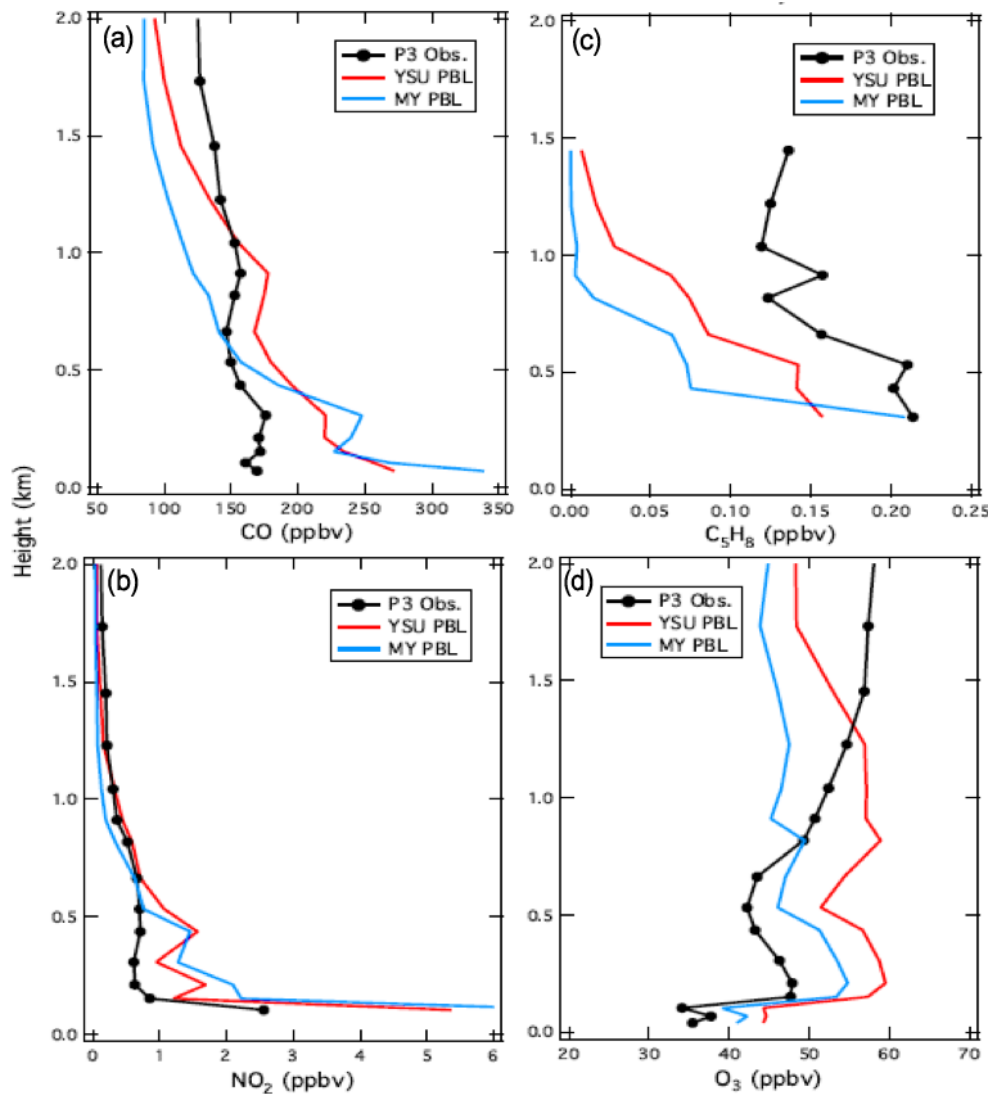


Tratamiento usual: parametrización à la Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (\langle c' w' \rangle) \approx - \frac{\partial}{\partial z} (K_{zz} \frac{\partial c}{\partial z})$$

- La mezcla ocurre contra gradiente (-)
- Existe un coeficiente **análogo** al coeficiente de difusión molecular
- K_{zz} se parametriza y depende de las condiciones de estabilidad y mezcla
- K_{zz} se estima a través mediciones de alta frecuencia

...mezcla turbulenta y química



La distribución de las trazas es sensible a las parametrizaciones

Particularmente cuando hay química de por medio

Tropósfera Libre (de fricción)

1 km

**Capa turbulenta
(Torbellinos distintos)**

1 m

Capa Límite

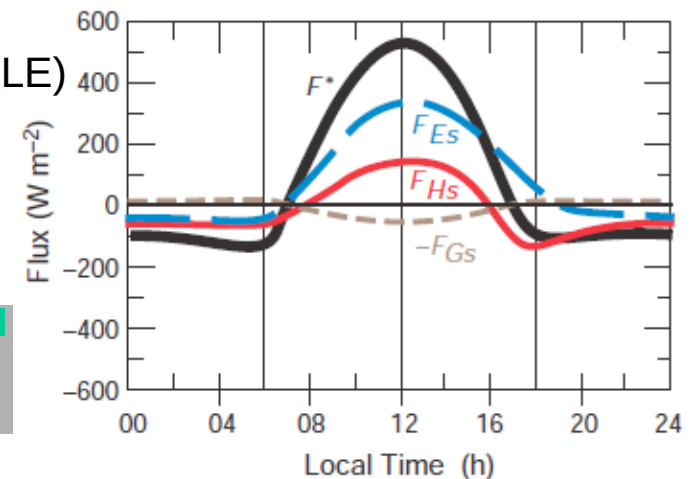
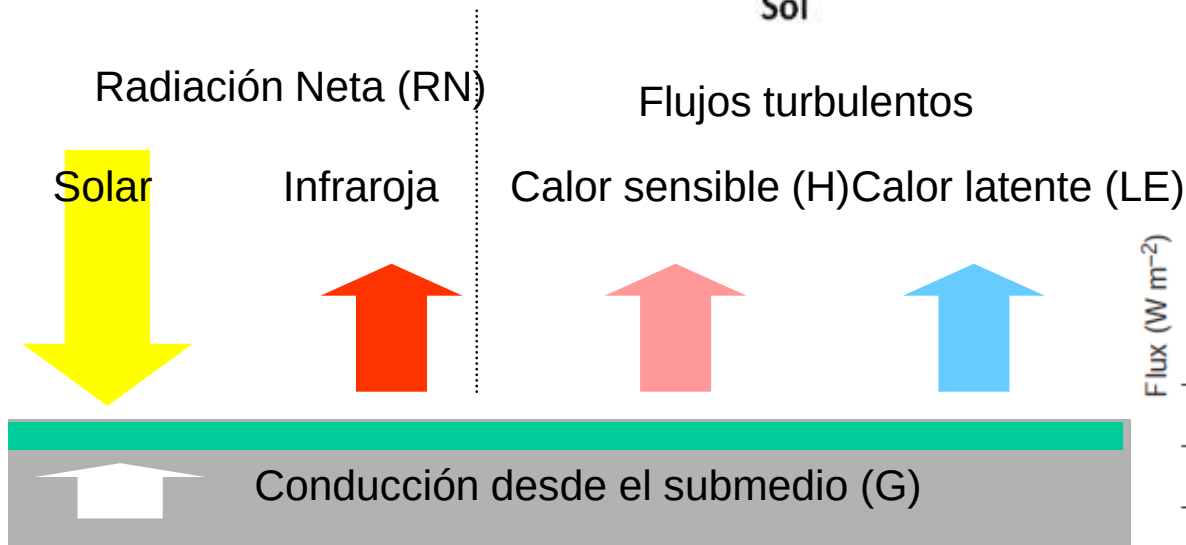
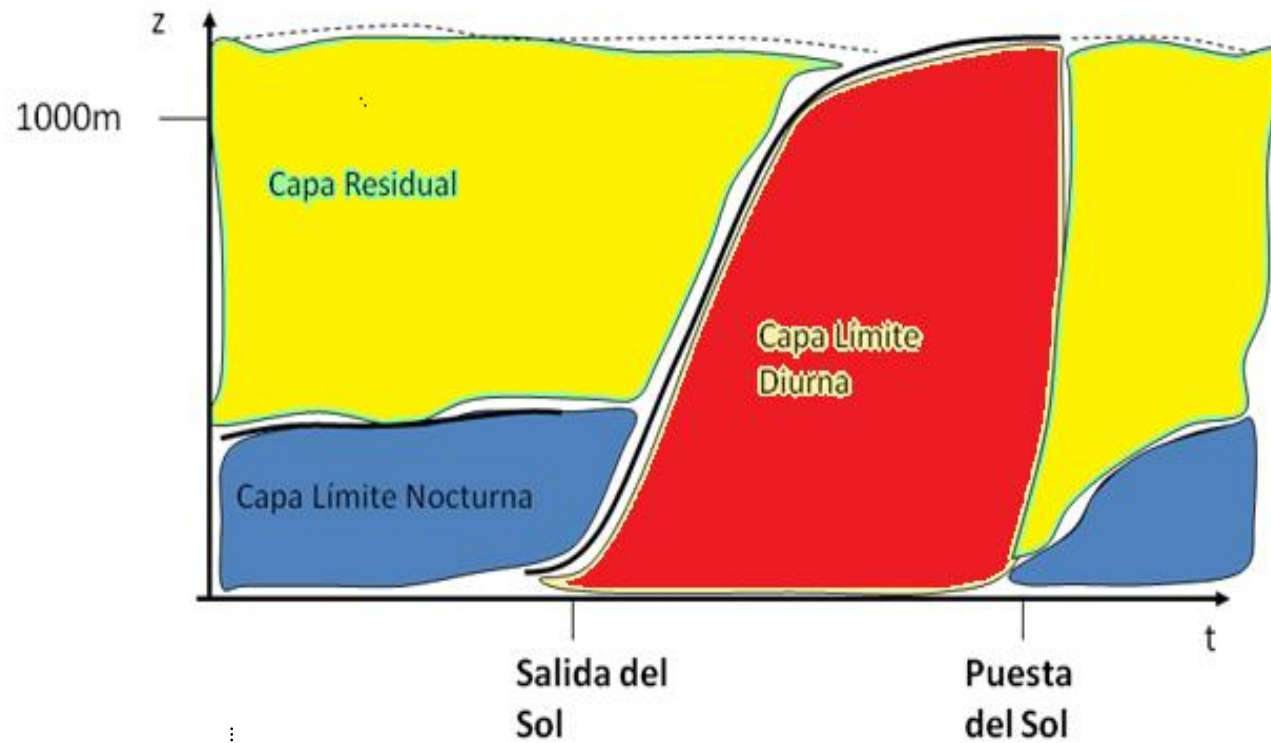
**Capa Superficial
(Torbellinos similares)**

