



Dispersión atmosférica, fotoquímica y su modelación

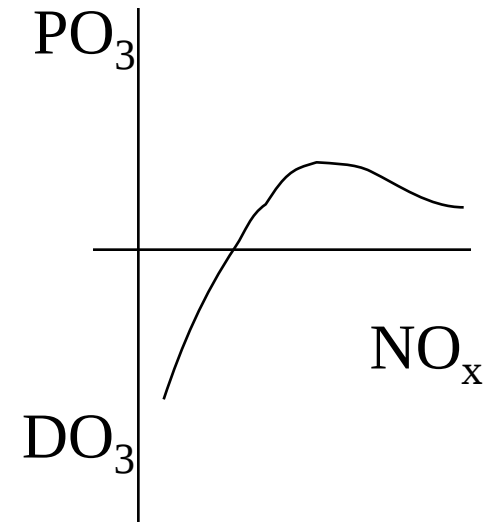
Laura Gallardo

laura@dgf.uchile.cl

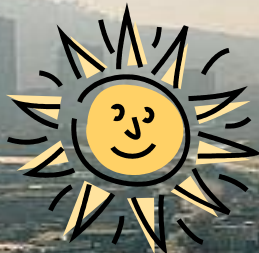
- *Dicebamus hesterna die*
 - Producción vs. destrucción de ozono
- Origen de RO₂
- Capacidad oxidativa de la atmósfera
 - Origen y destino del HO*
- Mecanismos fotoquímicos
 - “Master mechanism” & “smog chambers”
 - Agrupamiento por estructura y por moléculas

¿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 ozono



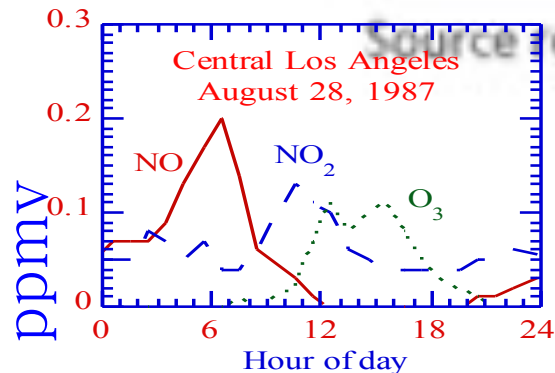
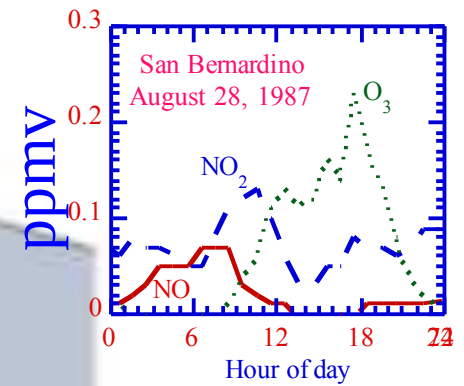
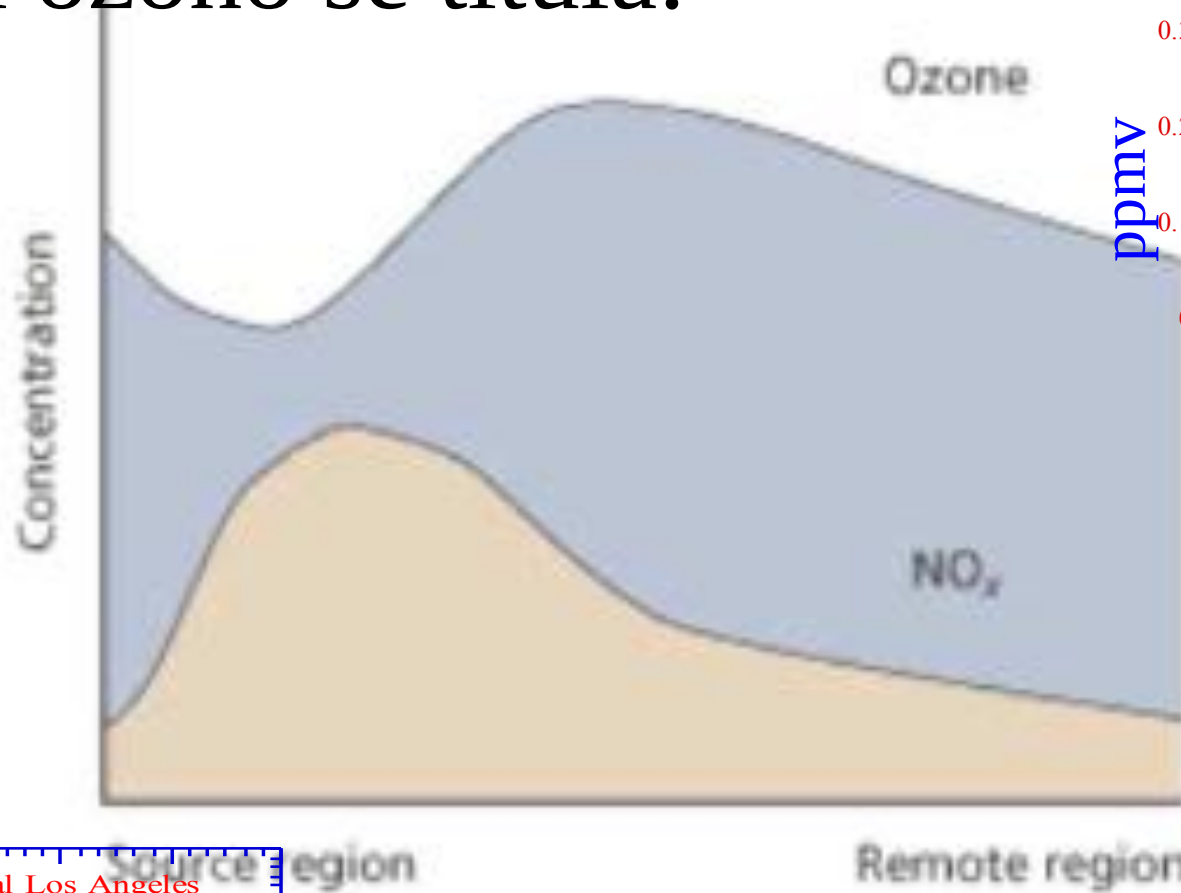
HC, NO_x &



oxidación

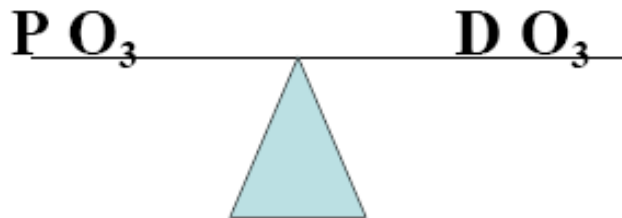
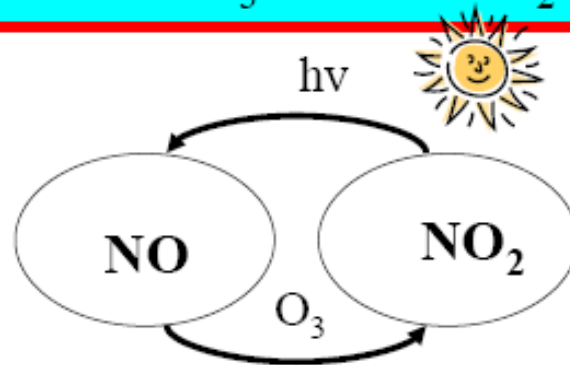
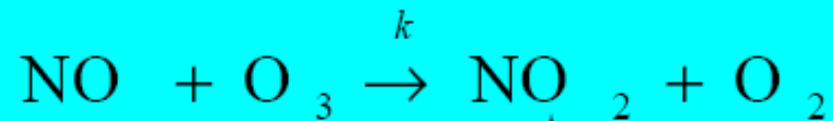
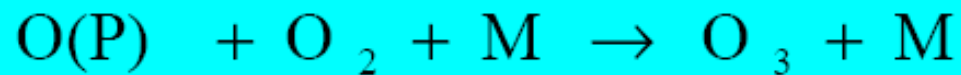
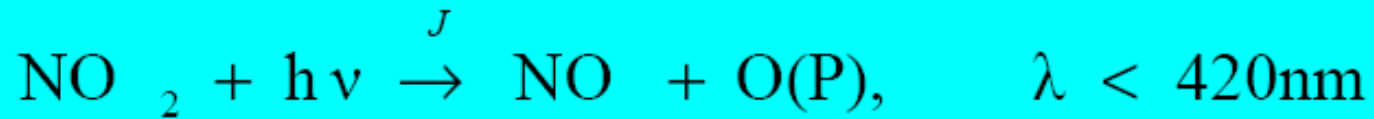
O_3 y fotooxidantes

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



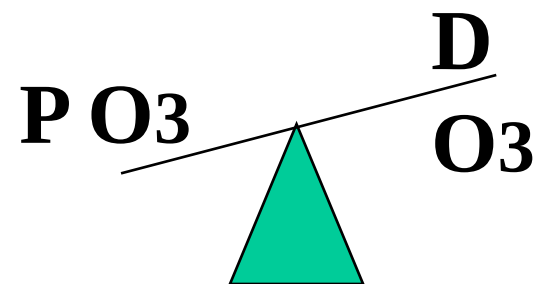
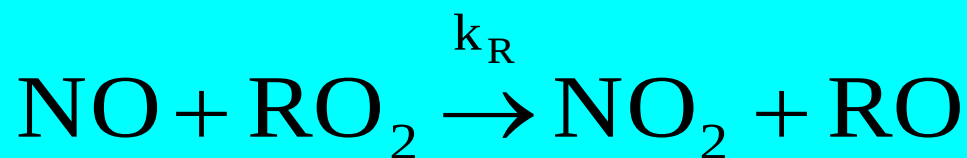
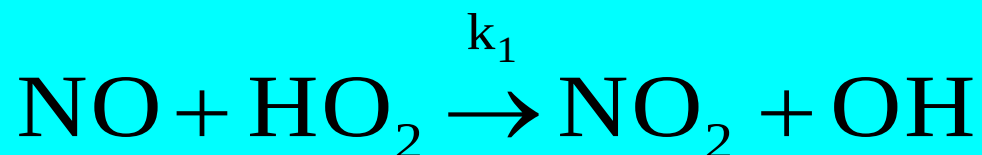
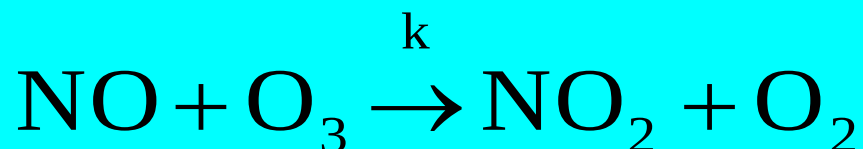
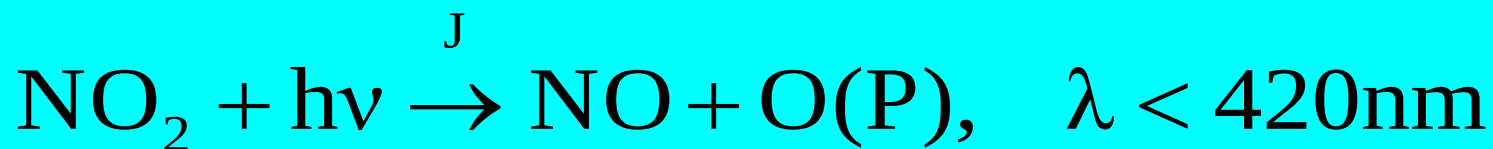
O_3 max ocurre viento abajo de las fuentes de NO

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



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

En condiciones rurales o “moderadamente sucias”



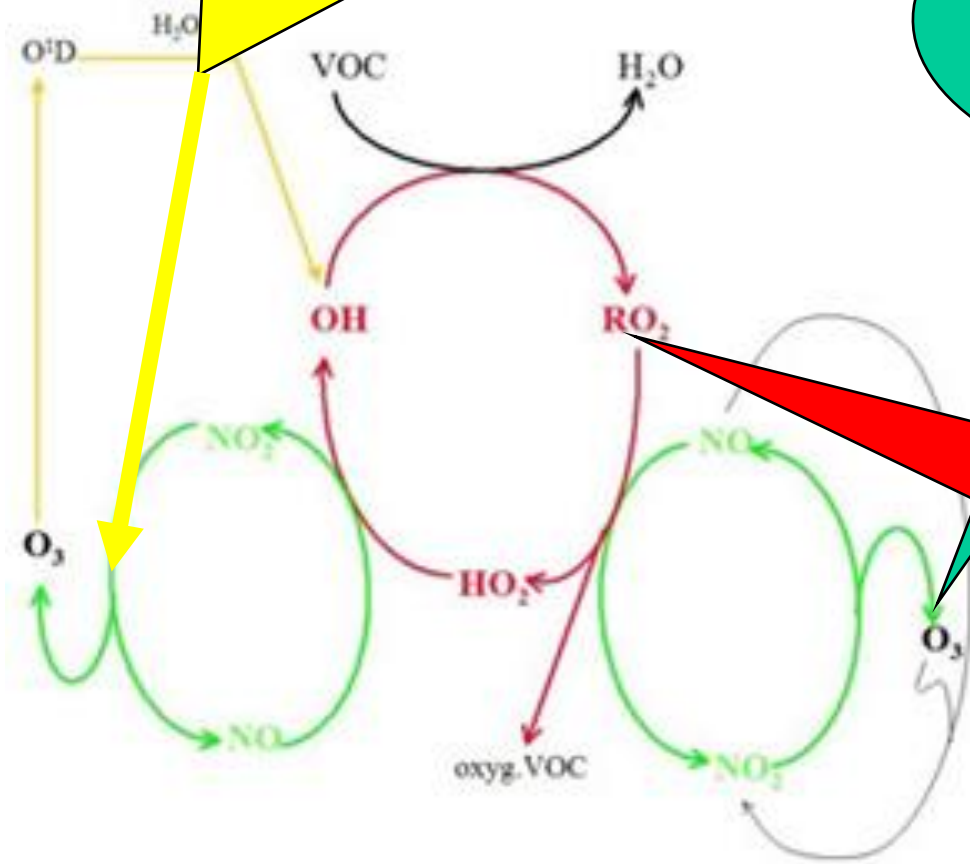
¡Los peróxidos oxidan NO sin consumir ozono!

