

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE AEROSOL  
ORGÁNICOS SECUNDARIOS EN UN MODELO  
FOTOQUÍMICO MEDIANTE EXPERIMENTOS EN UNA  
CÁMARA DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Manuel Santiago Aladro**

Bajo la dirección de la doctora

Marta García Vivanco

**Madrid, 2013**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Ingeniería Química



**TESIS DOCTORAL**

Estudio de la formación de aerosoles orgánicos secundarios en un modelo fotoquímico mediante experimentos en una cámara de simulación atmosférica

---

Memoria presentada para optar al grado de doctor por

Manuel Santiago Aladro

**Directora**

Dra. Marta García Vivanco

**Madrid, 2012**





VºBº de la directora de la tesis

---

Fdo. Dra. Marta García Vivanco

Unidad de Modelización y Ecotoxicidad de la Contaminación Atmosférica  
Departamento de Medio Ambiente  
CIEMAT  
Av. Complutense 40, 28040, Madrid.



*A Eli,  
A mis padres Pedro e Inés  
Y a mi hermana María*



## AGRADECIMIENTOS

*Son muchas las manos que me han ayudado durante el desarrollo del trabajo de estos últimos cuatro años y también las que me han sujetado en los momentos difíciles. El hecho de que yo pueda estar escribiendo los agradecimientos de esta tesis sería imposible sin la ayuda de mucha gente...*

*En primer lugar quisiera agradecer a mi directora, Marta, ofrecerme la oportunidad de realizar esta tesis. Sus continuas ideas, consejos y apoyo durante todo el camino han sido fundamentales para que este trabajo haya llegado a buen puerto. Igualmente, quisiera agradecer especialmente a Ariel Stein su inestimable ayuda y acogida, tanto personal como profesional, durante mis estancias en Washington, así como sus opiniones, que sin duda me han ayudado a poner en perspectiva el alcance de mi trabajo. Me habéis ayudado enormemente a desarrollar el pensamiento crítico y a intentar entender qué significa esto de hacer ciencia.*

*Agradezco también enormemente a Fernando Martín haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo de Modelización y Ecotoxicidad de la Contaminación Atmosférica del CIEMAT, dentro del cual me he sentido como en casa desde el primer día. A los miembros del grupo: Blanca e Inma, por estar siempre disponibles para ayudar, Alberto y Begoña, por los buenos momentos compartidos en las interminables colas del comedor, Francisco y José Luis, por compartir conmigo sus experiencias durante sus tesis (que después serían las mías) y, cómo no, a Marian, Juan Luis y Oier, por los buenos ratos pasados en los cafés mañaneros y de sobremesa. No quisiera olvidarme tampoco de Héctor Hernández, compañero de despacho durante bastante tiempo y del que también aprendí lo que era hacer una tesis.*

*Durante mi tiempo en las américas, no puedo dejar de agradecer a todo el equipo del Air Resources Laboratory de la NOAA en Washington D.C, por la cálida acogida que me brindaron. Mención especial para Fantine Ngan y Rick Saylor, por su total disponibilidad y ayuda en todo momento, y para Daewon Byun, al que tuve el honor de conocer durante el tiempo que pasé allí y que me trató como uno más.*

*A Esther Borrás, Milagros Ródenas y al resto del equipo del Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) por la ayuda durante la realización de los experimentos de esta tesis, así como a Miguel Sánchez, M<sup>a</sup> Ángeles Clavero y Manuel Fernández de la División de Química del CIEMAT por su ayuda en la caracterización de los filtros.*

*No me olvido tampoco de Pepe Botija, Manolo Espigares y, en especial, de Javier García Frutos, que me dieron la oportunidad de disfrutar de la beca FPI con la cual he realizado esta tesis. Gracias por hacerlo posible. También agradezco a todos aquellos a los que conocí durante mis primeros meses en el CIEMAT, a Adela, Sergio, Marisa, Adrián, Olga, Aída y Miguel por su gran ayuda, en todos los sentidos, durante ese primer periodo algo turbulento.*

*Agradezco también a Paco Rodríguez Somolinos del Departamento de Ingeniería Química de la UCM, por hacerme más fácil la conexión con la universidad y ofrecerme su consejo cuando fue necesario.*