1 mm

**Capa Laminar
(Sin torbellinos)**

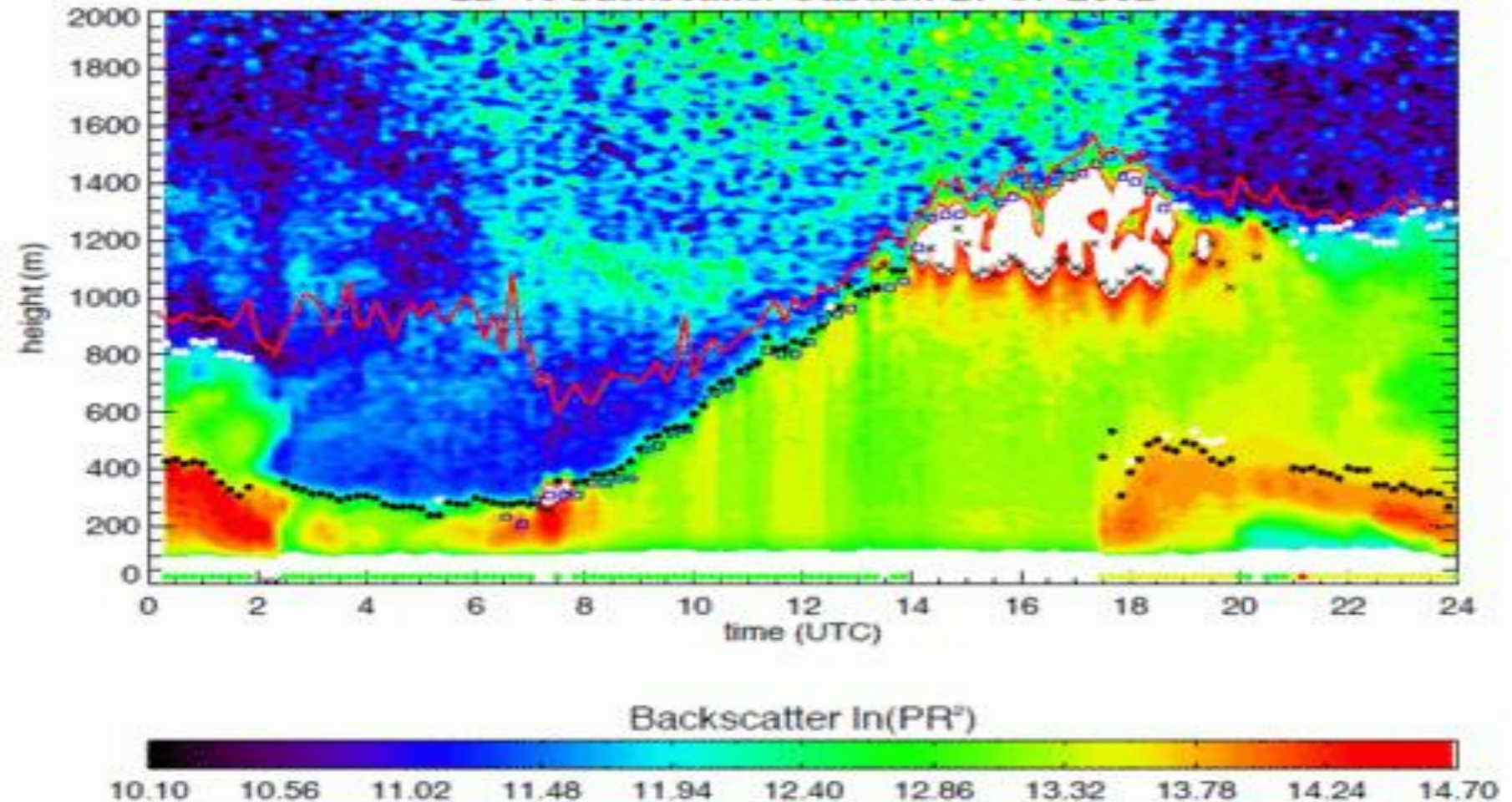
Atmósfera

Evolución típica de la capa límite en días despejados



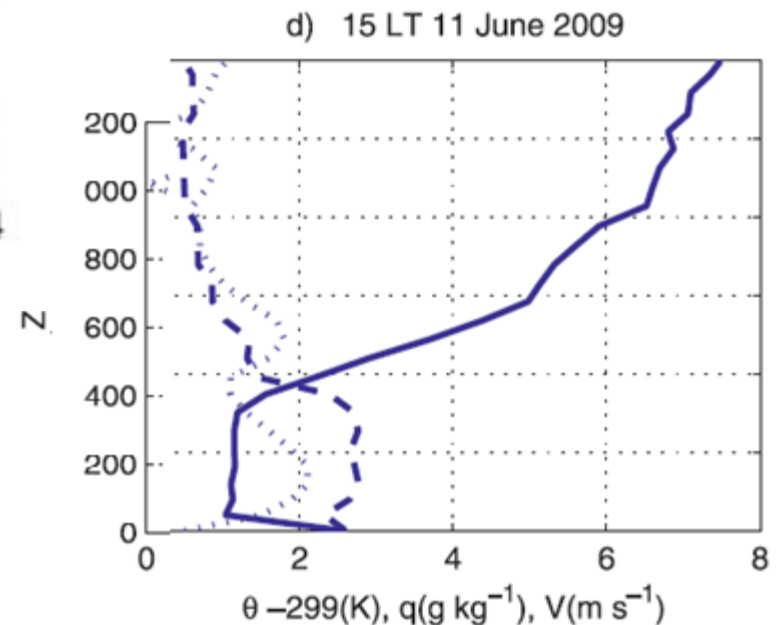
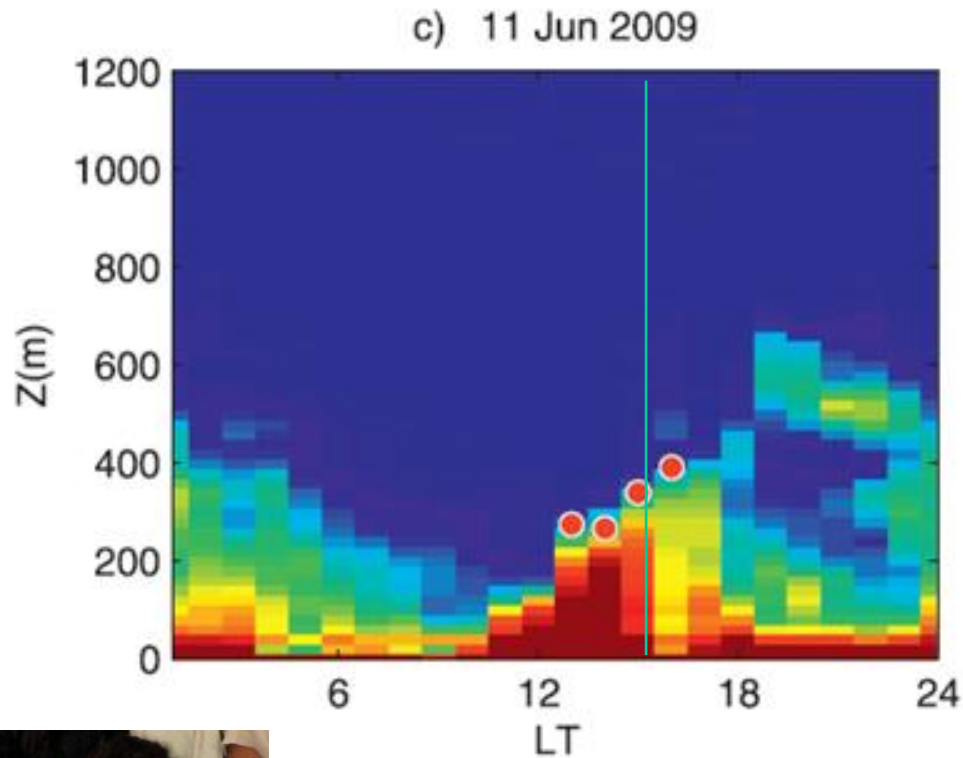
Y es verdad...

LD-40 backscatter Cabauw 27-07-2002



GF 3022 LGK 2011

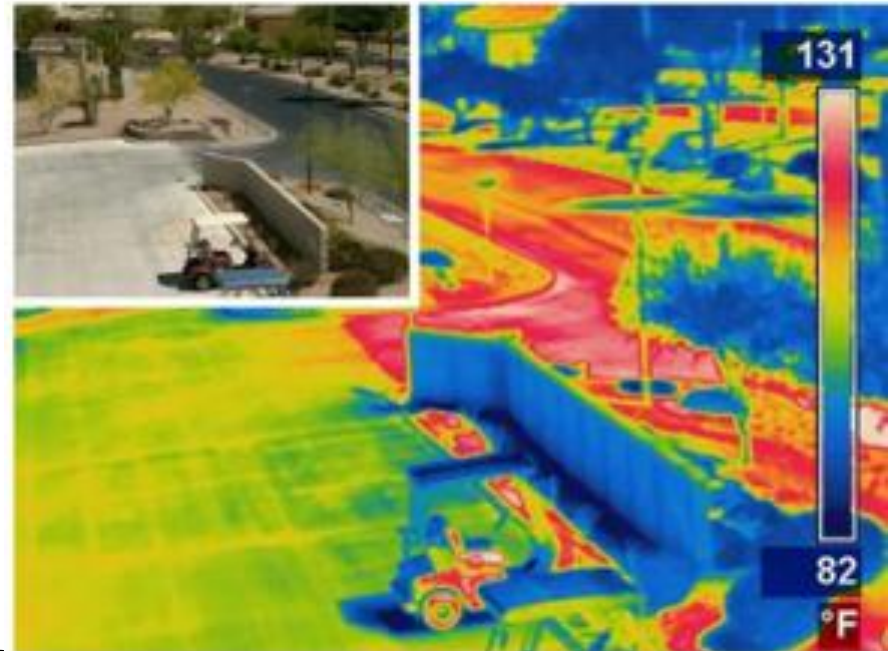
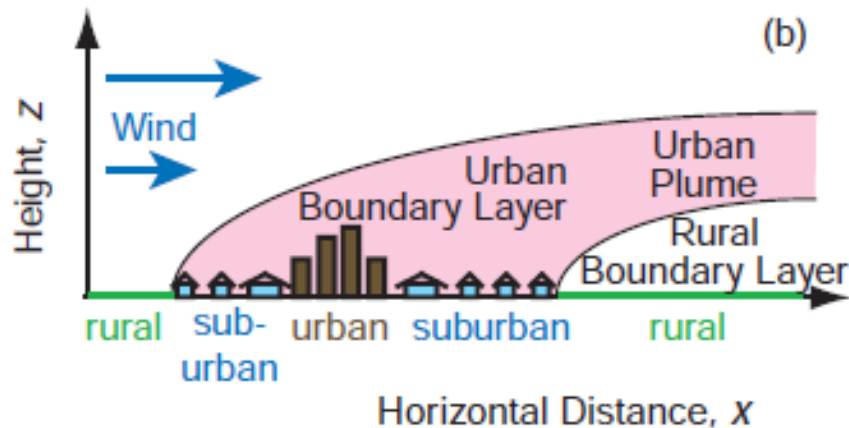
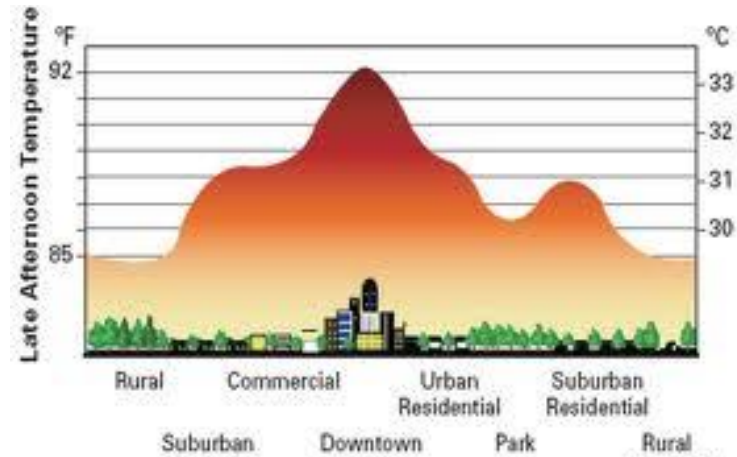
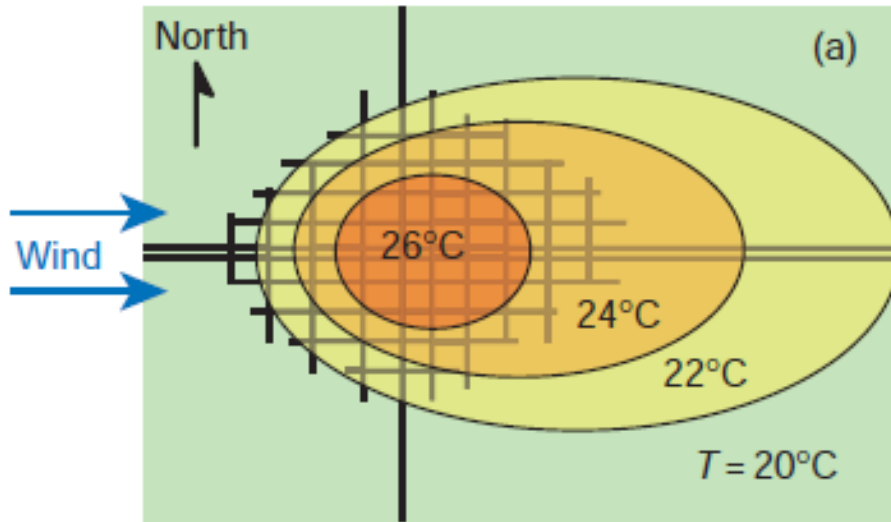
Y también aquí...usando un nefobasímetro