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

...más químicamente

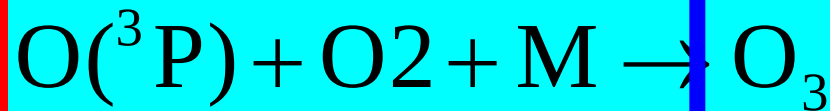
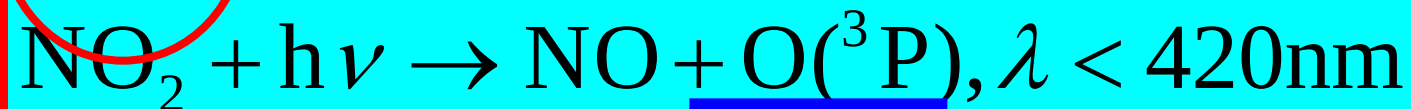
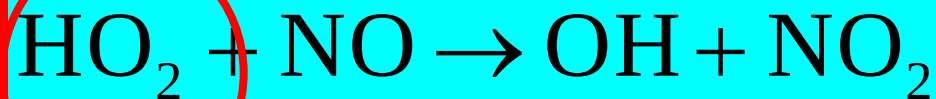
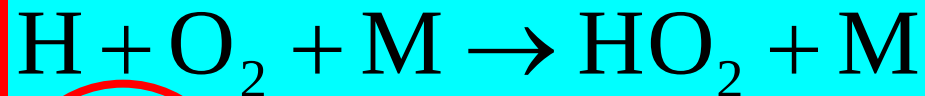
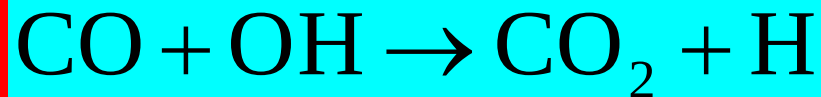
El O_3 se forma por fotólisis de NO_2

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



¿De dónde vienen los oxidantes?

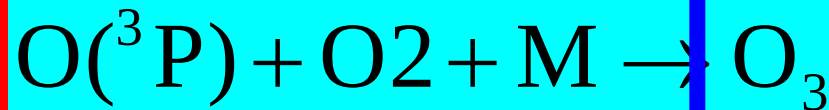
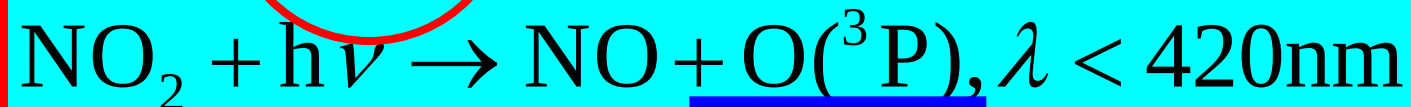
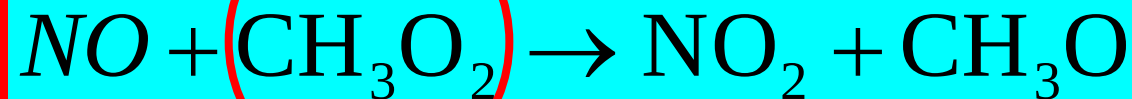
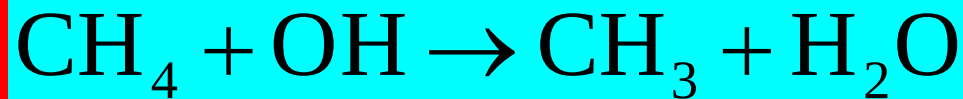
Ozono desde CO (en presencia de NO_x)



Pero τ de CO es de varias semanas, ergo la oxidación de CO poco importante en la atmósfera urbana

¿De dónde vienen los oxidantes?

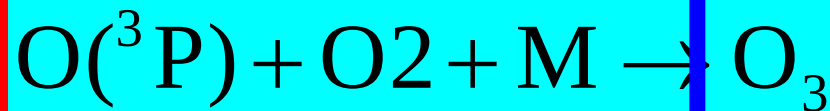
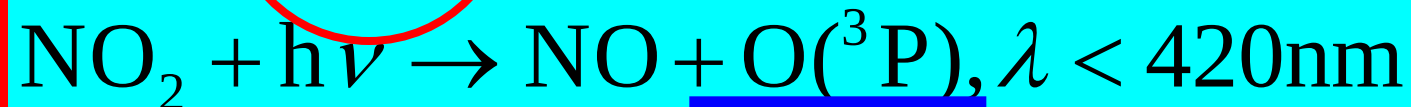
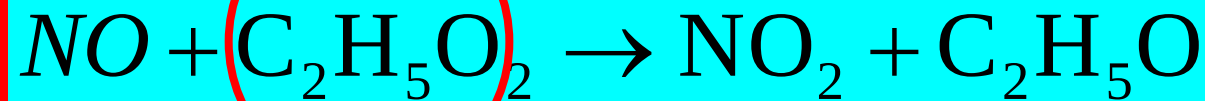
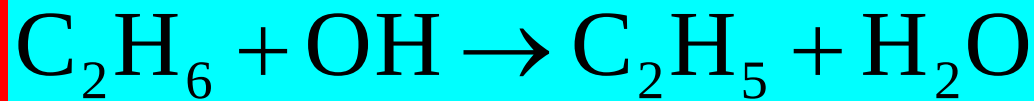
Ozono desde CH₄ (en presencia de NO_x)



Pero τ del metano es muy largo y tampoco es importante en la atmósfera urbana

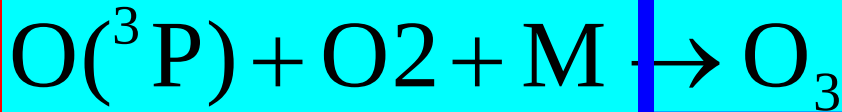
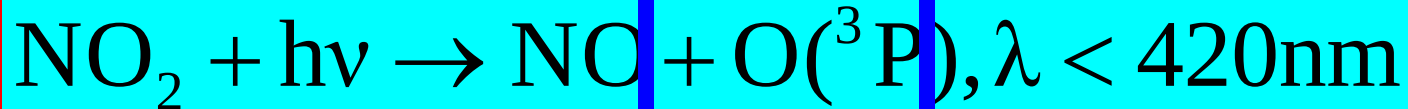
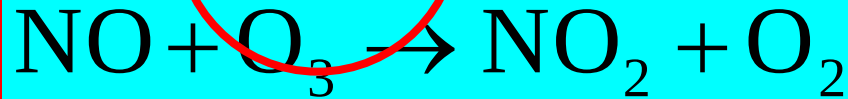
¿De dónde vienen los oxidantes?

Ozono desde etano C_2H_6 (en presencia de NO_x)



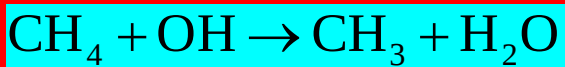
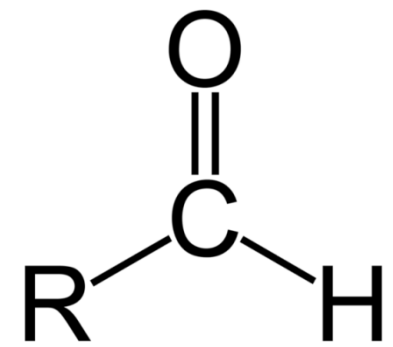
¿De dónde vienen los oxidantes?

En general: desde ROG (en presencia de NO_x)

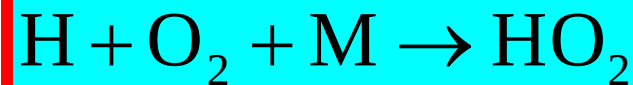
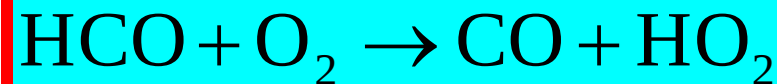
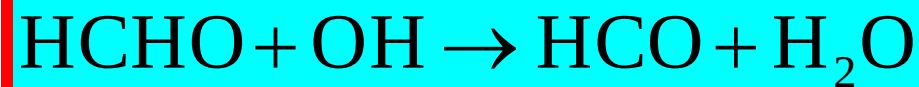
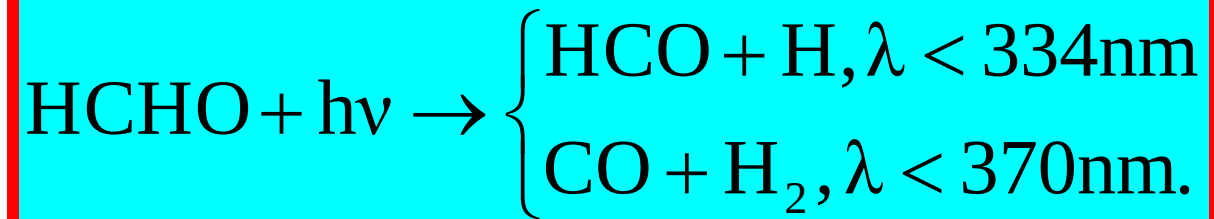
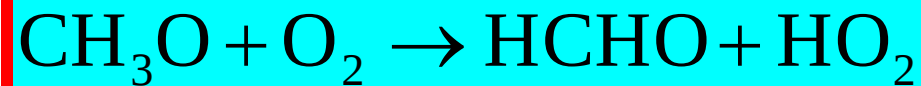


ROG: Reactive Organic Gases or Non-Methane Hydrocarbons (NMHC)

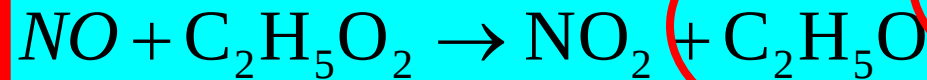
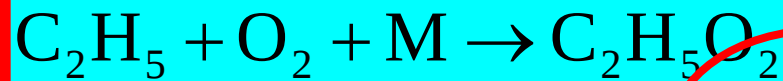
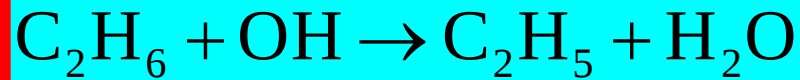
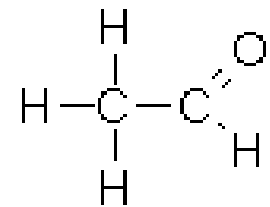
Subproductos lacrimógenos: e.g., formaldehídos



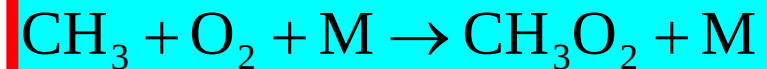
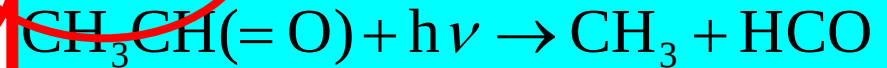
Producción de
precursores de
ozono



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

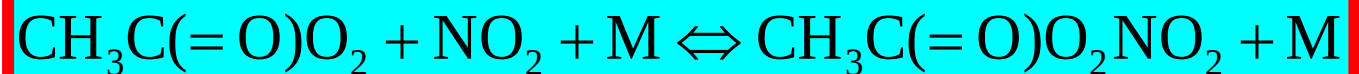
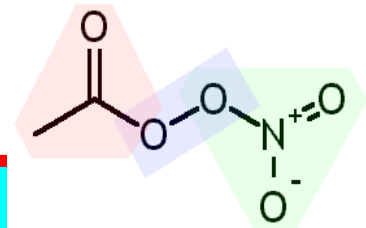


...