*A mis amigos, bueno, qué decir, cuando ya son tantos años juntos no hay mucho que añadir. No pongo lista porque ya sabéis todos quienes sois. Gracias a todos por todo lo vivido antes y durante este trabajo, y por lo que sin duda vendrá después. No me entretengo más que me daría para hacer otra tesis...*

*A mis padres y a mi hermana, por su eterno cariño, comprensión y apoyo. Sin vosotros no sería lo que soy.*

*Y, por supuesto, a ti Eli, por ser mi compañera en este viaje y ser mi guía, por comprenderme, quererme y aguantarme en los malos momentos. Contigo al lado, todo es posible.*

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	v
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	ix
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Formación de aerosoles orgánicos secundarios de origen biogénico en la atmósfera	3
1.2.1 <i>Compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico</i>	3
1.2.2 <i>Química de formación de los AOS</i>	4
1.2.2.1 <i>Oxidación de los COVs en fase gas</i>	4
1.2.2.2 <i>Reacciones en fase partícula</i>	8
1.2.2.3 <i>Química multigeneracional</i>	9
1.3 Experimentos en cámaras de simulación atmosférica	9
1.4 Modelización de los AOS	12
1.5 Objetivos y estructura de la tesis	13
<b>2. MODELIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS AOS</b>	<b>17</b>
2.1 Formación de los AOS en los modelos 3-D fotoquímicos	19
2.2 Oxidación de especies precursoras de AOS	20
2.3 Producción de especies semivolátiles y formación de los AOS por condensación	21
2.3.1 <i>Condensación de especies semivolátiles. Teoría de Pankow</i>	22
2.3.2 <i>Parametrizaciones para la formación de compuestos semivolátiles</i>	26
2.3.2.1 <i>Modelo de dos productos de Odum</i>	26
2.3.2.2 <i>Modelo de volatilidades fijas VBS (Volatility Basis Set)</i>	28
2.3.2.3 <i>Modelo de condensación multifásica y datos moleculares</i>	29
2.4 Conclusiones	30
<b>3. MODELIZACIÓN DE LOS AOS DE ORIGEN BIOGÉNICO EN CMAQv4.7</b>	<b>31</b>
3.1 El módulo de formación de aerosol AERO5	33
3.2 Oxidación de especies precursoras de AOS	34
3.2.1 <i>Especies precursoras de AOS de origen biogénico</i>	34
3.2.2 <i>Vías de oxidación</i>	35
3.3 Condensación de compuestos semivolátiles	37

3.3.1 Formación de AOS semivolátil (método SORGAM)	38
3.3.2 Parámetros de partición ( $\Delta H_{VAP}$ , $\alpha_i$ y $C_i^*(T)$ )	41
3.3.2.1 Parámetros del grupo de los monoterpenos	41
3.3.2.2 Parámetros del grupo de los sesquiterpenos	44
3.3.2.3 Parámetros del isopreno	45
3.3.3 Pesos moleculares de las especies semivolátiles	45
3.4 Formación de AOS no volátil	46
3.4.1 Oligomerización de los AOS semivolátiles	46
3.4.2 AOS no volátil derivado del isopreno en condiciones ácidas	47
3.5 Conclusiones	51
<b>4. EXPERIMENTOS DE FOTO-OXIDACIÓN EN LA CÁMARA EUPHORE. EXPERIMENTOS MAOS</b>	<b>53</b>
<hr/>	
4.1 Cámaras de simulación atmosférica EUPHORE	55
4.2 Instrumentación de la cámara	56
4.2.1 Medición de las variables físicas	57
4.2.2 Medición de compuestos gaseosos	58
4.2.3 Medición de aerosoles	59
4.3 Diseño de los experimentos MAOS	61
4.4 Tratamiento de los datos experimentales	65
4.4.1 Compuestos en fase gas	65
4.4.1.1 Corrección de las pérdidas por dilución	65
4.4.1.2 Perfiles experimentales de los contaminantes	67
4.4.2 Aerosol secundario	69
4.4.2.1 Densidad de aerosol	69
4.4.2.2 Corrección de las pérdidas totales	72
4.4.2.3 Caracterización química del aerosol	76
4.4.2.4 Rendimientos de formación de AOS (Y)	77
4.5 Conclusiones	82
<b>5. SIMULACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS MAOS CON CMAQv4.7</b>	<b>85</b>
<hr/>	
5.1 Adaptación de CMAQ a la cámara EUPHORE	87
5.1.1 Definición del dominio y meteorología	88
5.1.2 Condiciones iniciales, de contorno y de fotólisis	90
5.1.3 Caracterización de las reacciones de pared	92
5.1.4 Agrupación de los precursores de AOS	93