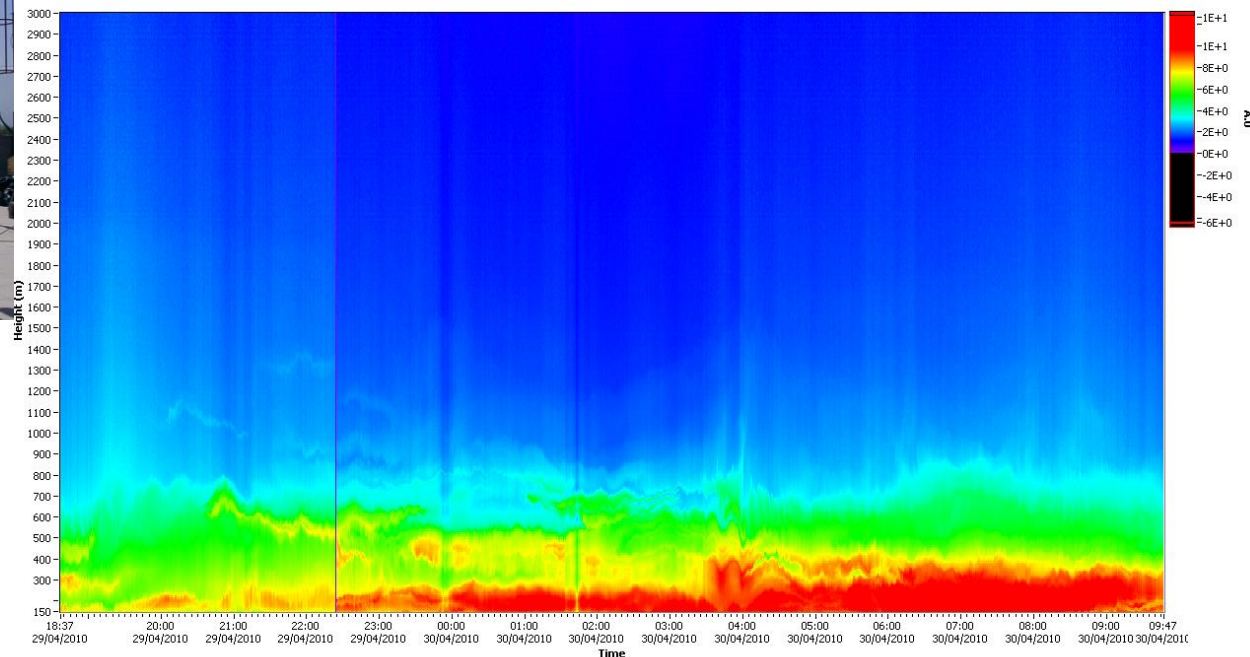
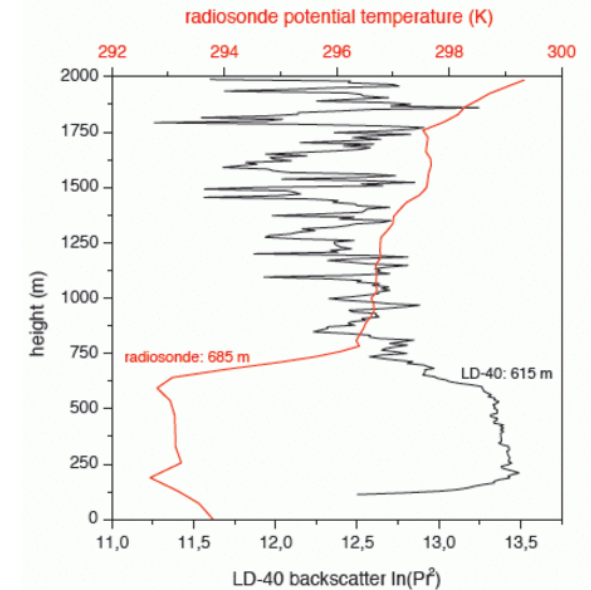
GF 3022 LGK

Muñoz & Undurraga, 2010 (JAM)

Efectos urbanos: isla calórica



Observando la capa límite



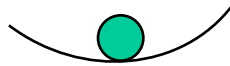
La ocurrencia de mezcla vertical (o no)
depende de la estabilidad atmosférica





Estabilidad atmosférica

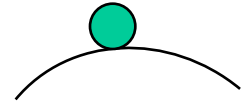
Estable



Cálido

Frío

Inestable



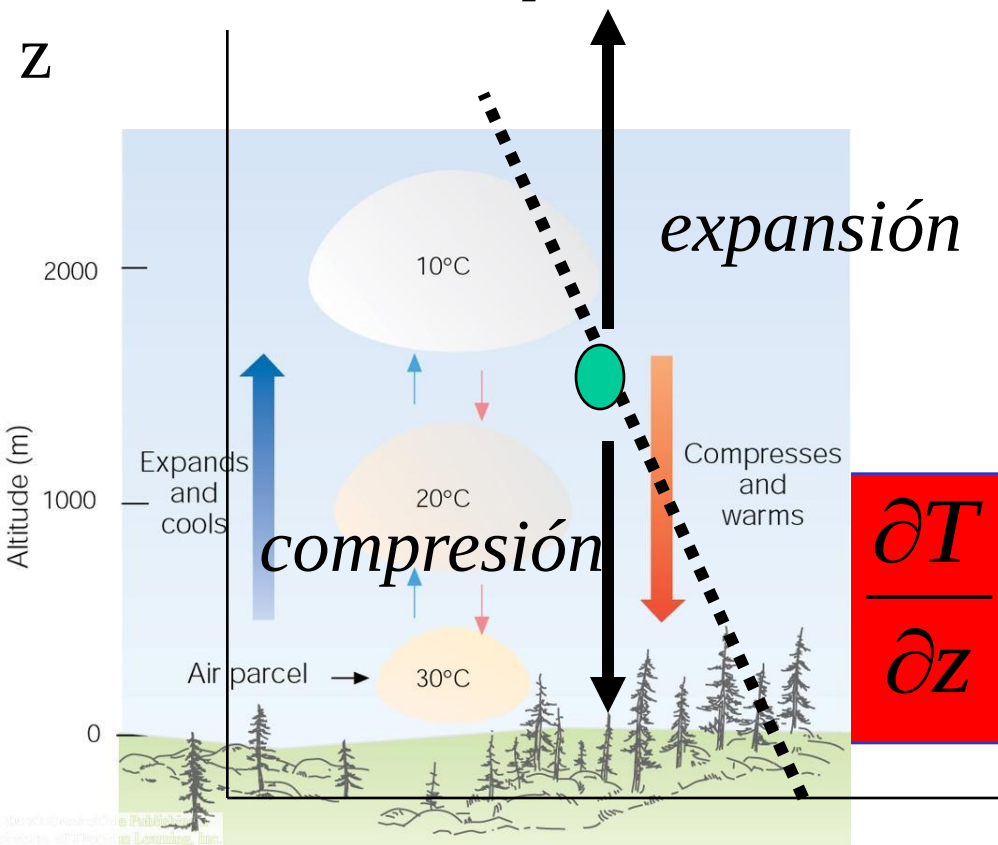
Frío

Cálido

Si el aire **frío** (**más denso**) está por debajo del aire **cálido** (**menos denso**) se tiene una condición estable.
De lo contrario, la condición es inestable.

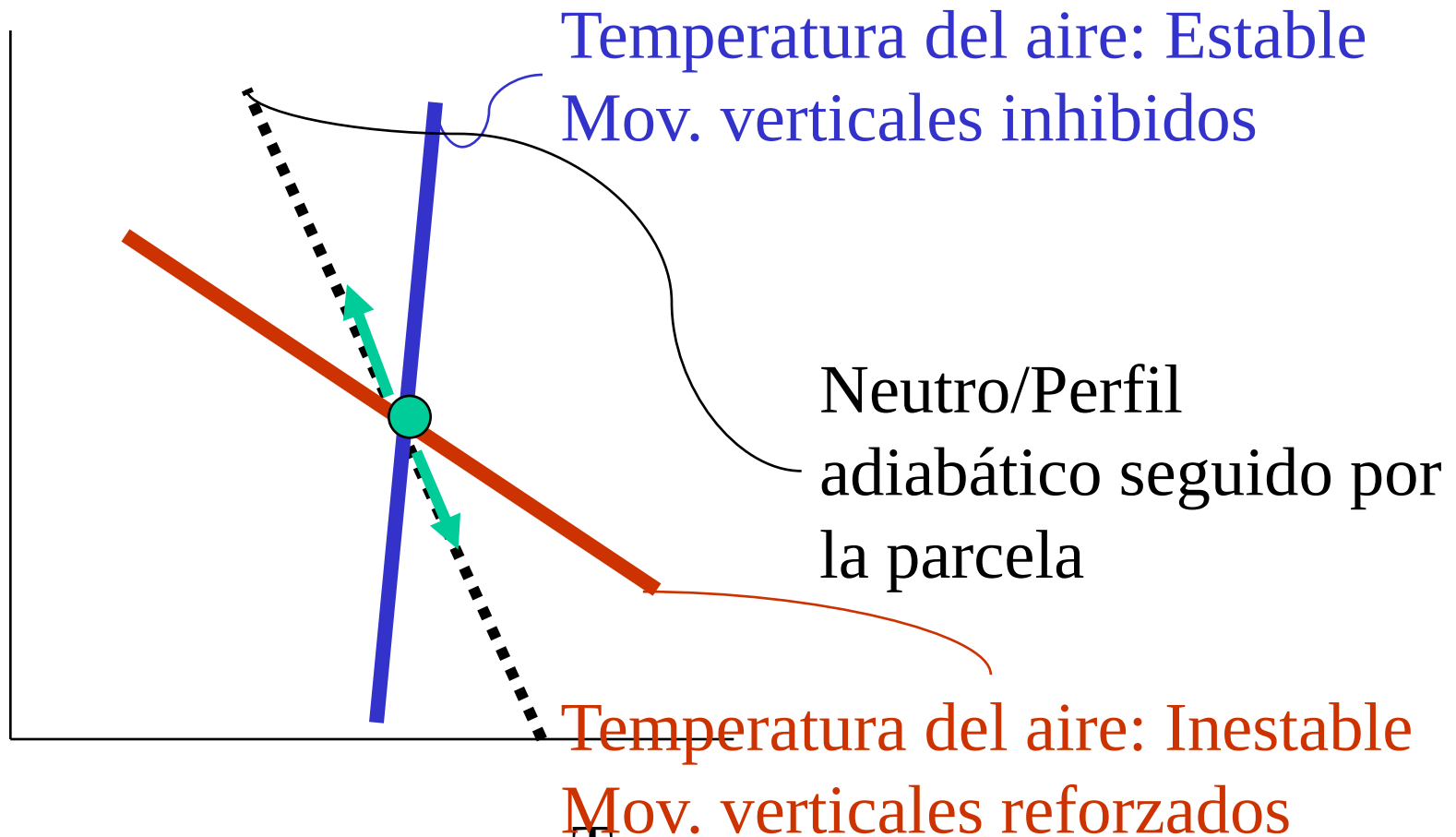
En un fluido estratificado, una parcela de aire que no intercambia calor con su entorno cambiará su temperatura por expansión o compresión adiabática:

$$dE_c = c_p dT + g dz = c_p dT + d\phi \approx 0$$



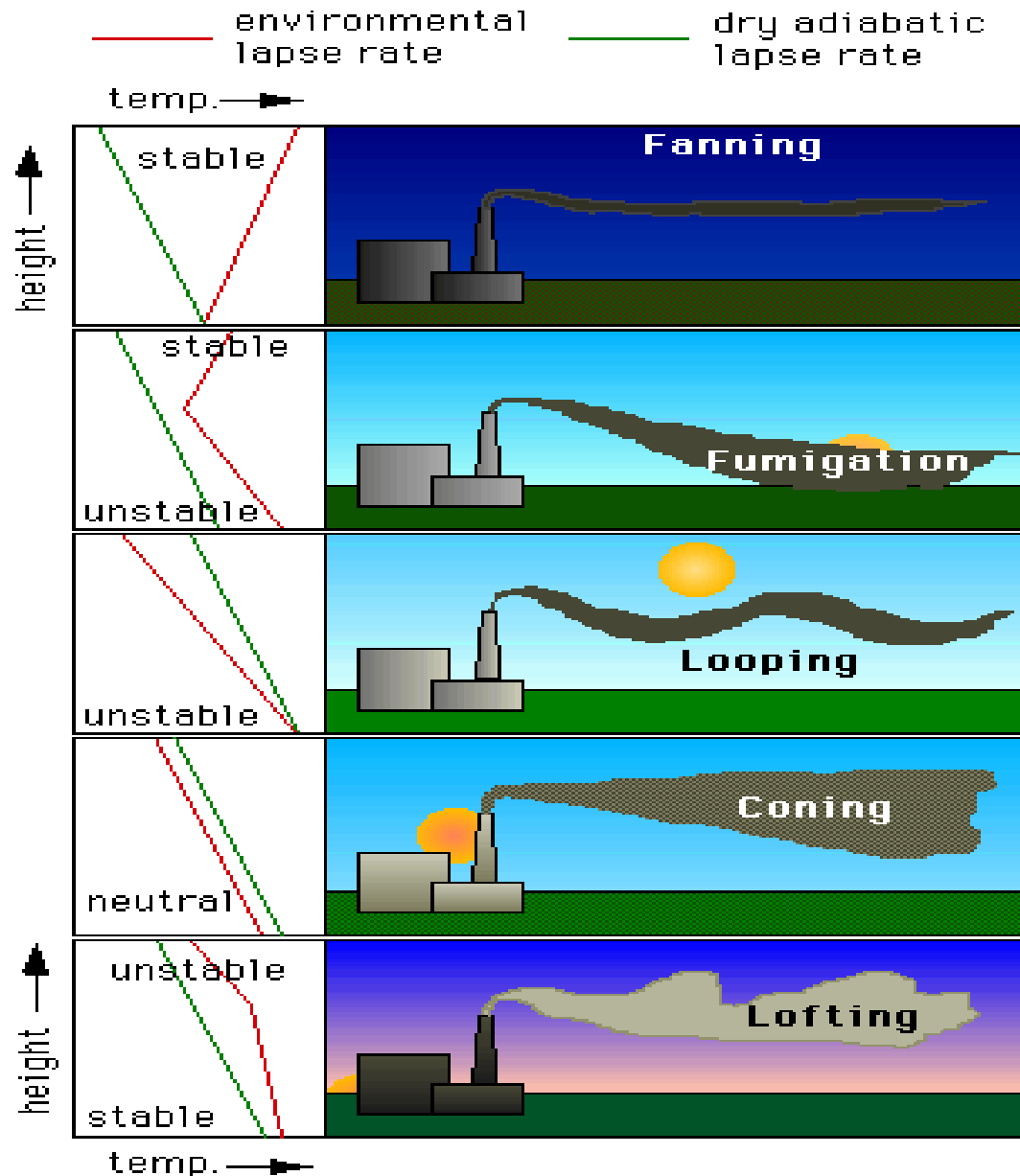
$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{g}{c_p} = -\Gamma \approx -\frac{1^\circ K}{100m}$$

Z



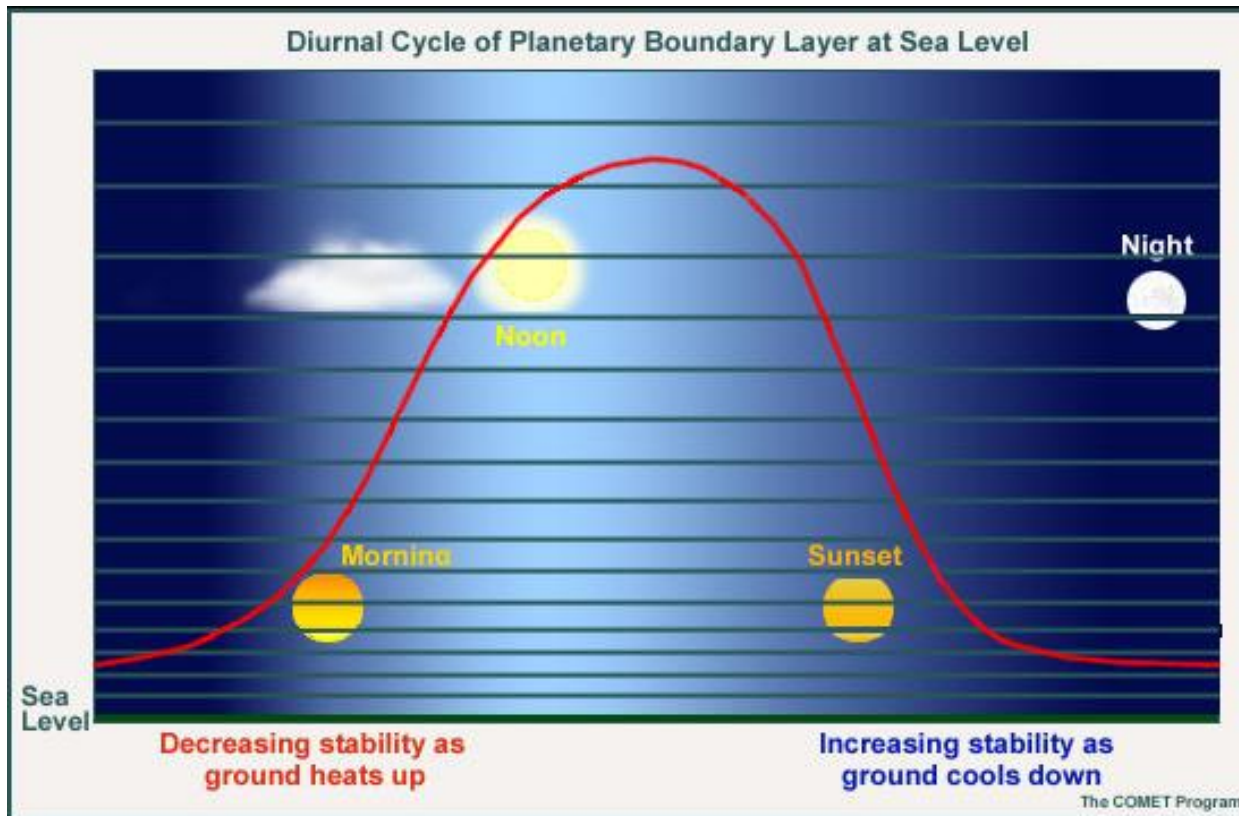
Si al ascender (descender) la parcela de aire está más **cálida** (**fría**) que su entorno podrá, por empuje térmico, seguir ascendiendo (descendiendo). De lo contrario tenderá a descender (ascender).

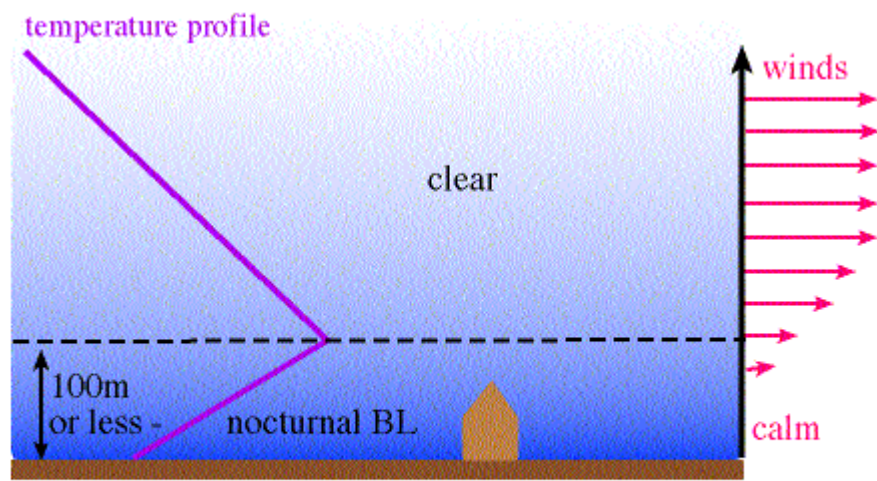
Dependiendo de las condiciones atmosféricas...



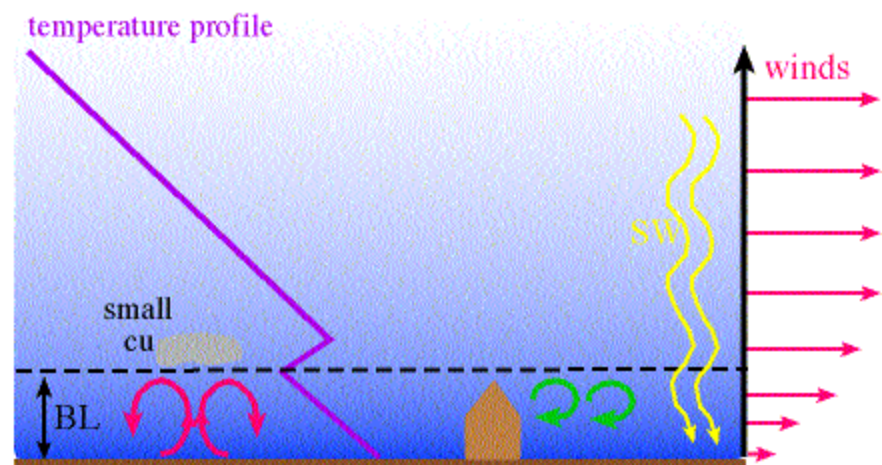
¿Cómo es el perfil de temperatura y la mezcla a lo largo del día?