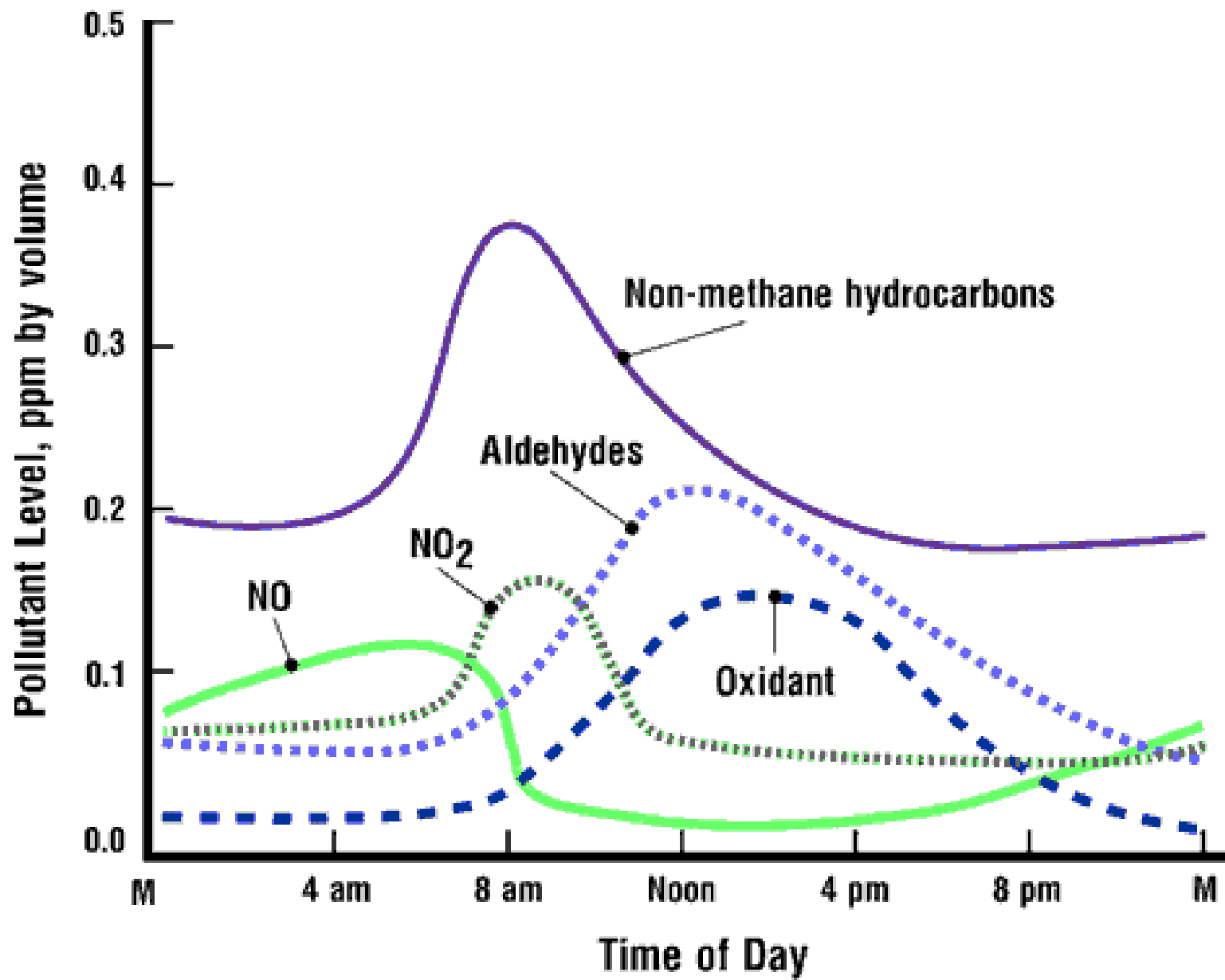


...

PAN:



Típicamente



Los Angeles, CA, USA

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

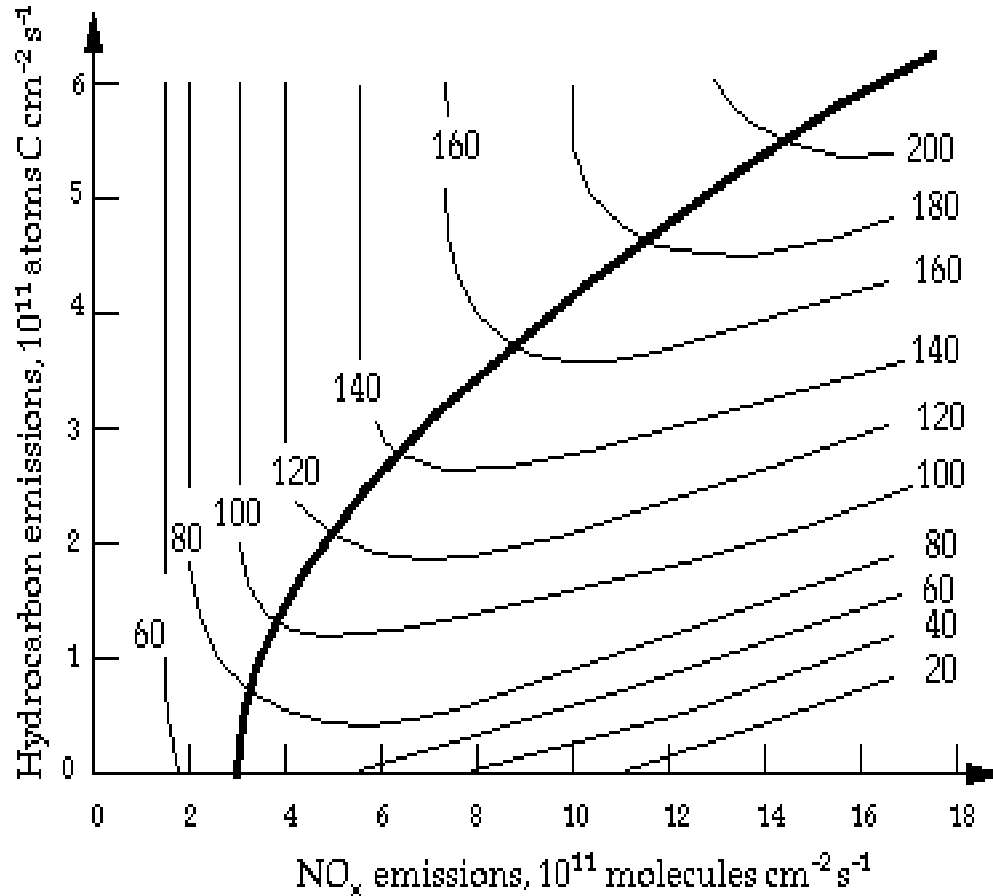
ROG Species	Phot.	OH	HO ₂	O	NO ₃	O ₃
<i>n</i> -Butane 650 y	---	22 h	1000 y		18 y	29 d
<i>trans</i> -2-butene	---	52 m	4 y	6.3 d	4 m	17 m
Acetylene	---	3 d	---	2.5 y	---	200 d
Formaldehyde	7 h	6 h	1.8 h	2.5 y	2 d	3200 y
Acetone	23 d	9.6 d	---	---	---	---
Ethanol	---	19 h	---	---	---	---
Toluene	---	9 h	---	6 y	33 d	200 d
Isoprene	---	34 m	---	4 d	5 m	4.6 h

¡Cada ciudad tiene sus características!

O₃ estrategias de abatimiento

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

NO_x limitado



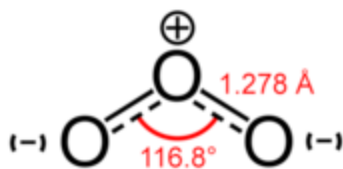
VOC limitado

- 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

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

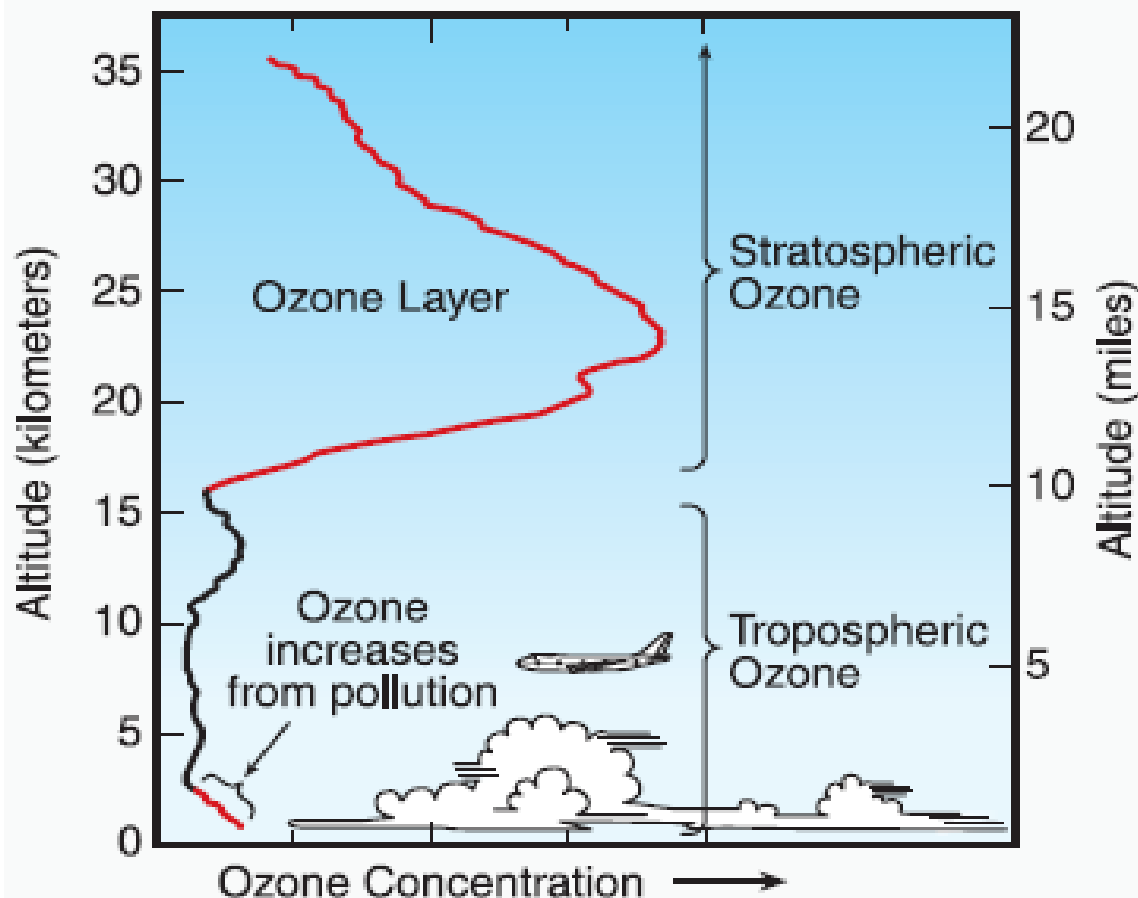
Ver: <http://www-personal.umich.edu/~sillman/ozone.htm>

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



¿Dónde está el ozono?

Ozone in the Atmosphere



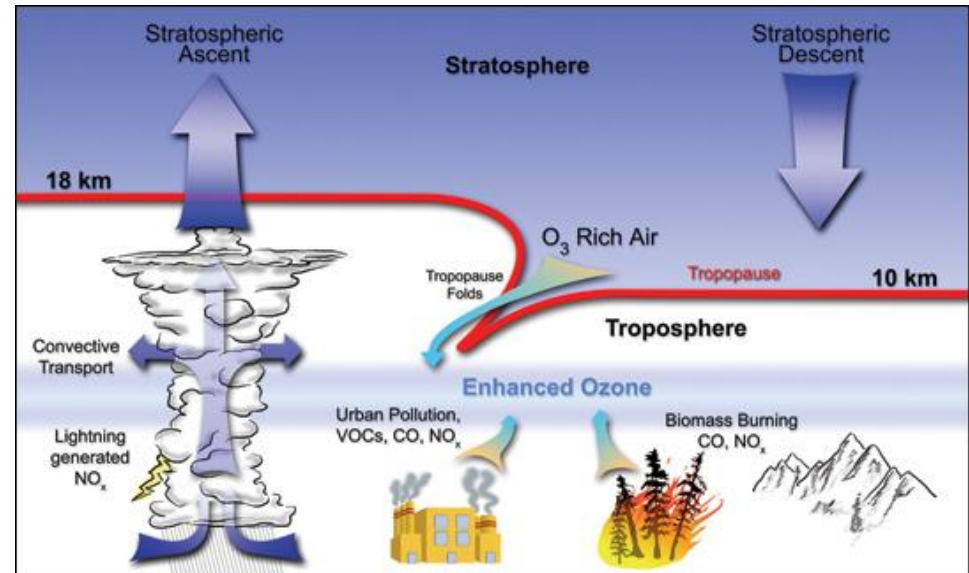
- Contains 90% of Atmospheric Ozone
- Beneficial Role:
Acts as Primary UV Radiation Shield
- Current Issues:
 - Long-term Global Downward Trends
 - Springtime Antarctic Ozone Hole Each Year

- Contains 10% of Atmospheric Ozone
- Harmful Impact: Toxic Effects on Humans and Vegetation
- Current Issues:
 - Episodes of High Surface Ozone in Urban and Rural Areas

Ozone Amount
(pressure, milli-Pascals)

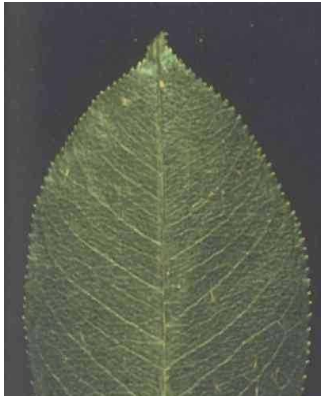
¿Por qué preocupa el ozono en la tropósfera?