5.2 Resultados de las simulaciones	95
5.2.1 Simulaciones de la química en fase gas con SAPRC99 y CB05	95
5.2.1.1 Reactivos (HONO, SO <sub>2</sub> y COVs)	97
5.2.1.2 Óxidos de nitrógeno (NO y NO <sub>2</sub> ), O <sub>3</sub> y HNO <sub>3</sub>	98
5.2.1.3 Productos orgánicos de oxidación	99
5.2.2 Simulaciones de la formación de los AOS con AERO5	100
5.2.2.1 Simulaciones iniciales	100
5.2.2.2 Efecto del proceso de oligomerización en AERO5	104
5.3 Conclusiones	110
<b>6. PARAMETRIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS AOS A PARTIR DEL ISOPRENO EN AERO5</b>	<b>113</b>
6.1 El isopreno como precursor de AOS en AERO5	115
6.2 Condiciones de alto y bajo NO <sub>x</sub> para la formación de los AOS a partir del isopreno	117
6.3 Efecto de la acidez del medio en la formación de los AOS del isopreno	125
6.4 Conclusiones	131
<b>7. PARAMETRIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS AOS A PARTIR DEL <math>\alpha</math>-PINENO Y LIMONENO EN AERO5</b>	<b>133</b>
7.1 Influencia de los parámetros de AERO5 en la sobreestimación	135
7.2 Comparación de las condiciones oxidativas de los experimentos Hoffmann/Griffin y MAOS	136
7.2.1 Cambios en la oxidación inicial de los COVs	138
7.2.2 Cambios en la química de los radicales RO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	140
7.3 Desarrollo de nuevas parametrizaciones para los experimentos Hoffmann/Griffin y MAOS	143
7.3.1 Identificación de productos de oxidación en la fase partícula	144
7.3.2 Rendimientos de formación de AOS de la mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno en los experimentos MAOS	150
7.3.3 Cálculo de las nuevas parametrizaciones H/G y M/E	153
7.4 Evaluación de las nuevas parametrizaciones	157
7.4.1 Experimentos de la cámara EUPHORE	158
7.4.2 Experimentos de estudios independientes	163
7.4.2.1 Experimentos de foto-oxidación de mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno	163
7.4.2.2 Experimentos de foto-oxidación individuales	167
7.5 Aplicabilidad de los parámetros M/E a la modelización de la formación de los AOS en la atmósfera	173
7.6 Conclusiones	176