Dibujar los perfiles de temperatura y viento a las 6 AM, 11 AM, 3 PM & 6 PM

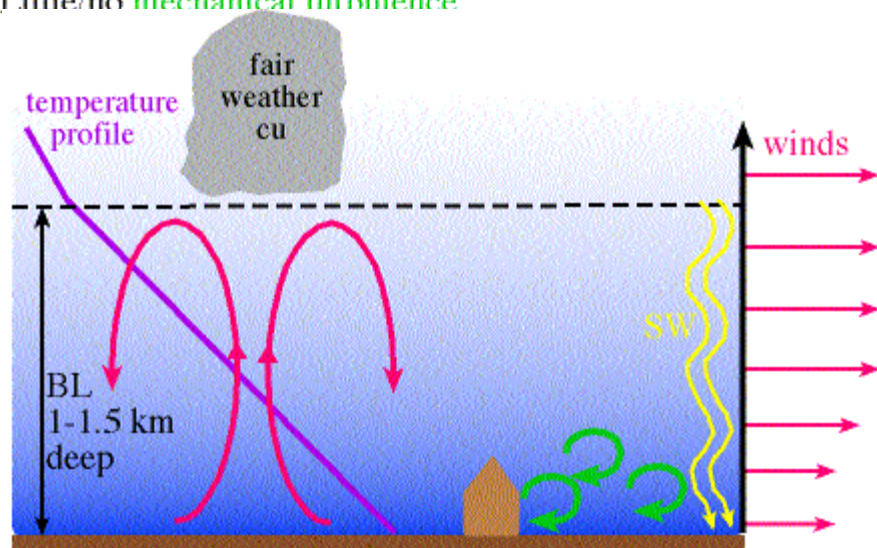




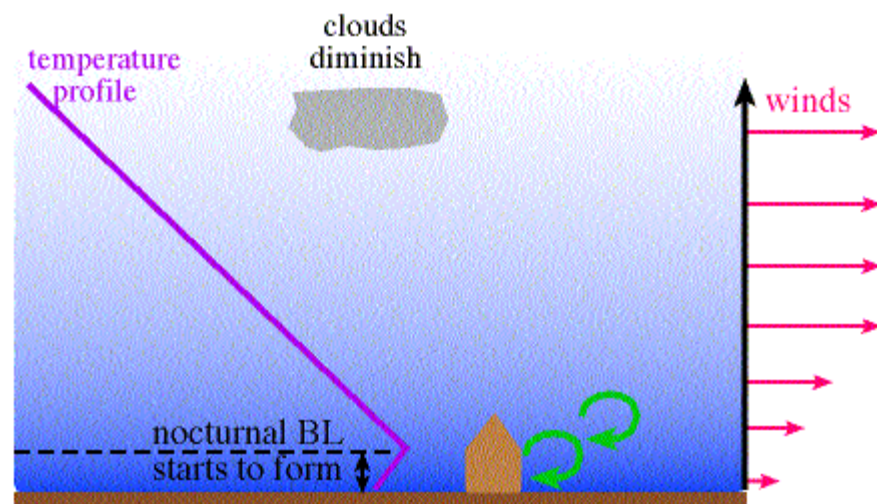
6 AM
No **thermal turbulence**
Little/no **mechanical turbulence**



11 AM
weak-moderate **thermal turbulence** near surface
weak-moderate **mechanical turbulence** near surface



3 PM
strongest **thermal turbulence** in BL
strongest **mechanical turbulence** in BL



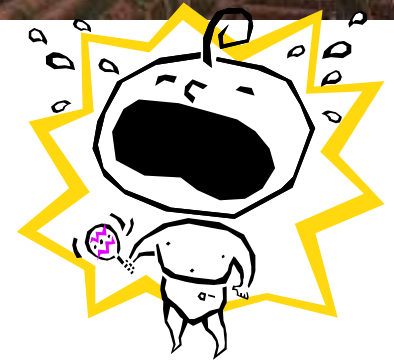
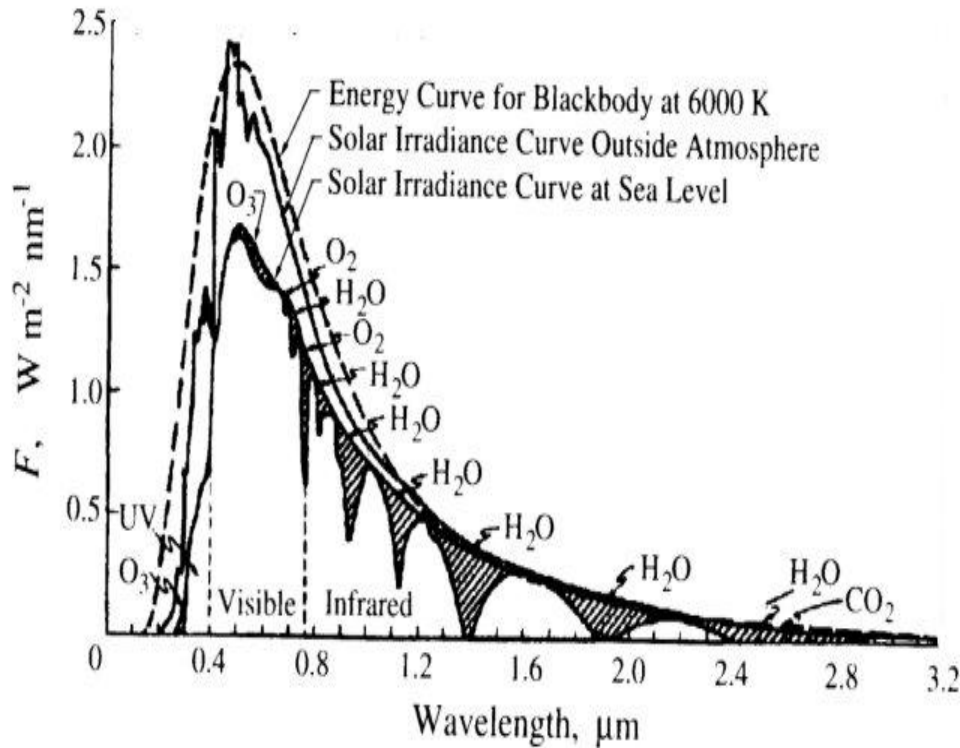
6 PM
thermal turbulence diminishes
moderate **mechanical turbulence** that is also diminishing

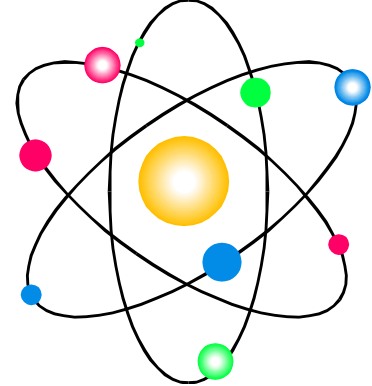
GF 3022 LG

Pausa (10 min)

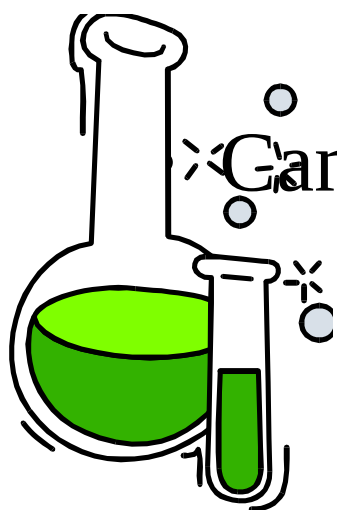
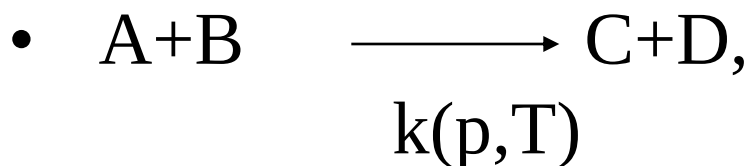


...el fluido **NO** es inerte químicamente
ni transparente radiativamente

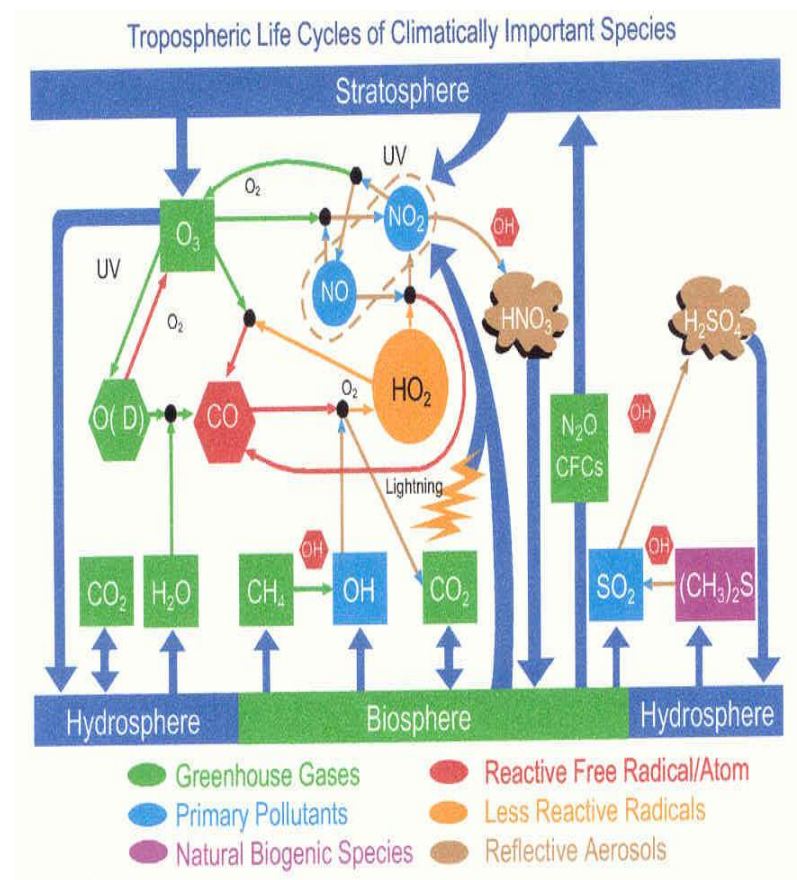




Transformaciones

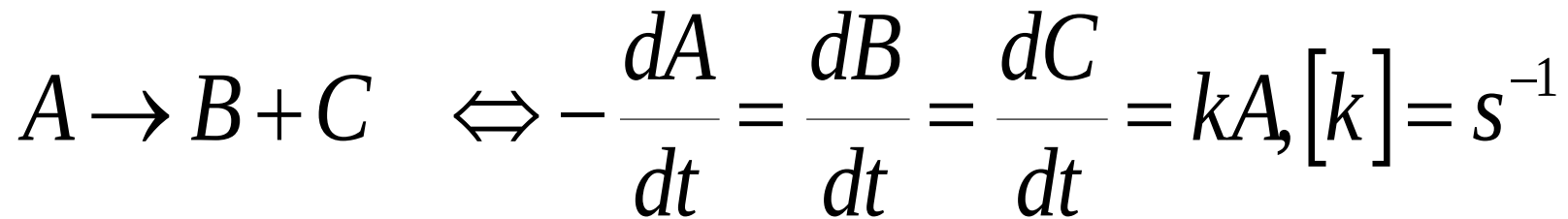


Cambios de fase



Tasas de Reacción

Descomposición unimolecular:



Bimolecular:

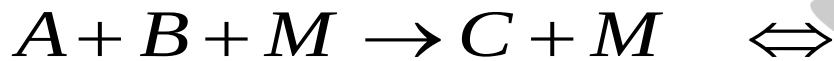


$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{dD}{dt} = kAB, [k] = \frac{cm^3}{molécula * s}$$



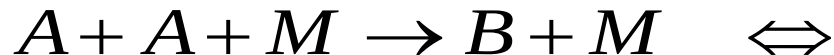
Tasas de Reacción

Trimolecular:



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

Trimolecular:



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

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:

$$k = A \exp \left(\frac{-E_a}{R_g T} \right)$$

A: Relacionado con la frecuencia de colisiones

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

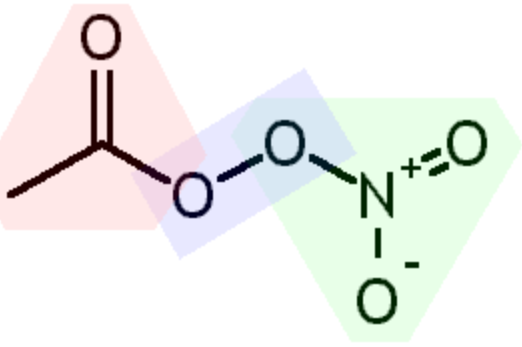
R_g: Constante de los gases

k es típicamente menor que 10⁻¹⁰ cm³/molec s



Svante Arrhenius
(1859-1927)