- Sólo constituye un 10% del total de ozono en la atmósfera pero:
- En exceso es dañino para la salud de las personas y de la vegetación
- Es un gas de efecto invernadero
- Su presencia determina la capacidad de autolimpieza (oxidativa) de la atmósfera



Efectos nocivos del ozono/vegetación

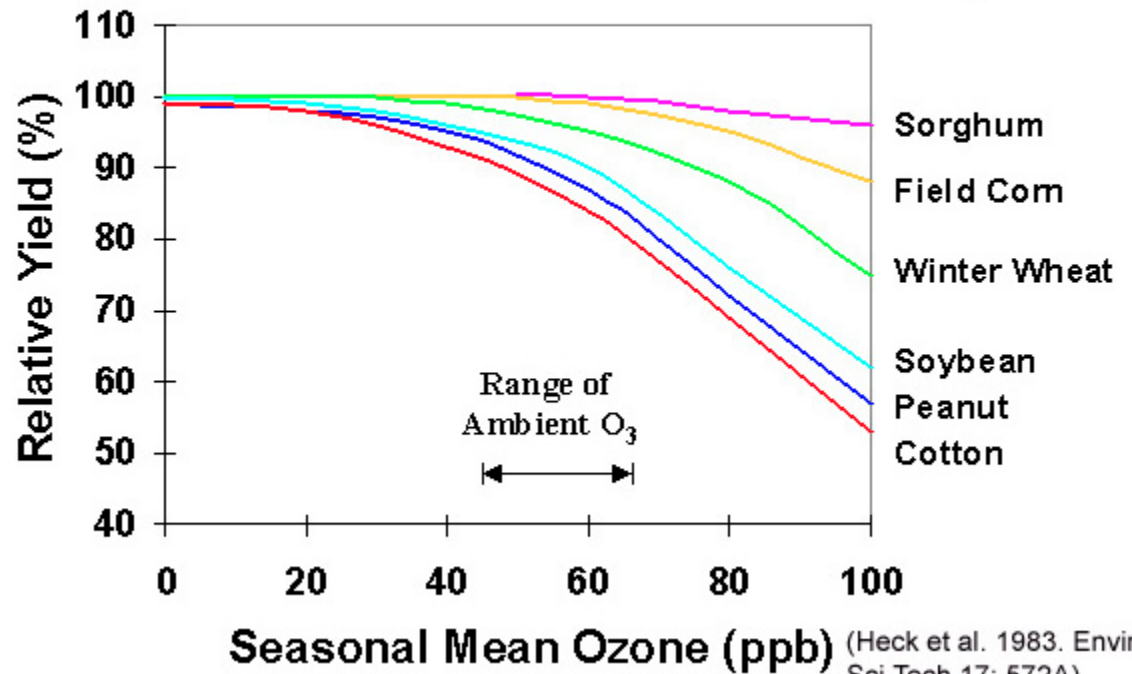
Hoja sana



Hoja dañada



Effect of O_3 on Yield of Crops



<http://www.ars.usda.gov/Main/docs.htm?docid=12462>

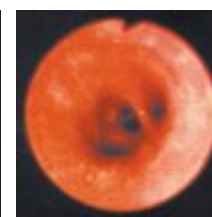
GF3022 LGK 2011

http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2949d92db2a835eb12b72e778173133d,0/3__Ozone_and_nitrogen_oxides/_ozone_23a.html

Efectos nocivos del ozono/salud

Guía de calidad del aire de la OMS y objetivo intermedio para el ozono: concentraciones de ocho horas

	Media máxima diaria de ocho horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fundamento del nivel elegido
Niveles altos	240	Efectos significativos en la salud; proporción sustancial de la población vulnerable afectada.
Objetivo intermedio-1 (OI-1)	160	Efectos importantes en la salud; no proporciona una protección adecuada de la salud pública. La exposición a este nivel está asociada con: • efectos fisiológicos e inflamatorios en los pulmones de adultos jóvenes sanos que hacen ejercicio expuestos durante periodos de 6,6 horas; • efectos en la salud de los niños (basados en diversos estudios de campamentos de verano en los que los niños estuvieron expuestos a niveles ambientales de ozono); • aumento estimado de un 3-5% de la mortalidad diaria^a (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias).
Guía de calidad del aire (GCA)	100	Proporciona una protección adecuada de la salud pública, aunque pueden producirse algunos efectos en la salud por debajo de este nivel. La exposición a este nivel de ozono está asociada con: • un aumento estimado de un 1-2% de la mortalidad diaria^a (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias); • la extrapolación a partir de estudios de laboratorio y de campo, basada en la probabilidad de que la exposición en la vida real tienda a ser repetitiva y en que se excluyen de los estudios de laboratorio las personas muy sensibles o con problemas clínicos, así como los niños; • la probabilidad de que el ozono ambiental sea un marcador para los oxidantes relacionados con él.



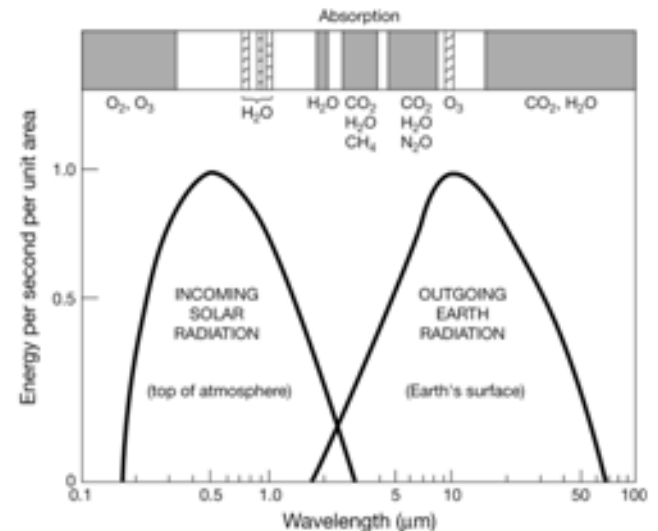
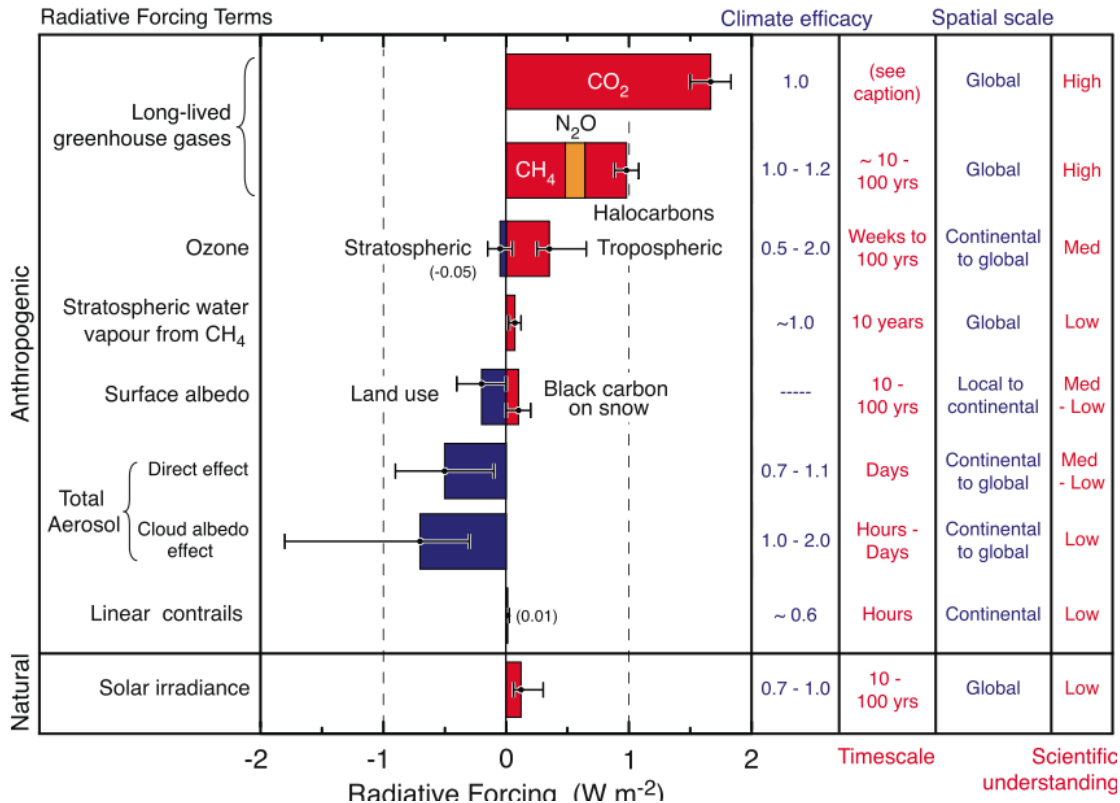
GF3022 LGK 2011

http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair_aqg/en/

Ozono como gas de efecto invernadero

A.

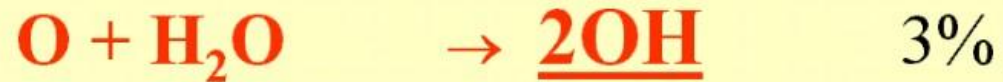
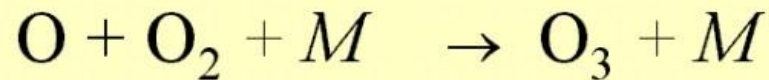
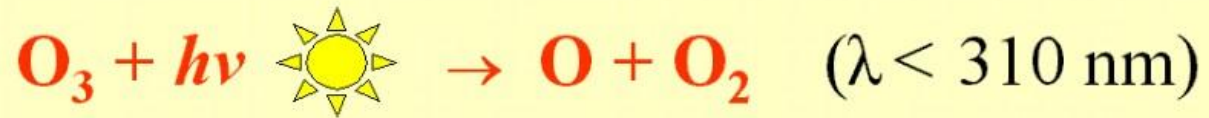
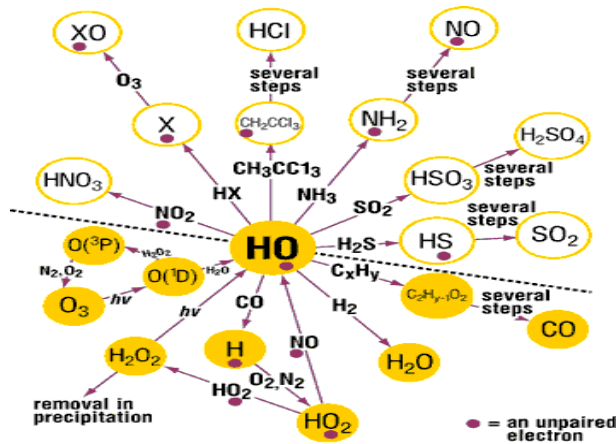
Radiative forcing of climate between 1750 and 2005





Ozono y capacidad oxidativa

Radical hidroxilo

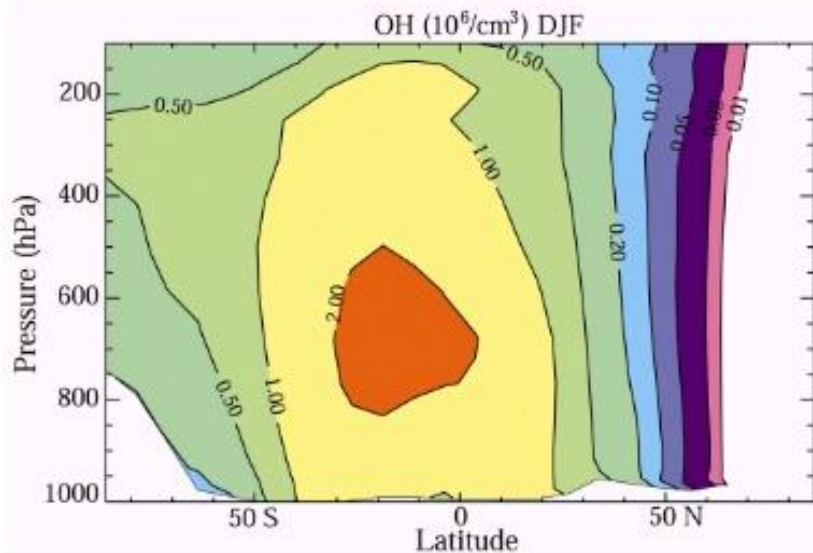


- A escala global, los principales sumideros de OH son:
 - CO (~40%)
 - HC (~45%) {OC (~30%), CH₄ (~15%)}
 - O₃, HO₂, H₂ (~15%)

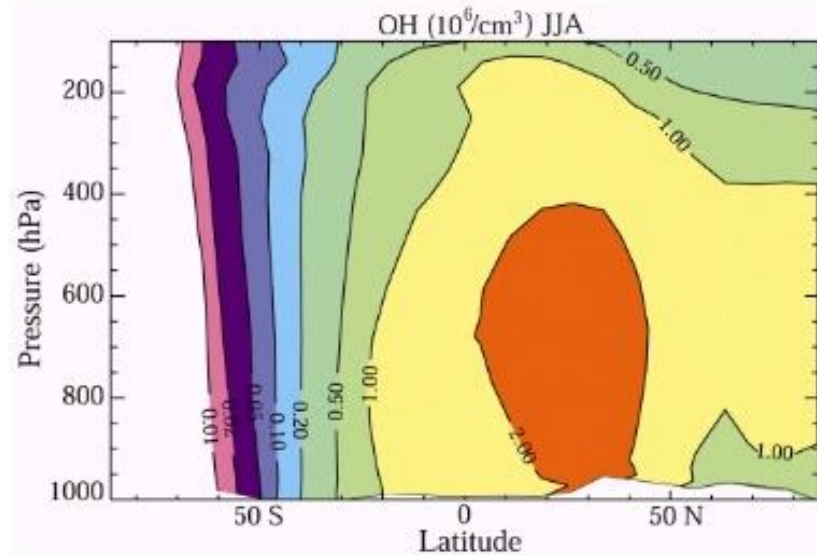
El radical OH es el
“detergente” de la
atmósfera...
el agente que le da su
carácter oxidativo