<b>8. SUMARIO Y CONCLUSIONES</b>	<b>177</b>
8.1 Sumario y conclusiones del trabajo	179
8.2 Consideraciones finales	182
<b>9. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>185</b>
<b>10. ANEXOS</b>	<b>203</b>
<b>TRABAJOS RELACIONADOS</b>	<b>251</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Emisiones anuales a escala global de los principales COVs precursores de AOS (Pye et al., 2010) ....	4
<b>Tabla 1.2.</b> Constantes cinéticas de oxidación con $\bullet\text{OH}$ , $\text{O}_3$ y $\bullet\text{NO}_3$ a 298 K del isopreno, $\alpha$ -pineno y limoneno. Entre paréntesis se muestra el tiempo de vida medio de las especies en condiciones atmosféricas ( $2.0 \times 10^6$ molecs $\text{cm}^{-3}$ de $\bullet\text{OH}$ , y $7.0 \times 10^{11}$ molecs $\text{cm}^{-3}$ de $\text{O}_3$ y $2.5 \times 10^8$ molecs $\text{cm}^{-3}$ de $\bullet\text{NO}_3$ ) (Atkinson and Arey, 2003) .....	6
<b>Tabla 1.3.</b> Rangos de rendimiento de formación de AOS (Y) publicados por diferentes autores para el isopreno, $\alpha$ -pineno y limoneno en condiciones oxidativas de foto-oxidación (oxidante principal $\bullet\text{OH}$ ) y ozonolisis (oxidante principal $\text{O}_3$ ) .....	12
<b>Tabla 2.1.</b> Especies precursoras de los AOS y vías de oxidación consideradas por los mecanismos químicos SAPRC99 y MELCHIOR 2 de los modelos 3-D fotoquímicos CMAQ y CHIMERE. Entre paréntesis se muestran los compuestos agrupados en cada especie generica.....	21
<b>Tabla 3.1.</b> Reacciones de formación de compuestos semivolátiles (SVOL <sub>i</sub> ) a partir de las especies precursoras de AOS biogénico del módulo AERO5 en los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99.....	36
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros de partición $\alpha_i$ y $K_{\text{OM},i}(T)$ (inversa de $C^*_i(T)$ ) de las especies individuales $\alpha$ -pineno, $\beta$ -pineno, $\Delta^3$ -careno, sabineno y limoneno obtenidos por en los experimentos Hoffmann/Griffin a una temperatura de 313 K, y factores máxicos de contribución a la emisión (f <sub>i</sub> ).....	42
<b>Tabla 3.3.</b> Parámetros de partición de las especies semivolátiles del grupo de los monoterpenos en las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0). Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol) .....	44
<b>Tabla 3.4.</b> Parámetros de condensación de las especies semivolátiles del grupo de los sesquiterpenos en las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0). Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol) .....	44
<b>Tabla 3.5.</b> Parámetros de condensación de las especies semivolátiles del isopreno en las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0). Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol) .....	45
<b>Tabla 3.6.</b> Resumen de las características de la formación de AOS de origen biogénico en el módulo AERO5. Para las especies de AOS de tipo semivolátil de los monoterpenos y los sesquiterpenos se muestran los parámetros específicos de las versiones de AERO5 4.7 (a) y 5.0 (b) .....	50
<b>Tabla 4.1.</b> Técnicas analíticas, instrumentos de medida utilizados y compuestos medidos.....	60
<b>Tabla 4.2.</b> Diseño teórico de los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE .....	62
<b>Tabla 4.3.</b> Condiciones reales en el momento de apertura de la cámara de los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE.....	63
<b>Tabla 4.4.</b> Constantes cinéticas de pérdida por dilución ( $k_{\text{DIL}}$ ) y coeficientes de correlación de los ajustes ( $R^2$ ) obtenidos a partir de los datos experimentales de FTIR para el SF <sub>6</sub> en cada experimento MAOS.....	66
<b>Tabla 4.5.</b> Densidades de aerosol secundario ( $\rho$ , g $\text{cm}^{-3}$ ) calculadas experimentalmente mediante ajuste lineal de las gráficas TEOM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) vs SMPS ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ). Entre paréntesis se muestra el valor estándar de densidad elegido para los experimentos con densidades anómalas .....	70