Tasas de Reacción



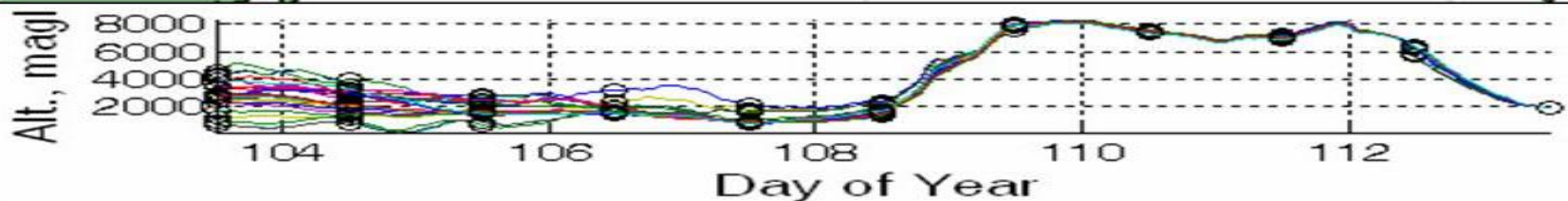
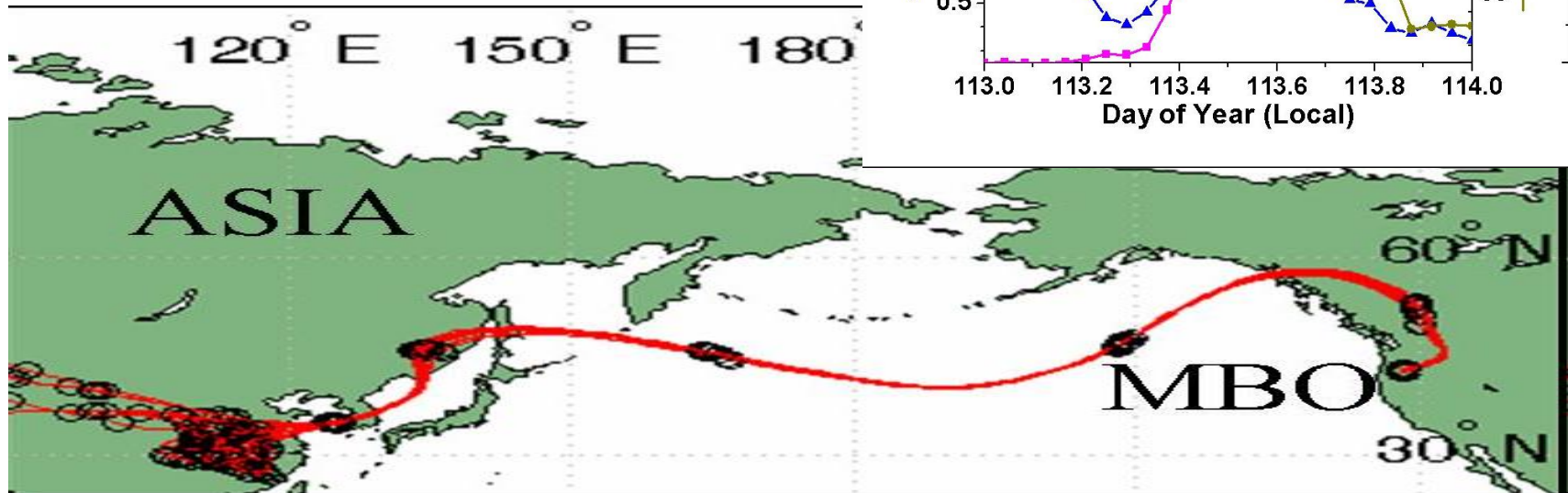
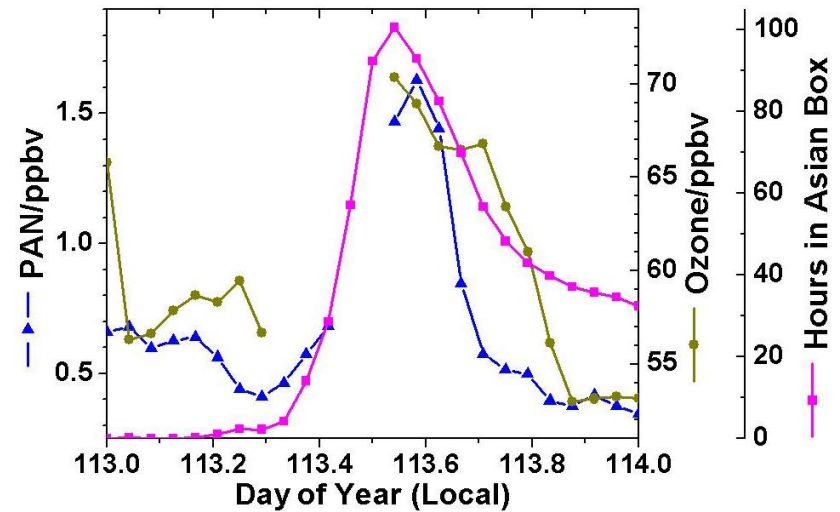
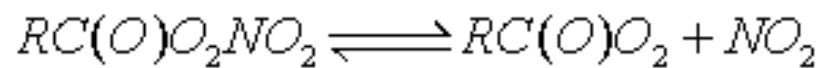
peroxyacetyl nitrate, PAN
CH3COOONO2

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.

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

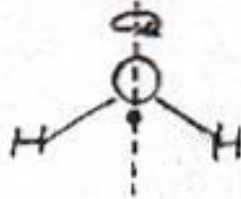


Reacciones fotoquímicas

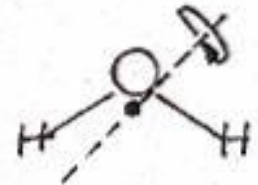
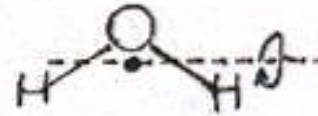


Para que una reacción fotoquímica ocurra, energía debe ser incorporada a la molécula (**absorción**), ergo, la energía de los fotones incidentes debe coincidir con las energías entre los niveles energéticos de la molécula.

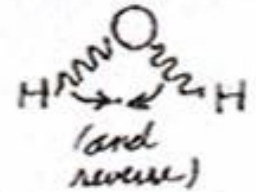
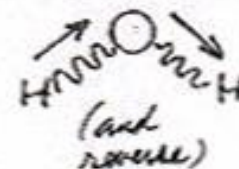
- Traslacionales



- Rotacionales



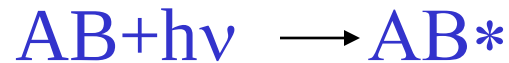
- Vibracionales



- 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 $h\nu$

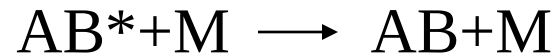


puede devolverla como...



- Radiación/fluorescencia: $AB^* \longrightarrow AB + h\nu'$

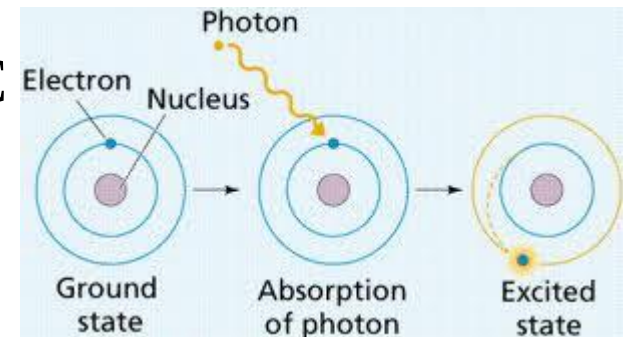
- Disipación por colisiones (“Quenching”):



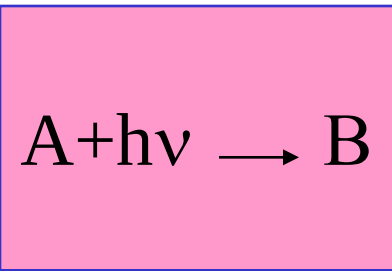
- Disociación: $AB^* \longrightarrow A + B$

- Transferencia de energía: $AB^* + C \longrightarrow AB + C^*$

- Reacción química: $AB^* + C \longrightarrow A + BC$



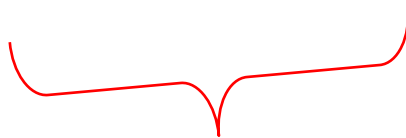
La tasa de reacción fotoquímica



$$\frac{dB}{dt} = A \int_{\Delta\lambda} \phi_B(\lambda) \sigma_A(\lambda) I(\lambda) d\lambda = J_B A$$



Eficiencia cuántica
de producción de B



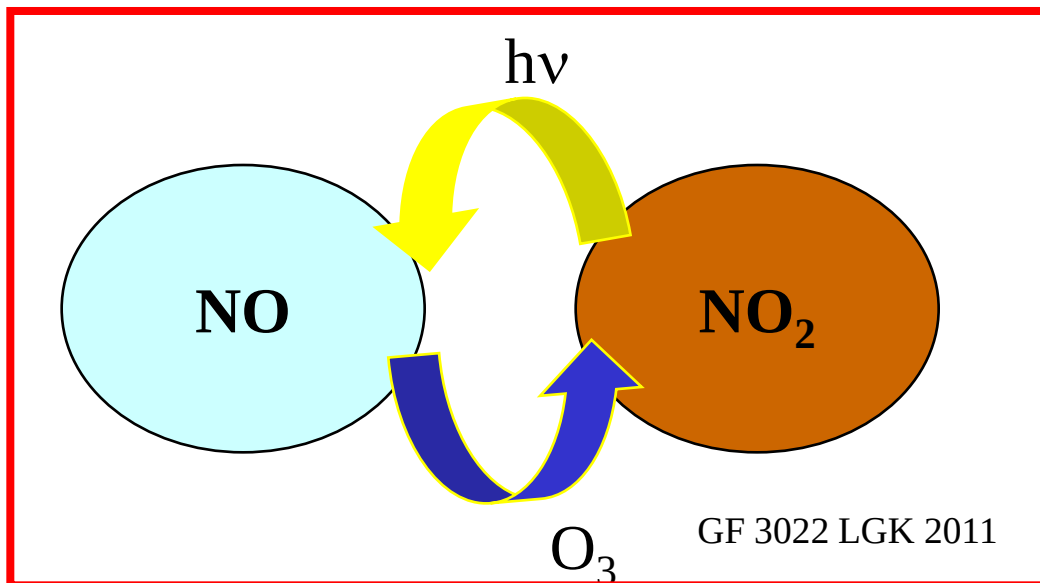
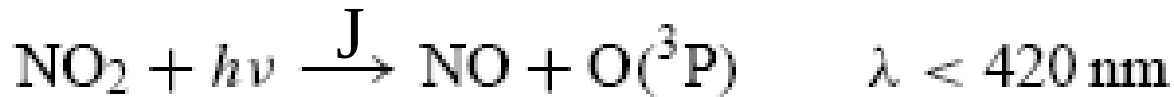
Absorción energética de A

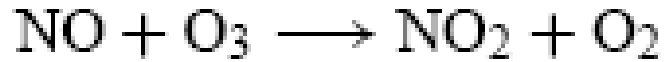
Tranf. Reacciones en ecuaciones

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

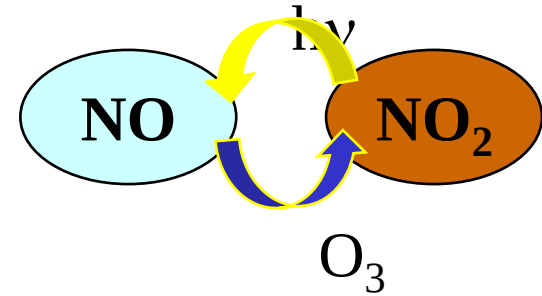
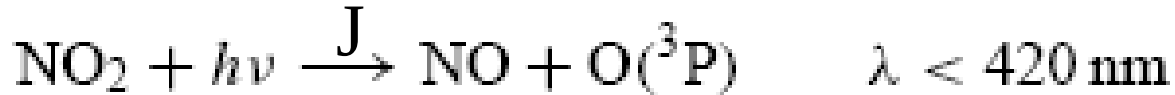


$$k_1 = 1.4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1310/T) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$