Distribución global de OH

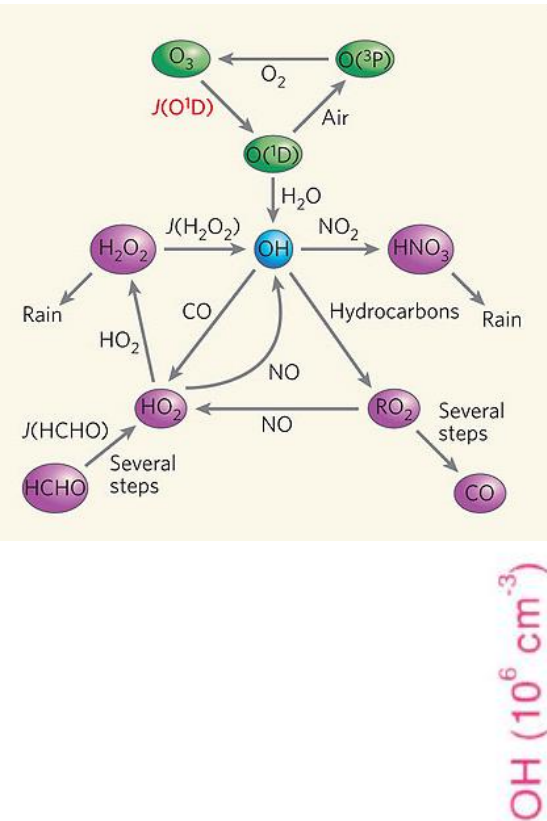
northern winter



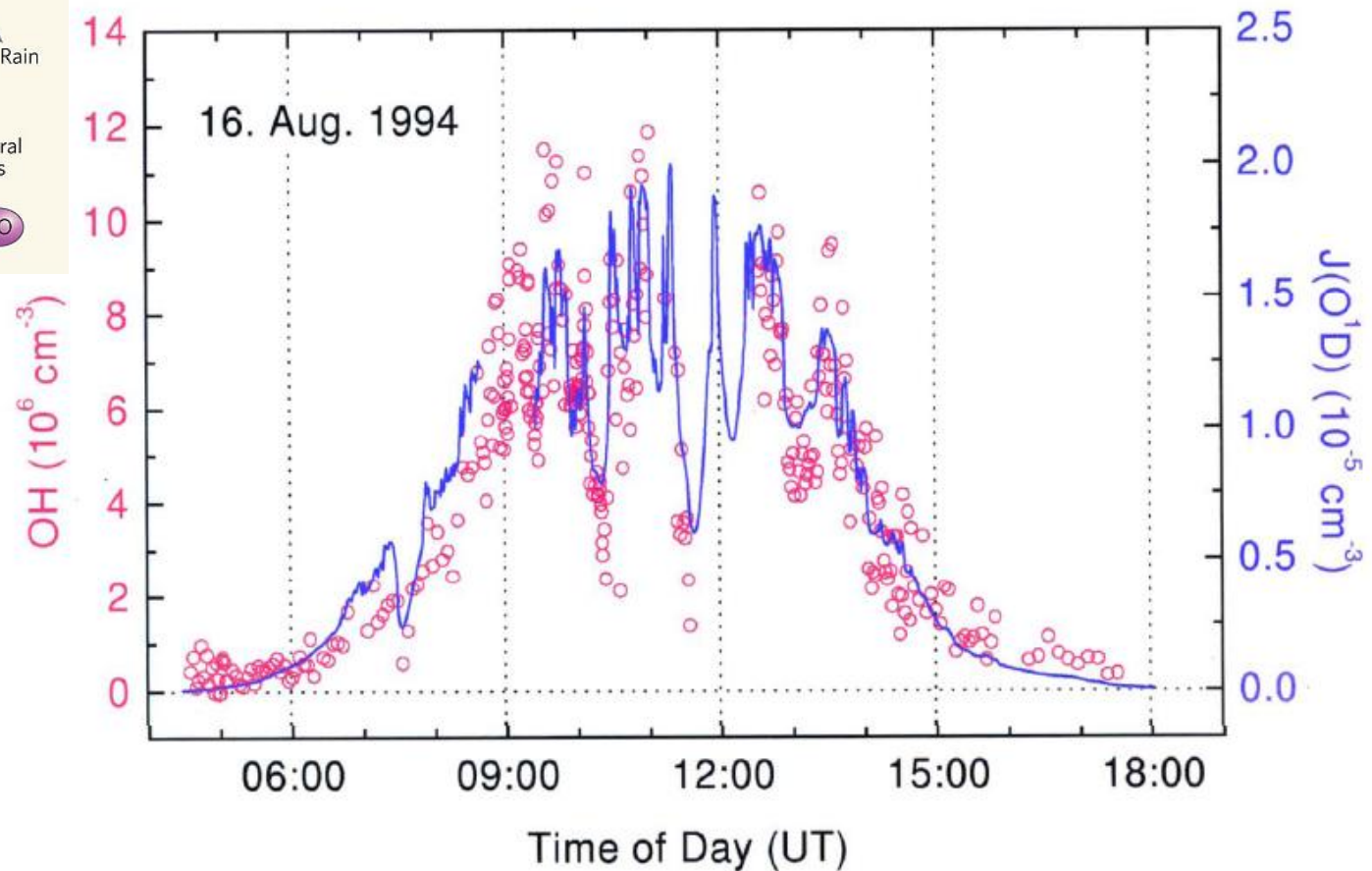
northern summer



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



Diurnal Variation of OH - Concentration



Capacidad oxidativa de la atmósfera

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

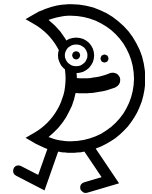
- Radical hidroxilo: OH^*

- Radical nitrato: NO_3^*

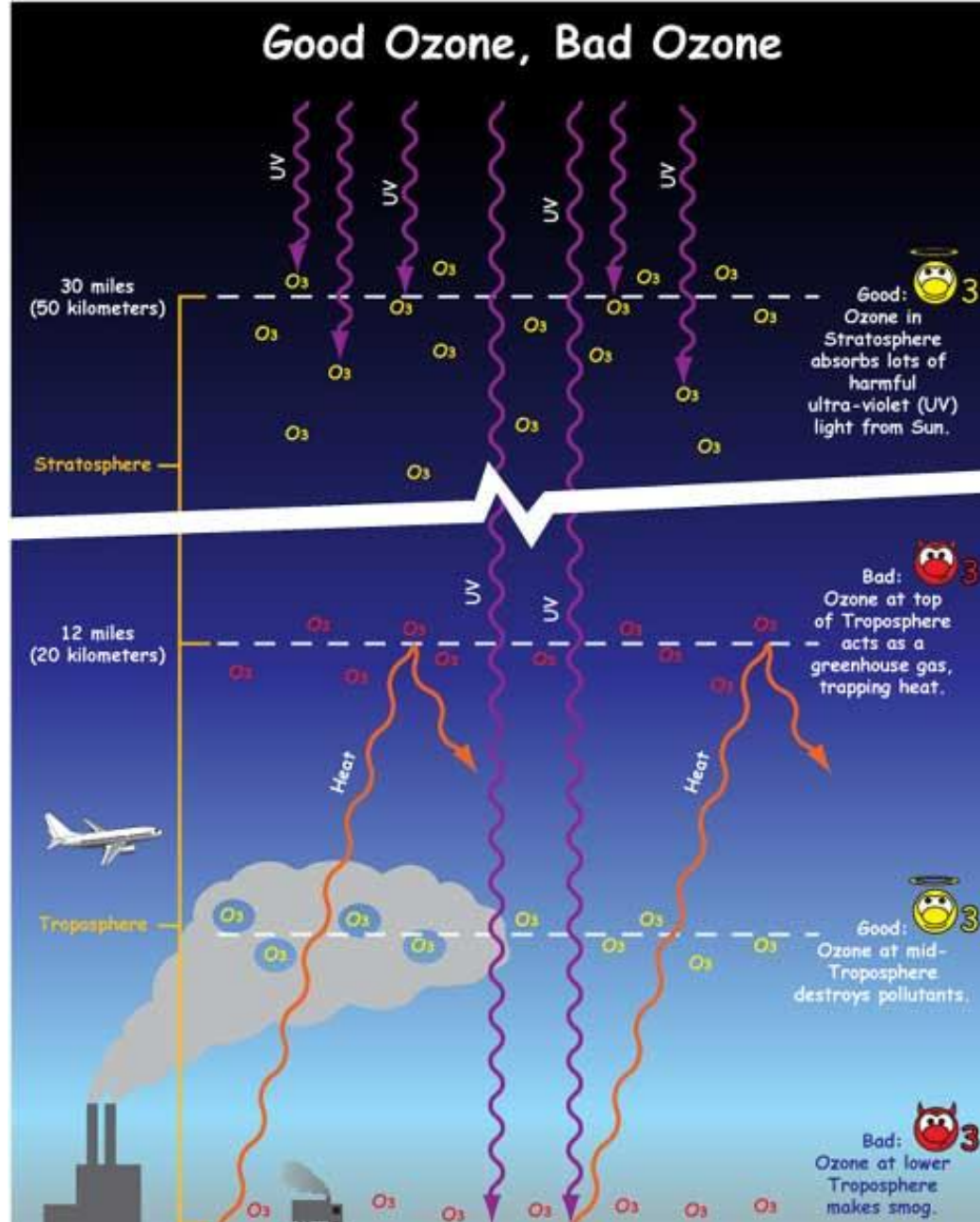
- Atomo de oxígeno: $\text{O}(^3\text{P})^*$

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

- Peróxido de hidrógeno: H_2O_2^*



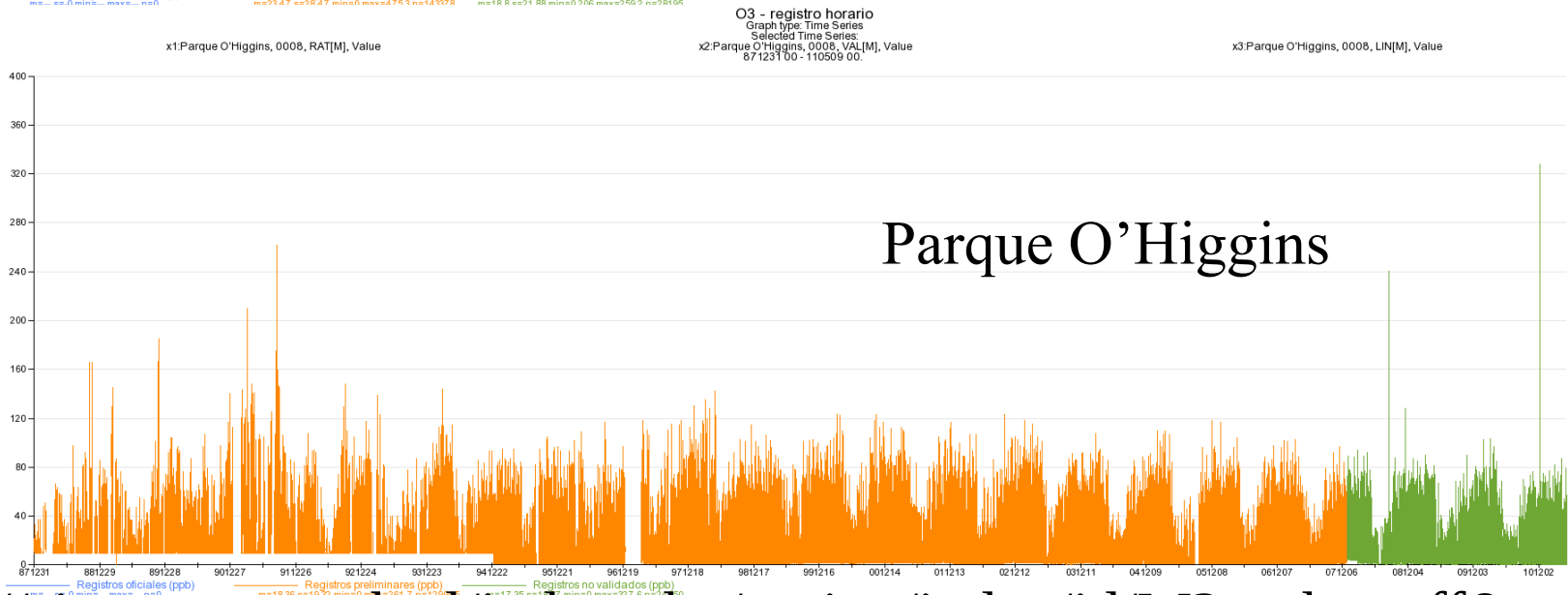
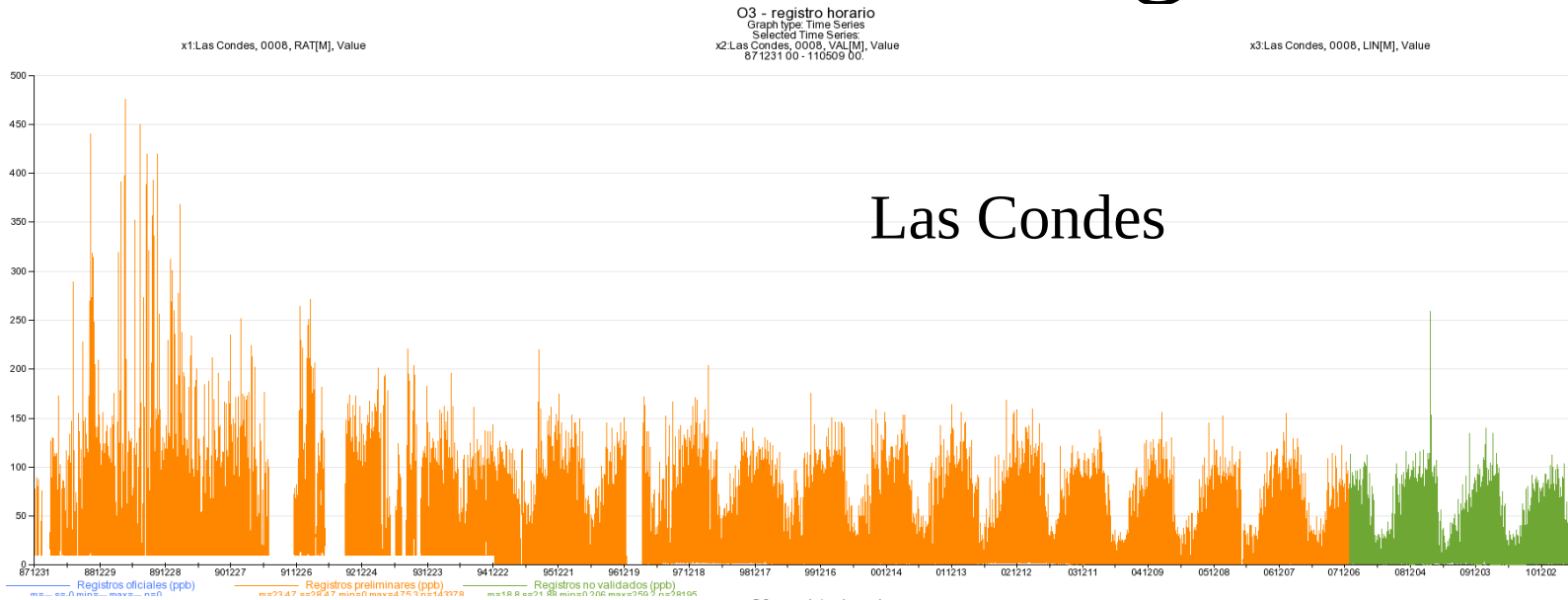
En suma