<b>Tabla 4.6.</b> Constantes cinéticas de pérdida total ( $k_{TOT}$ ) y coeficientes de correlación de los ajustes ( $R^2$ ) obtenidos a partir de los datos experimentales de TEOM y SMPS .....	73
<b>Tabla 4.7.</b> Contenido en nitratos ( $NO_3^-$ ), sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) y amonio ( $NH_4^+$ ) de los filtros (%) .....	76
<b>Tabla 4.8.</b> Rendimientos de formación de AOS (Y) de los experimentos MAOS y las concentraciones de COVs consumidas ( $\Delta ROG$ ) y de AOS producido (Mo) .....	79
<b>Tabla 5.1.</b> Denominación de las especies utilizadas en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE en los mecanismos RADM2, CB05 y SAPRC99.....	90
<b>Tabla 5.2.</b> Concentraciones iniciales de los experimentos MAOS en el formato RADM2 (ppm).....	91
<b>Tabla 5.3.</b> Mecanismo auxiliar añadido a los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv.47. Los rangos de las constantes cinéticas han sido adaptados de Becker (2006) .....	93
<b>Tabla 5.4.</b> Parámetros empleados en el cálculo del grupo precursor de los monoterpenos para la mezcla binaria $\alpha$ -pineno/limoneno en el módulo AERO5 (v4.7 y v5.0) de la versión EUPHORE de CMAQv4.7.....	94
<b>Tabla 5.5.</b> Parámetros del grupo precursor de los monoterpenos recalculado (mezcla binaria $\alpha$ -pineno/limoneno) para las dos versiones de AERO5 (v4.7 y v5.0) de la versión EUPHORE de CMAQv4.7. ....	94
<b>Tabla 5.6.</b> Constantes cinéticas de las reacciones de oxidación de isopreno y monoterpenos con radicales $\bullet OH$ en los mecanismos CB05 y SAPRC99 .....	97
<b>Tabla 5.7.</b> Bias medio normalizado (NMB, %) de cada uno de AERO5v4.7 y AERO5v5.0 para los experimentos simulados. ....	103
<b>Tabla 5.8.</b> Bias medio normalizado (NMB) de las simulaciones con AERO5v4.7 y AERO5v5.0 con y sin oligomerización, así como la reducción que supone en la sobreestimación la desactivación de la oligomerización. ....	109
<b>Tabla 6.1.</b> Parametrizaciones para los dos casos límite de formación de AOS a partir de la oxidación del isopreno.....	118
<b>Tabla 6.2.</b> Bias medio normalizado (NMB) de las simulaciones con AERO5v5.0 considerando los límites superior e inferior de formación de AOS derivado del isopreno, así como la reducción en la sobreestimación que supone la modificación de la parametrización estándar de AERO5v5.0 .....	123
<b>Tabla 6.3.</b> Bias medio normalizado (NMB) de las simulaciones de los experimentos 111109 y 070610 con AERO5v5.0 con el cálculo original y el cálculo modificado de $H^+$ , así como el aumento en la sobreestimación que supone en cada parametrización .....	130
<b>Tabla 7.1.</b> Comparación de las condiciones experimentales empleadas en los experimentos Hoffmann/Griffin de la cámara CALTECH y en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE .....	137
<b>Tabla 7.2.</b> Productos de oxidación identificados en la fase partícula en experimentos de foto-oxidación de $\alpha$ -pineno en presencia de $NO_x$ . ....	148
<b>Tabla 7.3.</b> Productos de oxidación identificados en la fase partícula en experimentos de foto-oxidación de limoneno en presencia de $NO_x$ . ....	149
<b>Tabla 7.4.</b> Experimentos MAOS seleccionados para el cálculo de la parametrización del modelo de Odum. Los experimentos no considerados se muestran sombreados.....	150

<b>Tabla 7.5.</b> Valores de $M_{O_{TRP}}$ e $Y_{TRP}$ calculados a partir de $M_o$ e $Y$ considerando $Y_{ISO} = 0.05$ (los rangos de error indican la variación esperada en el caso de que $Y_{ISO}$ variara dentro del rango 0 – 0.1). También se muestran las concentraciones de COVs reaccionados ( $\Delta ROG_{ISO}$ , $\Delta ROG_{\alpha-PIN}$ y $\Delta ROG_{LIMO}$ ) .....	152
<b>Tabla 7.6.</b> Rangos de $K_{OM,1}(T)$ y $K_{OM,2}(T)$ para las temperaturas de 298 K y 313 K. Éstos últimos fueron los empleados para el ajuste de los datos de Hoffmann et al. (1997) y Griffin et al. (1999) en la Gráfica A y en la Gráfica B de la Figura 7.5 .....	153
<b>Tabla 7.7.</b> Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de la mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno (50:50) en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G) y MAOS (M/E). Las constantes de partición $K_{OM,i}$ y las concentraciones de saturación $C^*_i$ ( $1/K_{OM,i}$ ) se encuentran a 298K.....	156
<b>Tabla 7.8.</b> Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno (50:50) y del isopreno empleadas en las simulaciones de los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE. Las concentraciones de saturación $C^*_i$ ( $1/K_{OM,i}$ ) están a la temperatura de referencia de 298 K.....	159
<b>Tabla 7.9.</b> Concentraciones iniciales y condiciones experimentales empleadas por Li et al. (2007).....	164
<b>Tabla 7.10.</b> Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de la mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno (66/33) empleadas en la simulación de los experimentos de Li et al. (2007).....	164
<b>Tabla 7.11.</b> Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de $\alpha$ -pineno y de limoneno bajo las condiciones experimentales de la cámara EUPHORE .....	168
<b>Tabla 7.12.</b> Características de los experimentos de foto-oxidación de $\alpha$ -pineno empleados para la simulación de los rendimientos de formación de AOS.....	171
<b>Tabla 7.13.</b> Características de los experimentos de foto-oxidación de limoneno empleados para la simulación de los rendimientos de formación de AOS.....	172
<b>Tabla E.I.</b> Parámetros de los grupos funcionales utilizados en el método de cálculo SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008).....	245
<b>Tabla E.II.</b> Distribución de grupos funcionales de los productos de oxidación de $\alpha$ -pineno. Las especies APINAOOH (2-peroxi-3-hidroxipinano) y APINANO3 (2-nitrato-3-hidroxipinano) han sido seleccionadas como representativas de los hidroperóxidos y los nitratos orgánicos del $\alpha$ -pineno.....	246
<b>Tabla E.III.</b> Distribución de grupos funcionales de los productos de oxidación de limoneno. Las especies LIMAOOH (1-metil-1-peroxi-2-hidroxi-4-isopropenilciclohexano) y LIMANO3 (1-metil-1-nitrato-2-hidroxi-4-isopropenilciclohexano) han sido seleccionados como representativos de los hidroperóxidos y los nitratos orgánicos del limoneno .....	247
<b>Tabla E.IV.</b> Presiones de vapor ( $p^0_{L,i}(T)$ ) y constantes de partición ( $K_{OM,i}(T)$ ) calculados con el método SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008) y la teoría de condensación de Pankow (1994), para cada uno de los compuestos mostrados en las Tablas 7.2 y 7.3 a la temperatura de referencia de 298 K.....	248