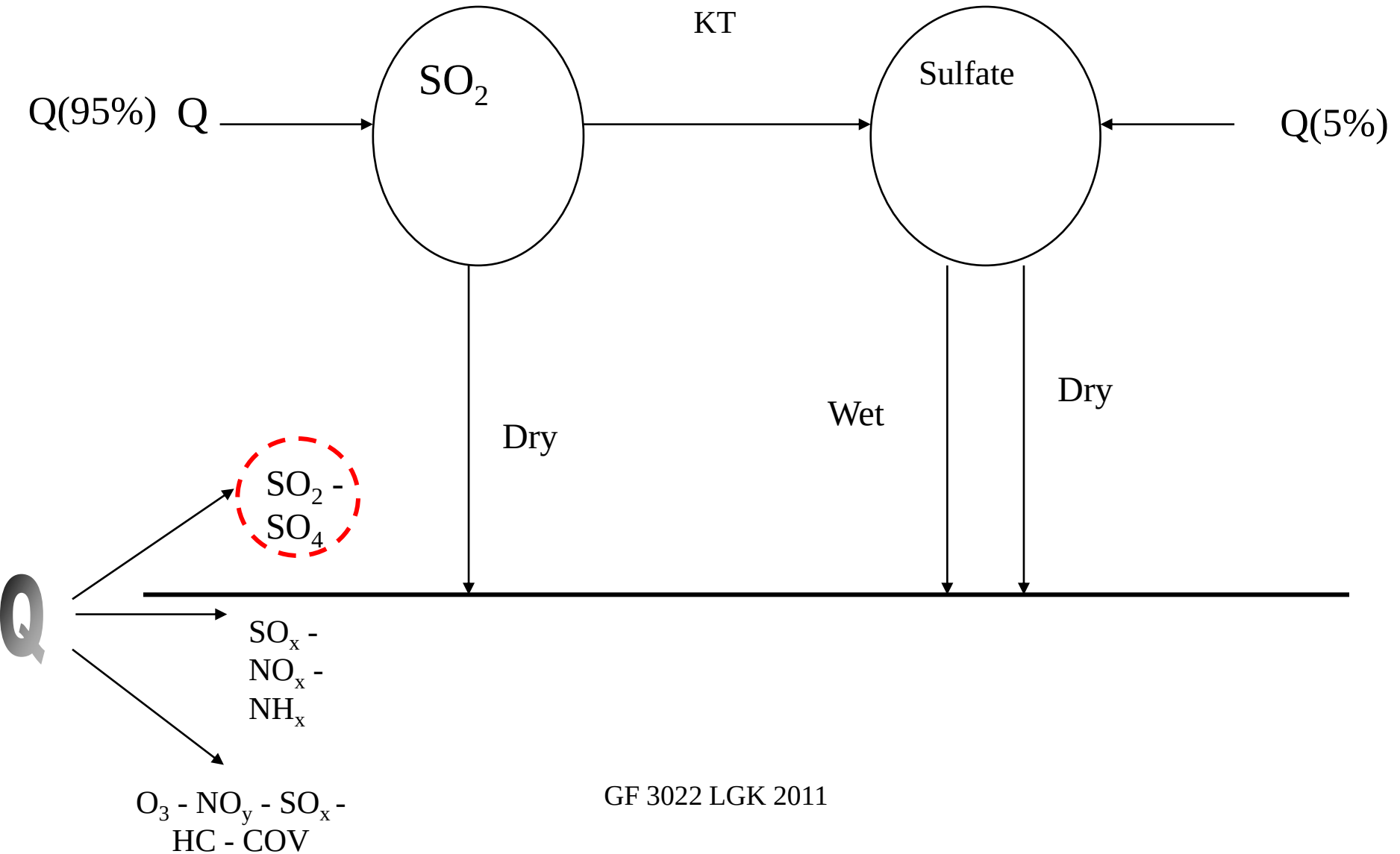
$$k_1 = 1.4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1310/T) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$



$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= -\text{J}[\text{NO}_2] + k[\text{NO}][\text{O}_3] = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} \\ \Rightarrow \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} + \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= \frac{d[\text{NO}_2 + \text{NO}]}{dt} = 0 \\ \Rightarrow \frac{d[\text{NO}_x]}{dt} &= 0; \quad [\text{NO}_x] = [\text{NO}_2 + \text{NO}] = \text{constante} \end{aligned}$$

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

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
```

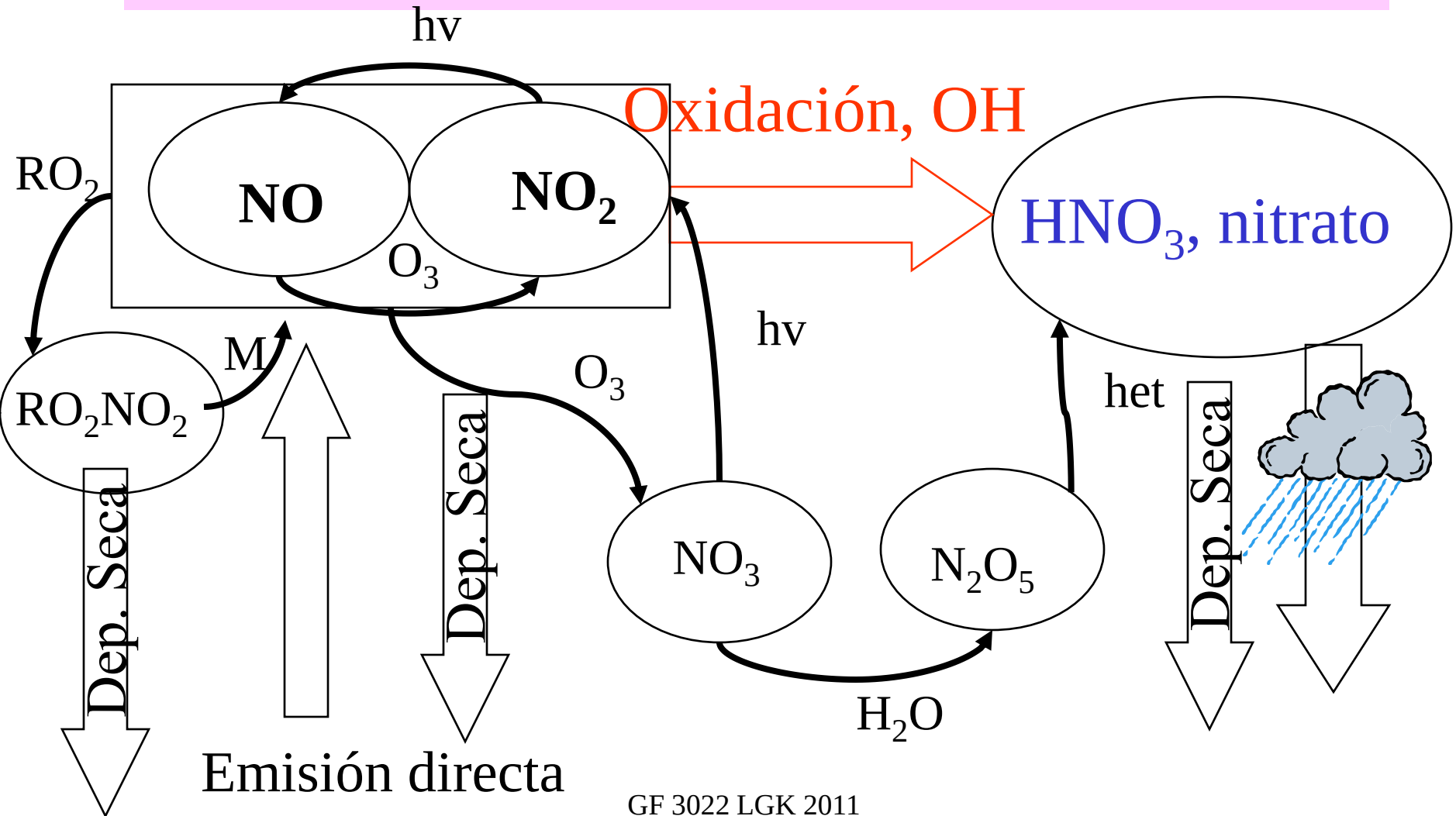
```
    LXYZ1=LXYZ1-DTXYZ1*DXY(I,J)*LS(I,J,K)*RHO(I,J,K)
```