GF3022 LGK 2011

<http://spaceplace.jpl.nasa.gov/en/kids/tes/gases/>

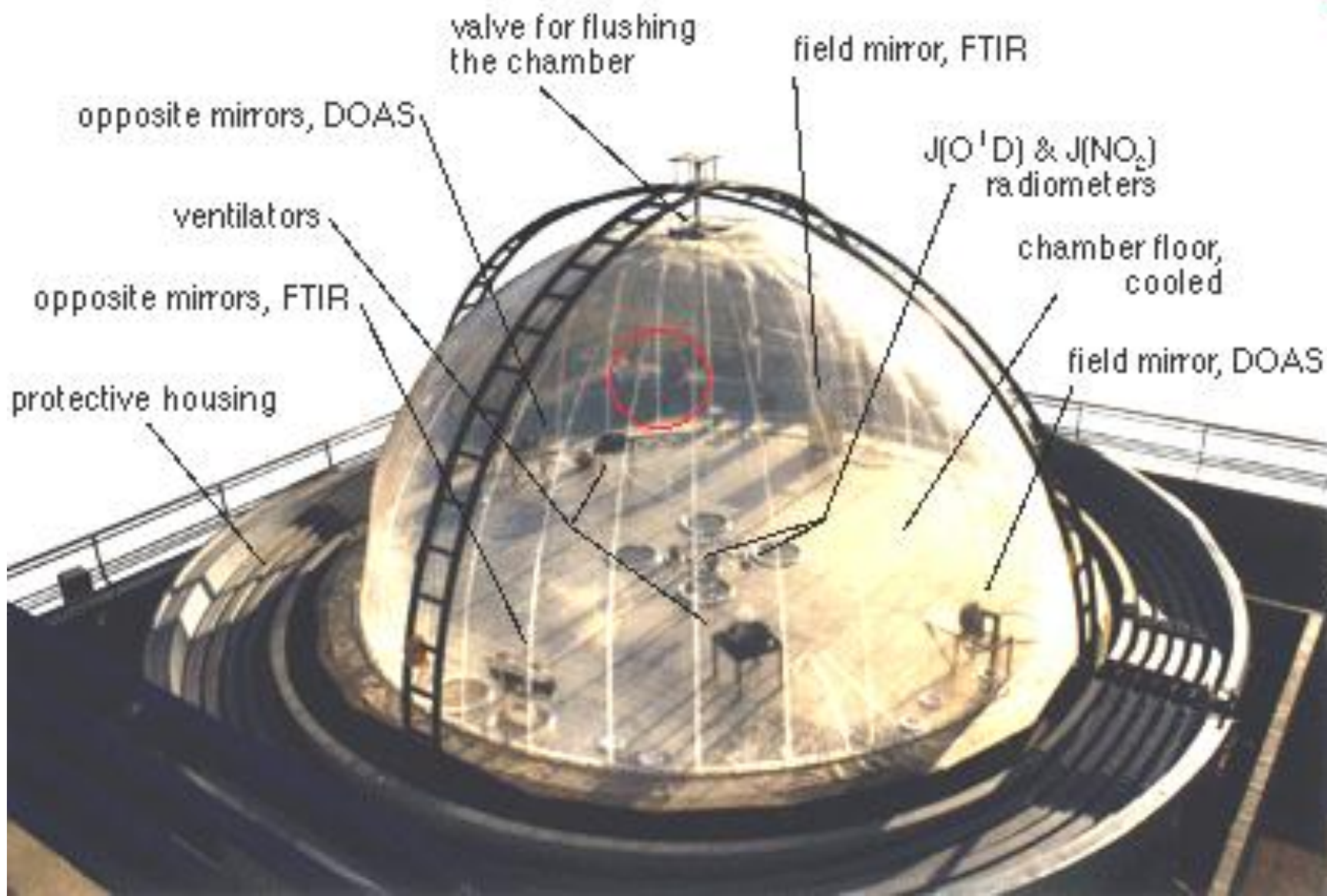
Ozono en Santiago

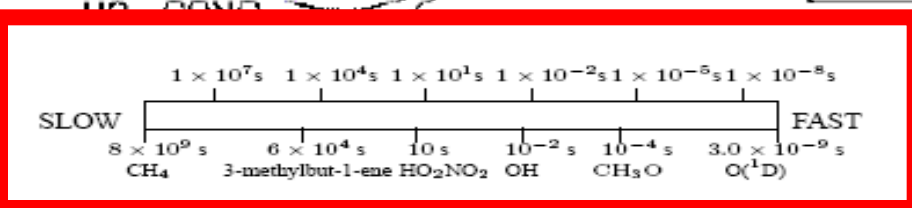
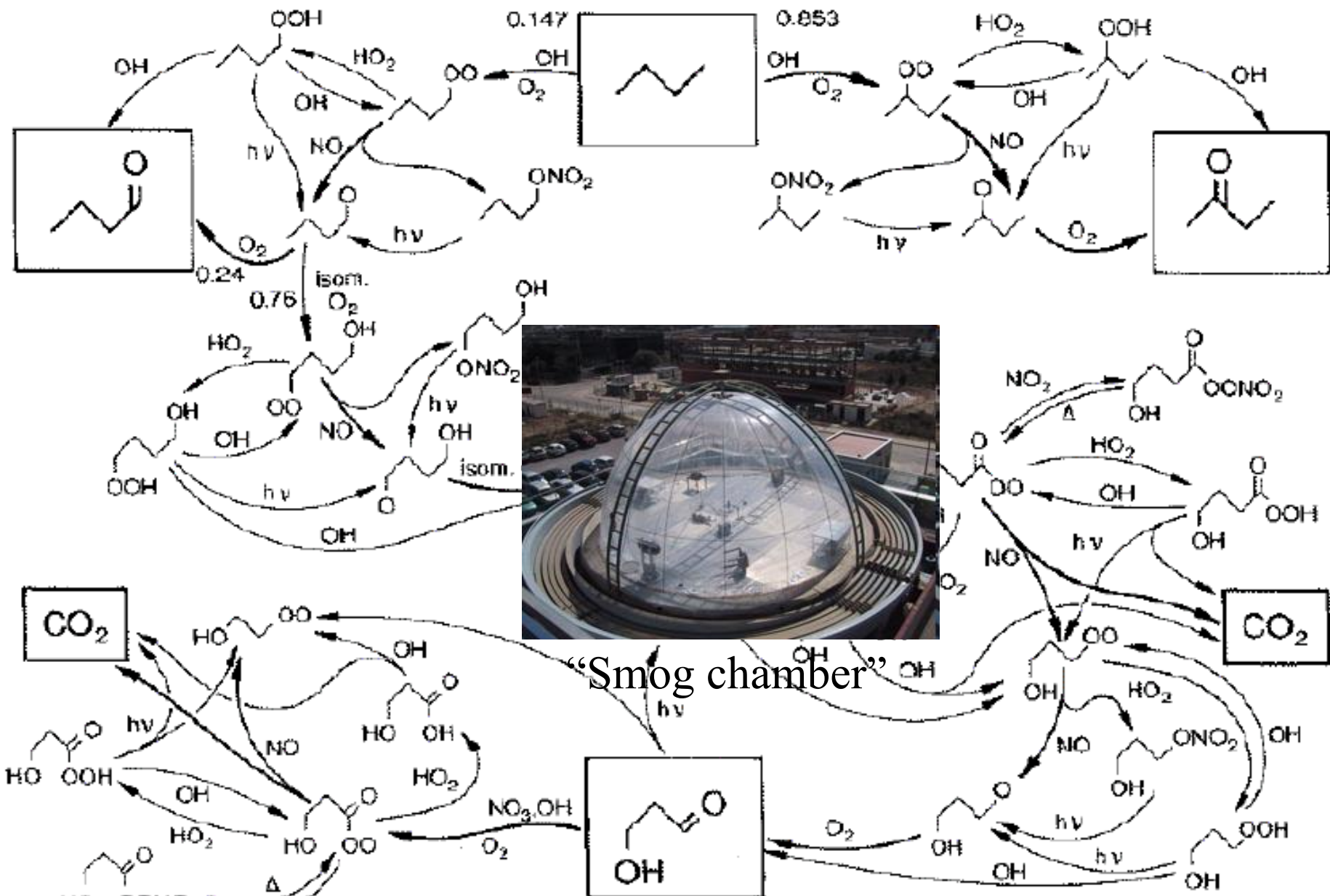


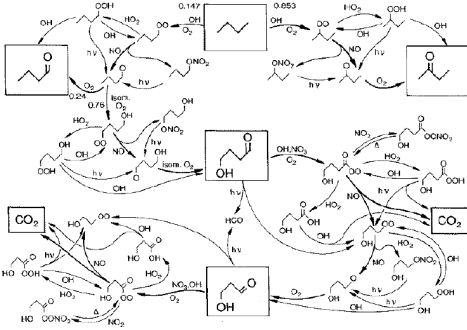
Pausa (10 minutos)



Modelación fotoquímica

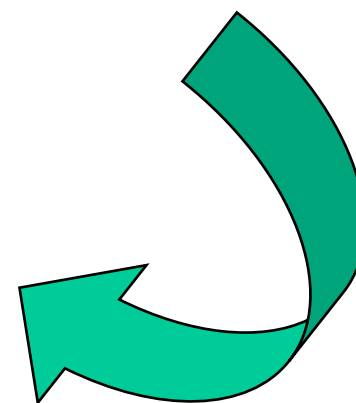




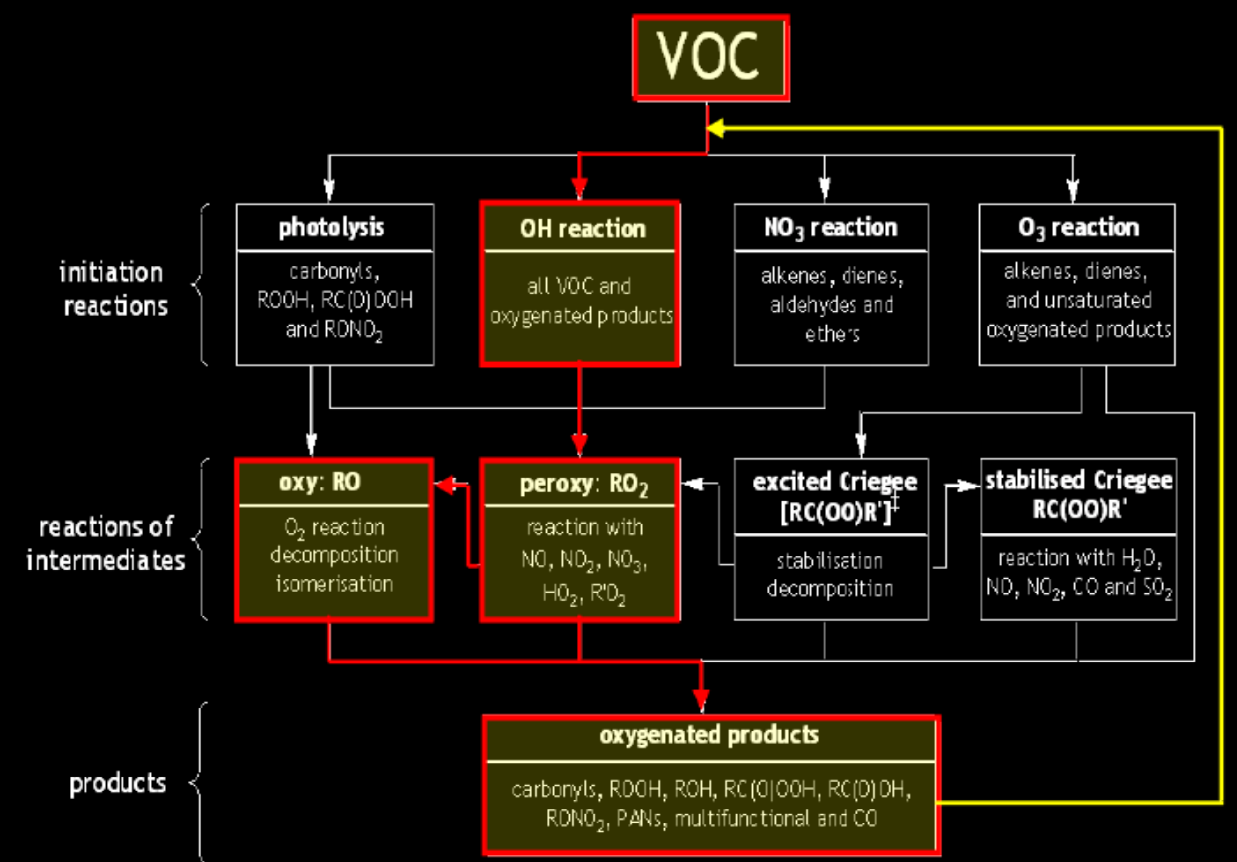


“Chemical Master Mechanism”