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Esquema de formación de los AOS en la atmósfera .....	5
<b>Figura 1.2.</b> Esquema simplificado de la oxidación atmosférica de los COVs (adaptado de Kroll and Seinfeld, 2008) .....	8
<b>Figura 1.3.</b> Curva de rendimiento Y vs Mo para la ozonólisis del $\beta$ -pineno obtenida por Hoffmann et al. (1997). El eje de abscisas representa la concentración másica de AOS recogida en cada experimento (Mo) y el eje de ordenadas el valor de Y obtenido según la expresión 1.1 (Yield) .....	11
<b>Figura 2.1.</b> Esquema de la modelización de la formación de los AOS en los modelos 3-D fotoquímicos .....	19
<b>Figura 2.2.</b> Formación y condensación de las especies semivolátiles (SVOL <sub>i</sub> ) .....	22
<b>Figura 2.3.</b> Efecto de la masa orgánica absorbente del medio (Mo) sobre la fracción condensada de semivolátil i (F <sub>i</sub> ) en función de la constante de condensación K <sub>OM,i</sub> (T).....	24
<b>Figura 2.4.</b> Evolución de K <sub>OM,i</sub> (T) y C* <sub>i</sub> (T) con la temperatura según la relación de Clausius-Clapeyron para un compuesto semivolátil i ( $\Delta H_{VAP,i} = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , T <sub>REF</sub> = 298 K y K <sub>OM,i</sub> (T <sub>REF</sub> ) = 0.1 m <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> ). La línea punteada indica la temperatura de referencia T <sub>REF</sub> .....	25
<b>Figura 2.5.</b> Ajuste de la curva de formación de los AOS a partir de la foto-oxidación del $\gamma$ -pineno siguiendo el modelo de dos productos de Odum ( $\alpha_1 = 0.038$ , $\alpha_2 = 0.326$ , K <sub>OM,1</sub> (313K) = 0.171 m <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> y K <sub>OM,2</sub> (313K) = 0.004 m <sup>3</sup> μg <sup>-1</sup> ). La Figura ha sido extraída de Odum et al. (1996).....	27
<b>Figura 2.6.</b> Esquema de la formación de los AOS según el modelo de dos productos de Odum.....	27
<b>Figura 2.7.</b> Esquema de la formación de los AOS según el modelo de volatilidades fijas (VBS).....	28
<b>Figura 2.8.</b> Esquema de la formación de los AOS según el modelo de condensación multifásica y datos moleculares .....	29
<b>Figura 3.1.</b> Modelización de la formación de los AOS en el módulo AERO5.....	33
<b>Figura 3.2.</b> Ejemplo de la formación de un compuesto semivolátil derivado de la oxidación del grupo de los monoterpenos (SVOL <sub>i,TRP</sub> ) y del equilibrio entre sus especies en fase gas (SVTRP <sub>i</sub> , con concentración C <sub>GAS,i</sub> (T)) y en fase aerosol (ATRP <sub>i</sub> , con concentración C <sub>AER,i</sub> (T)). .....	37
<b>Figura 3.3.</b> Esquema de los procesos que componen la formación de los AOS biogénicos en el módulo AERO5. Para cada uno de ellos se muestran los parámetros que los gobiernan y la sección donde han sido tratados. ....	49
<b>Figura 4.1.</b> (a) Vista aérea de la cámara de simulación atmosférica EUPHORE (extraída de www.euphore.es). (b-d) Proceso de apertura de la cubierta metálica que la protege (Vivanco and Santiago, 2010).....	55
<b>Figura 4.2.</b> (a) Distribución los equipos de medida en la base de la cámara EUPHORE (extraída de Borrás and Tortajada-Genaro, 2012), (b) laboratorios de seguimiento situados bajo las cámaras. ....	57
<b>Figura 4.3.</b> (a) Espejo de transmisión del haz IR del FTIR individual. (b) Espejo instalado en el interior de la cámara EUPHORE .....	59
<b>Figura 4.4.</b> Esquema del proceso de foto-oxidación y posterior formación de los AOS a partir de los COVs introducidos en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE .....	64