```
100 CONTINUE
```

```
110 CONTINUE
```

....

Oxidos de nitrógeno



...Cuando el código es muy largo

Reacciones



KPP/
SPACK



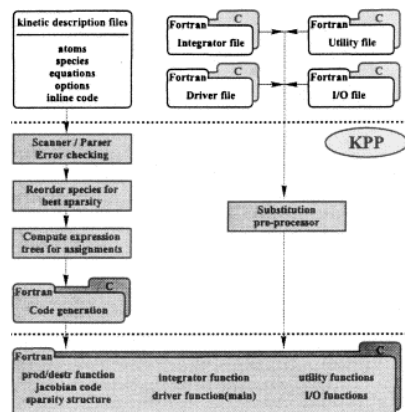
Código

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/>)

En términos de modelación:

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

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

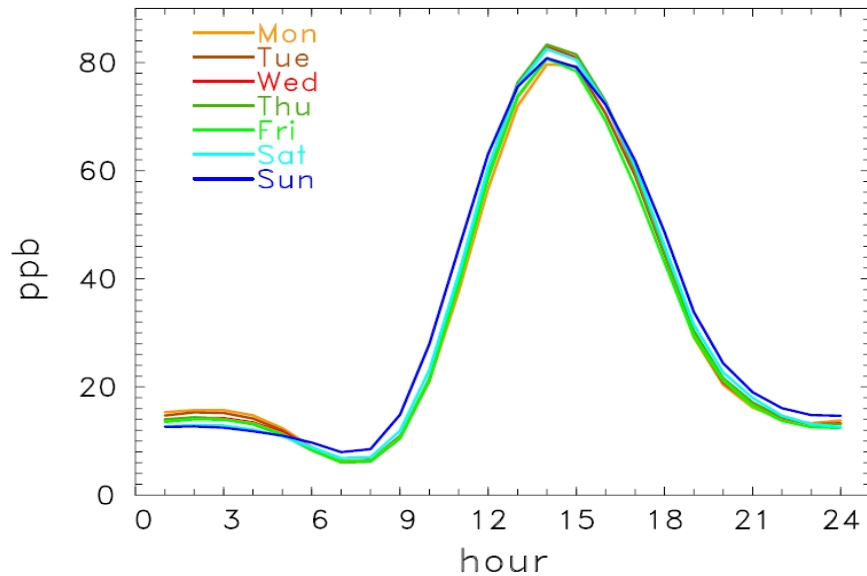
En este sistema acoplado, a menudo NO lineal, hay múltiples escalas temporales lo que hace el sistema “stiff”...sensibilidad c/r métodos numéricos

Pausa in situ (2 minutos)



Contaminación fotoquímica

O3 2001–2007



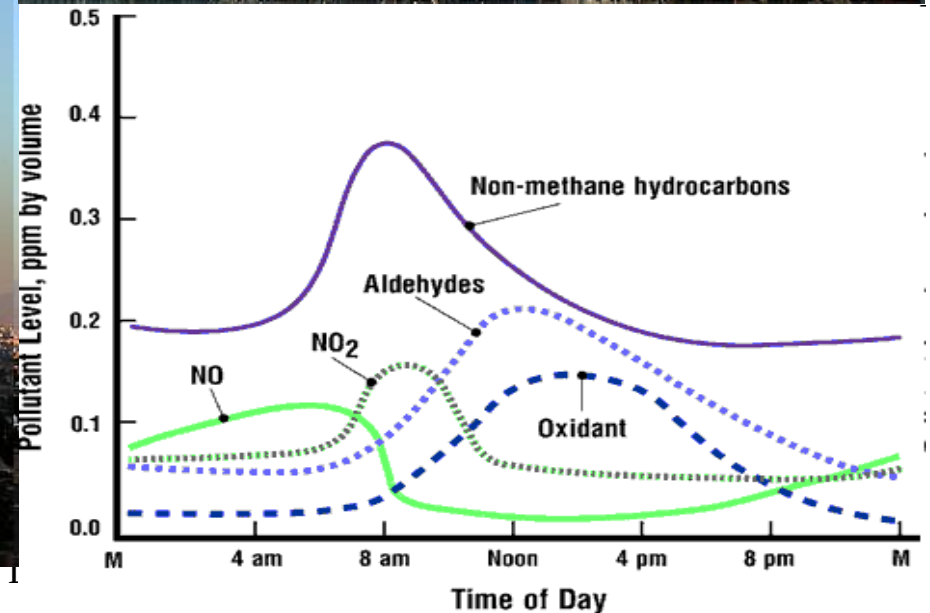
Santiago de Chile



Ciudad de México

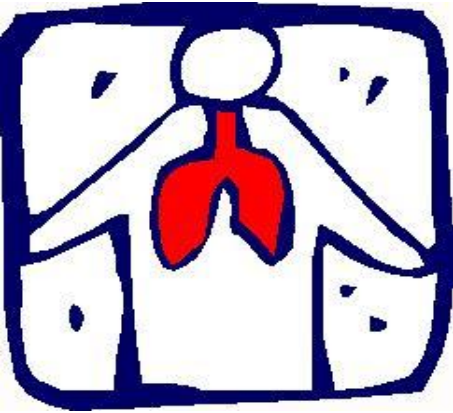


GF 30221



Demasiado Ozono (οξείν=olor) troposférico

- interfering with the ability of sensitive plants to produce and store food, making them more susceptible to certain diseases, insects, other pollutants, competition and harsh weather;
- damaging the leaves of trees and other plants, negatively impacting the appearance of urban vegetation, as well as vegetation in national parks and recreation areas; and
- reducing forest growth and crop yields, potentially impacting species diversity in ecosystems.

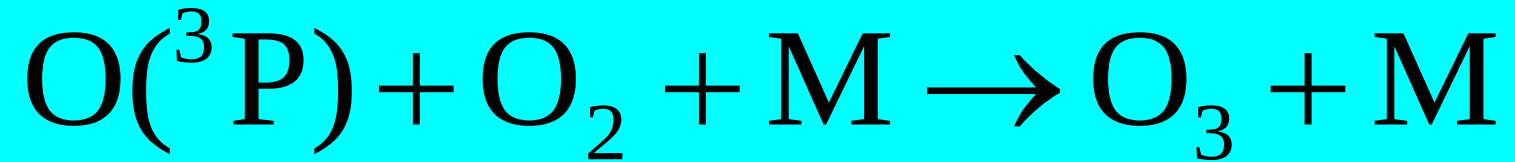


- airway irritation, coughing, and pain when taking a deep breath;
- wheezing and breathing difficulties during exercise or outdoor activities;
- inflammation, which is much like a sunburn on the skin;
- aggravation of asthma and increased susceptibility to respiratory illnesses like pneumonia and bronchitis; and,
- permanent lung damage with repeated exposures.

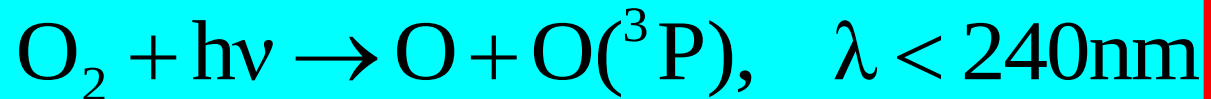
GF 3022 LGK 2011

<http://www.epa.gov/air/ozonepollution/health.html>

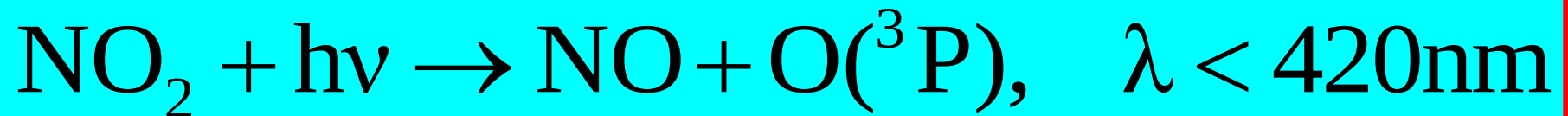
¿Cómo se forma el ozono?



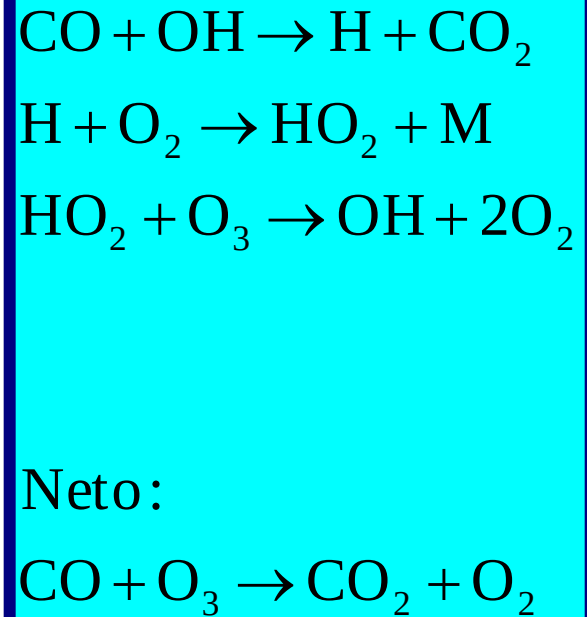
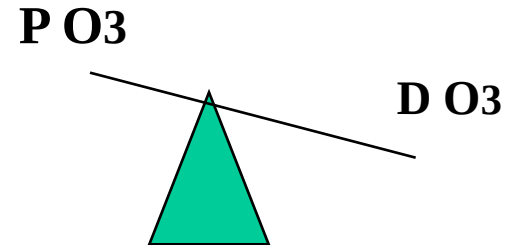
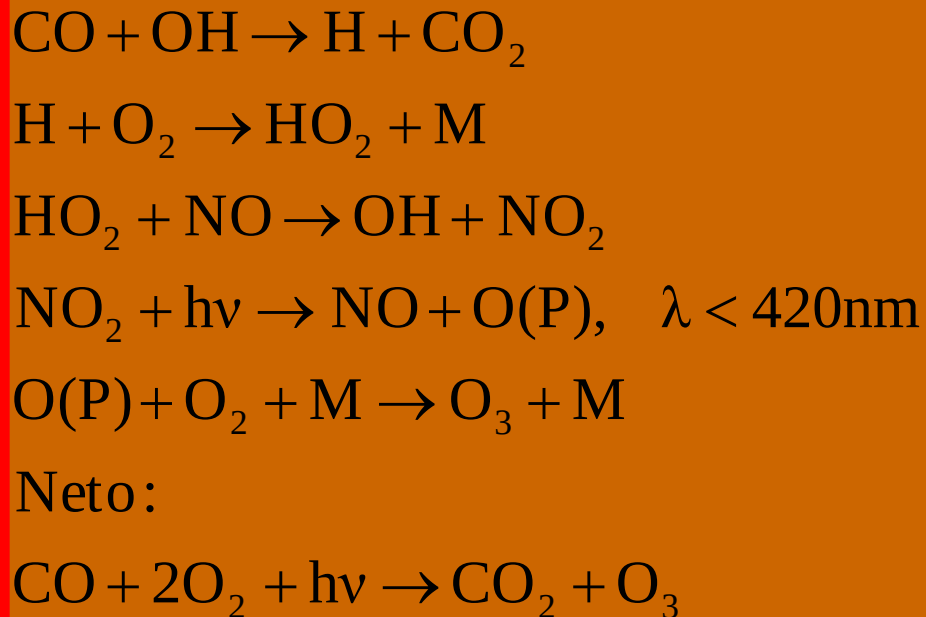
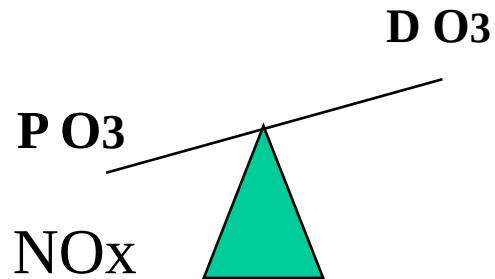
En la estratósfera:



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

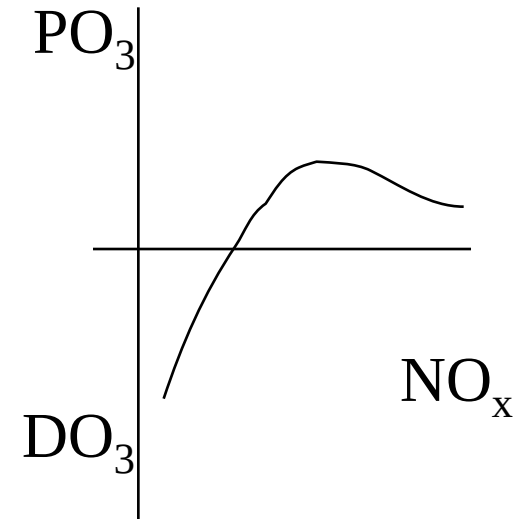


Rol de los óxidos de nitrógeno

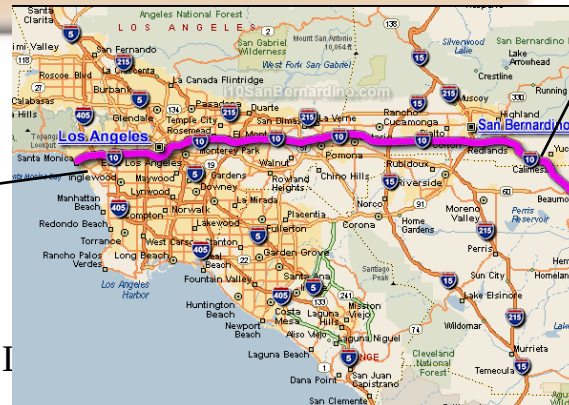
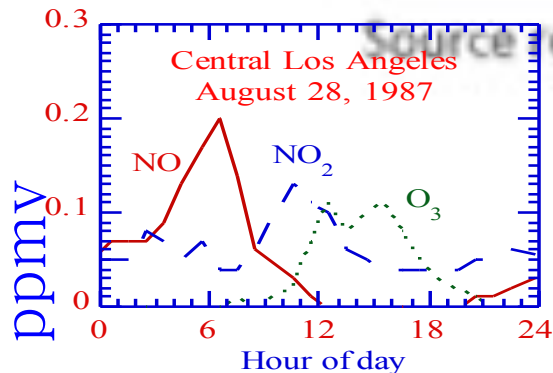
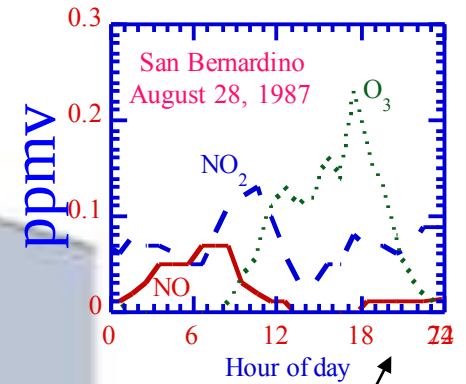


¿De qué depende la formación/destrucción de ozono en la tropósfera?

- 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



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



Próximamente

- **¿De dónde vienen los RO_2 ?**
- **Capacidad oxidativa de la atmósfera**
 - **Origen y destino del HO^***
- **Mecanismos fotoquímicos**
 - **“Master mechanism” & “smog chambers”**
 - **Agrupamiento por estructura y por moléculas**

Lecturas obligatorias

- Chap 9. Chemical kinetics
- Chap. 12. Ozone air pollution
- <http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/index.html>