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



MCM scheme framework



¿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

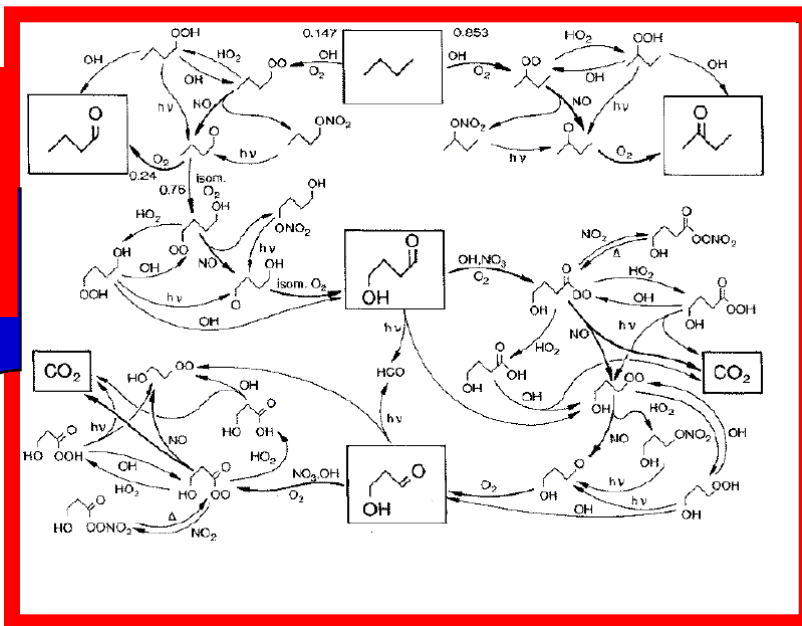


Table 4. A generalized reaction mechanism for the formation of photochemical smog*

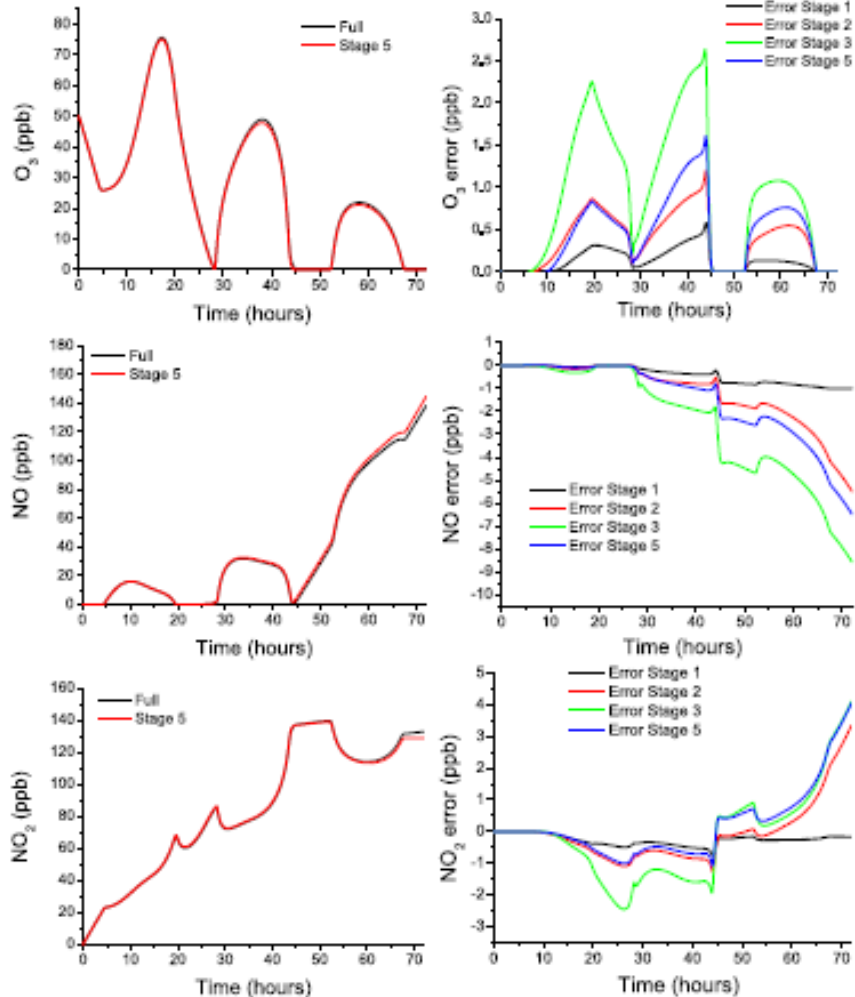
Reaction	Constant (ppm-min @298K)
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.533 min^{-1}
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3$	2.183 E-5
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	26.59
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.775 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
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8.232 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
$\text{RC(O)O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RC(O)O}_2\text{NO}_2$	6.893 E+3
$\text{RC(O)O}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{RC(O)O}_2 + \text{NO}_2$	$2.143 \text{ E-2 min}^{-1}$
$\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HONO}$	9.996 E+3
$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{NO} + \cdot\text{OH}$	0.096 min^{-1}
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{O}^1\text{D}$	$2.74 \text{ E-3 min}^{-1}$
$\cdot\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	3.23 E+5
$\text{CO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.234 E+2

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

10^2 reacciones
 10^1 especies

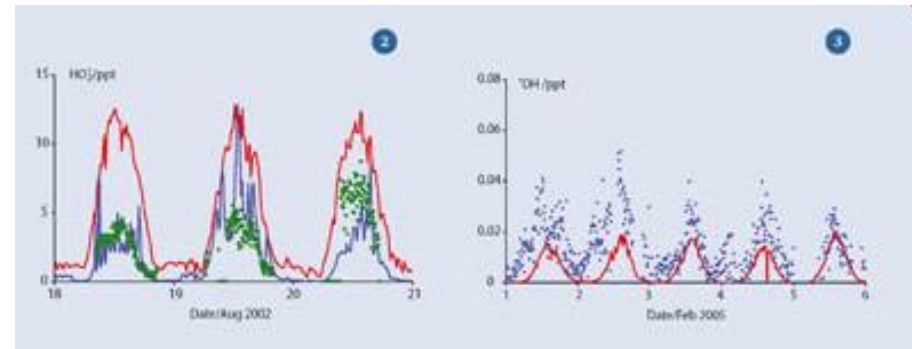
10^1 hidrocarburos

“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]

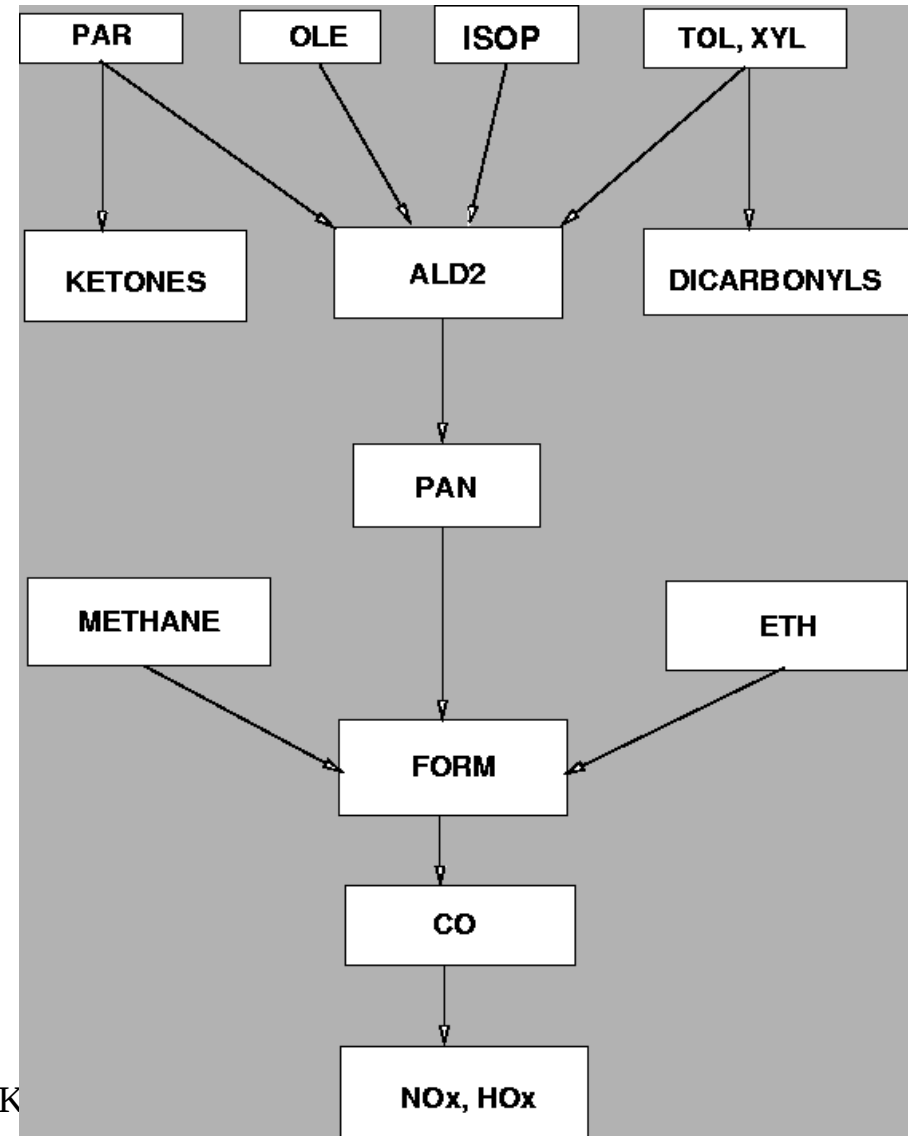
KET -- Single carbon ketone groups (C=O)

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)*

$$\text{React}_x = \frac{\text{Respuesta en } O_3}{\text{Aumento en HC}_x}$$

$$POCP = \frac{\text{React}_x}{\text{React}_{\text{etileno}}} * 100\%$$

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

^aLumped structure mechanism.

^bLumped molecule mechanism.

LCC

- # CACM



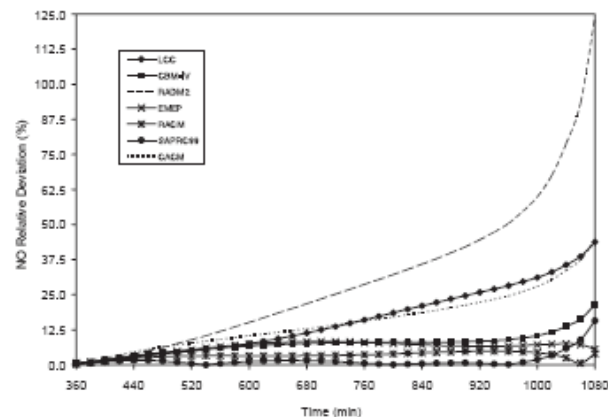
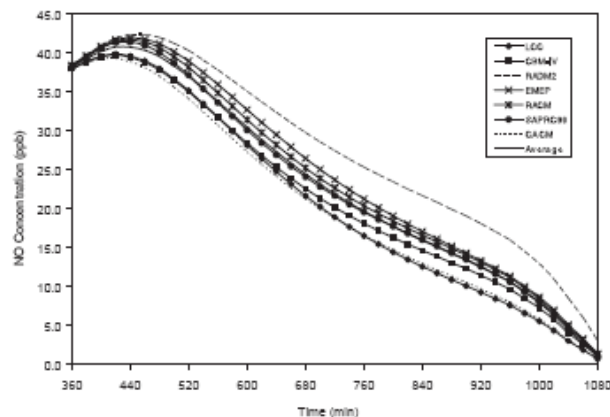
GF3022 LGK 2011

¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

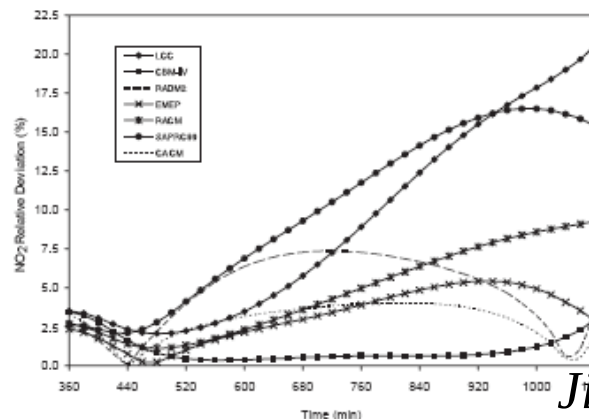
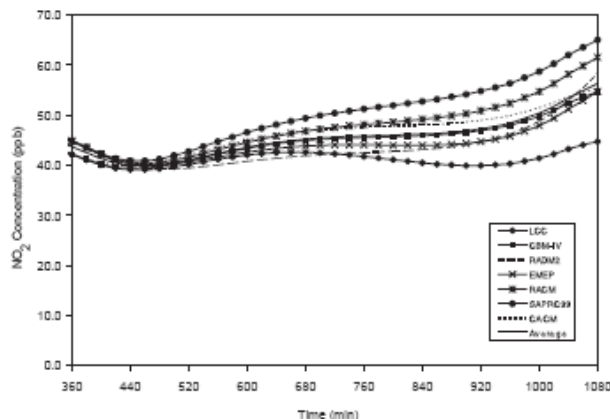
(Condición no muy “sucia”)

Química inorgánica: Ox-HOx-NO_x ~OK

NO



NO₂

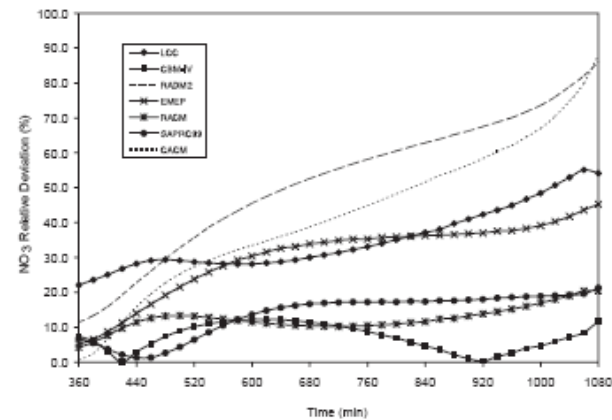
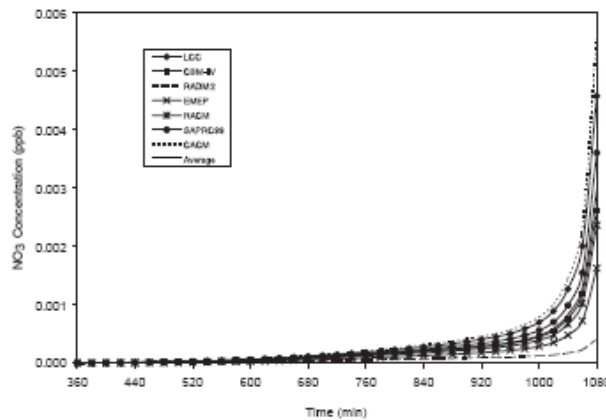


Jimenez et al, 2003

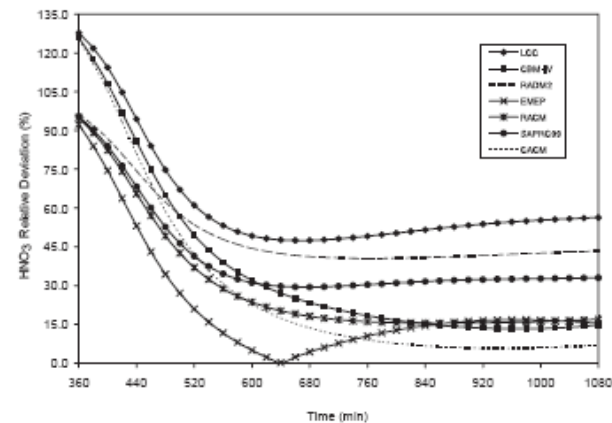
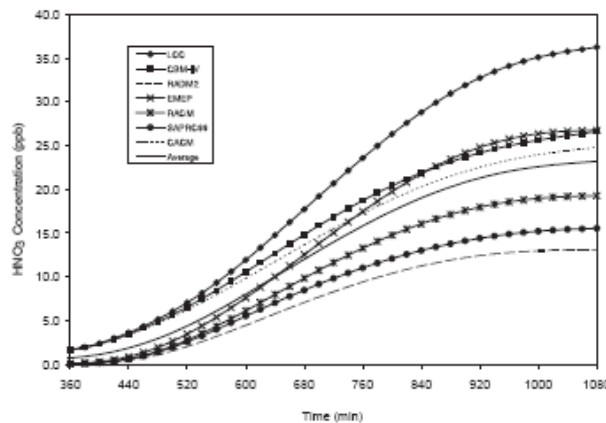
¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

Radical nitrato y ácido nítrico (Noche)

NO_3

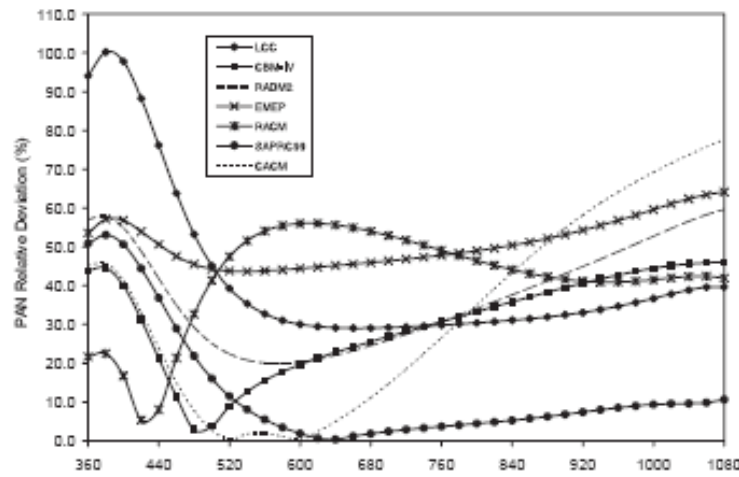
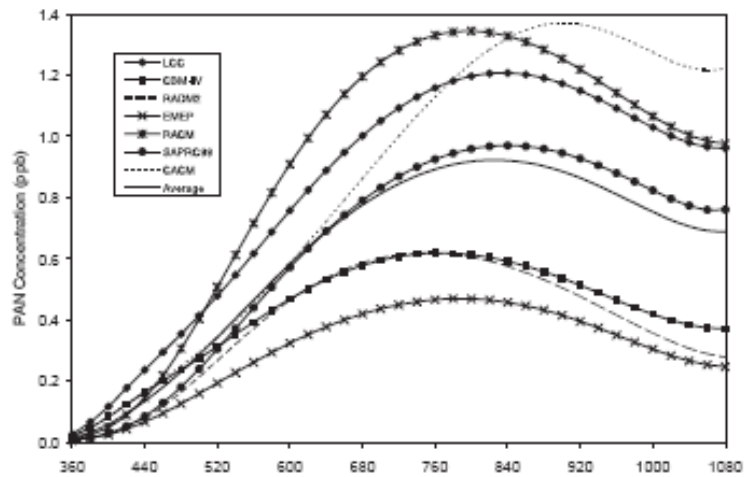


HNO_3



¿Cuán diferentes son los distintos módulos fotoquímicos?

Orgánicos... todavía bastante “diverso”



Peroxy nitrate species included in the mechanisms

Reaction	LCC	CBM-IV	RADM2	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

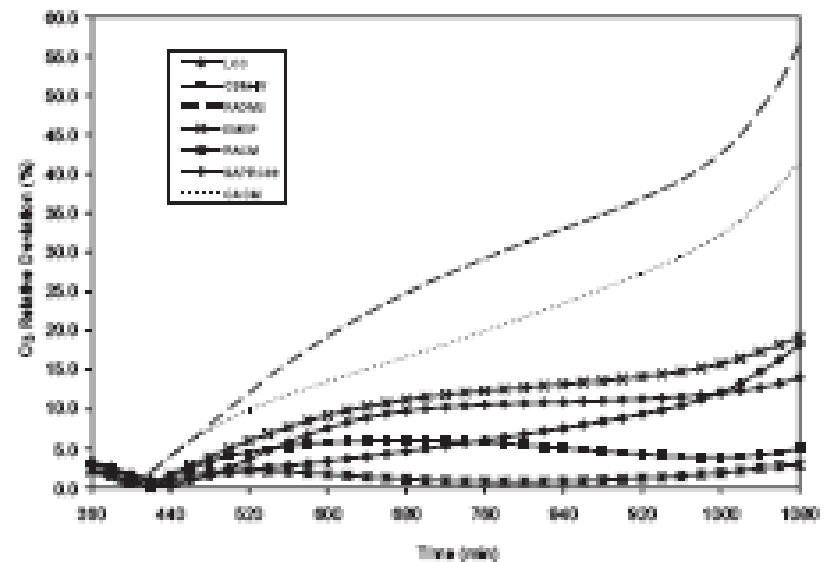
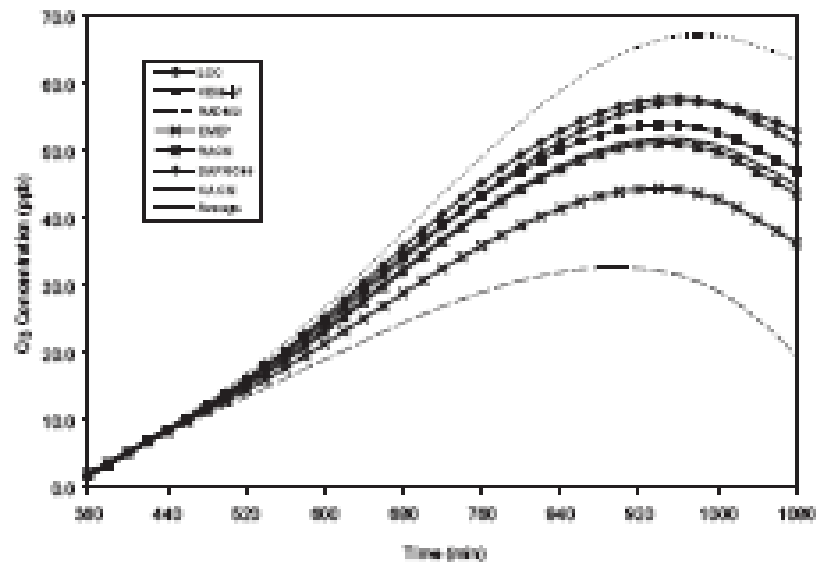


Jimenez et al, 2003

Y, no obstante, para ozono:

de la Universidad de Zaragoza, España. Publicado en: *Atmospheric Environment* 45 (2011) 4455–4467

14 de 22



Las comparaciones son escenario dependientes

Rural

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

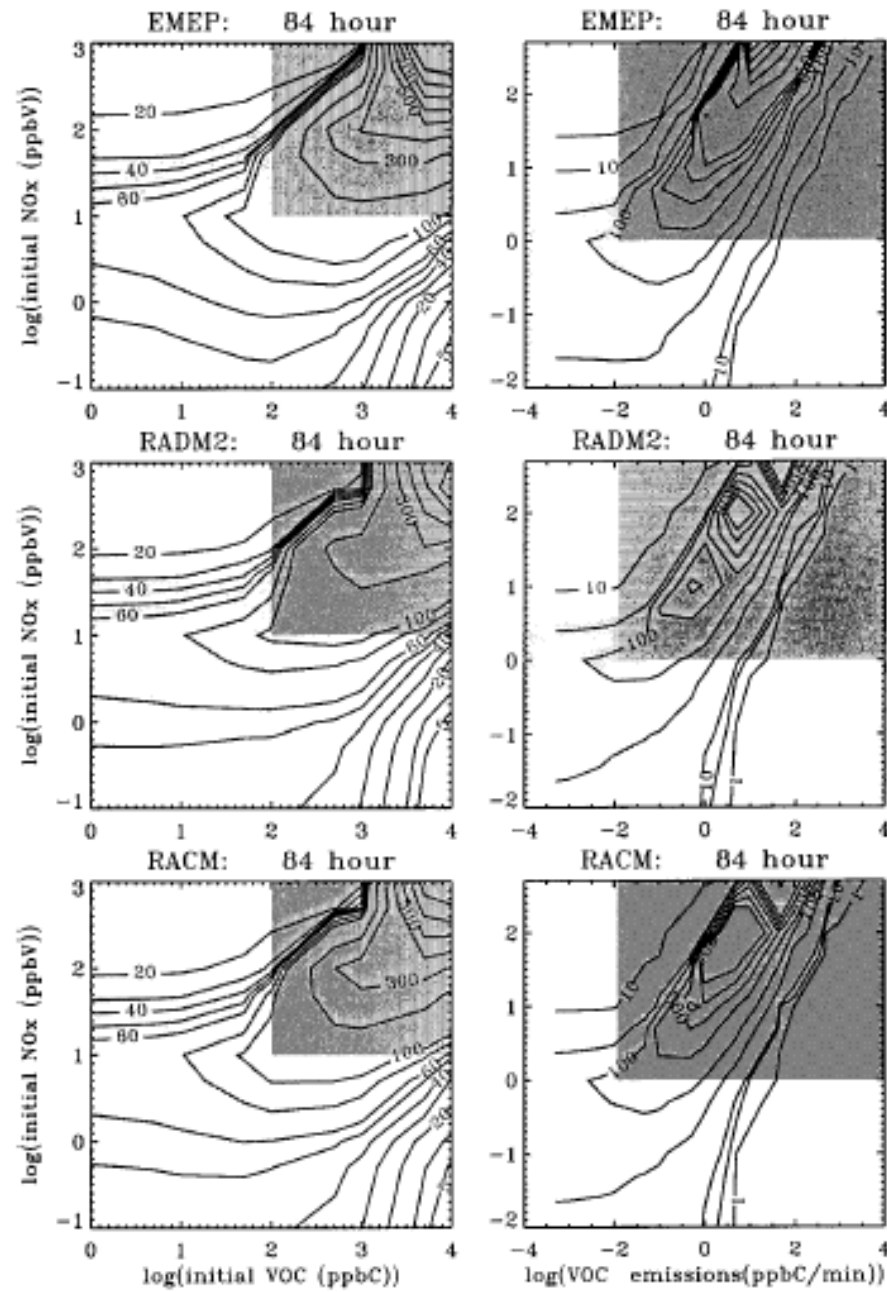
Urbano

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

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