<b>Figura 4.5.</b> Cálculo de la constante de dilución $k_{DIL}$ (gráfica interior) y efecto de la corrección en la concentración de $\alpha$ -pineno, peroxiacetilnitrato (PAN) y ozono para el experimento 141009 (gráfica exterior)...	67
<b>Figura 4.6.</b> Evolución del isopreno introducido en los experimentos 250608 (izquierda) y 291009 (derecha) según las técnicas de medición empleadas. Las barras de error representan el error asociado a cada técnica de medida. ....	68
<b>Figura 4.7.</b> Cálculo de la densidad de aerosol secundario mediante ajuste lineal de la gráfica TEOM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) vs SMPS ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ) para el experimento 141009. Los datos de TEOM y SMPS utilizados para el cálculo son los comprendidos desde la apertura de la cámara (tiempo cero) a la línea punteada (comienzo de la caída de concentración de aerosol) .....	71
<b>Figura 4.8.</b> Cálculo de la constante de pérdida total de aerosol $k_{TOT}$ a partir de los datos de TEOM (rojo) y SMPS (azul), siendo el tiempo cero el momento de cierre de la cámara (gráfica interior) y efecto de la corrección en la concentración de aerosol medido por TEOM y SMPS ( $\rho$ ) para el experimento 141009 (inferior).....	74
<b>Figura 4.9.</b> Comparación de los perfiles temporales de AOS calculados a partir de los datos de SMPS utilizando la densidad de aerosol propia de cada experimento MAOS (Tabla 4.5). ....	78
<b>Figura 4.10.</b> Rendimientos de formación de AOS ( $Y$ ) del conjunto de experimentos MAOS .....	80
<b>Figura 5.1.</b> Adaptación del procesador CCTM del modelo CMAQv4.7 a las características de la cámara EUPHORE. Los procesos desactivados se muestran sombreados. Los preprocesadores de datos de entrada se muestran en amarillo. ....	88
<b>Figura 5.2.</b> Perfiles de temperatura (TA) y humedad específica (QV) implementados en la versión EUPHORE de CMAQv4.7 para la simulación del experimento 271009.....	89
<b>Figura 5.3.</b> Comparación de las medidas experimentales de AOS (SMPS ( $\rho$ , línea negra) con los resultados de las simulaciones de los módulos de formación de aerosol AERO5v4.7 (línea azul) y AERO5v5.0 (línea verde) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.....	101
<b>Figura 5.4.</b> Simulación del experimento 261009 con AERO5v4.7 y AERO5v5.0 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7. El AOS total (línea negra) representa la suma de todas las especies individuales (ATRP1J + ATRP2J + AISO1J + AISO2J + AOLGBJ).....	105
<b>Figura 5.5.</b> Comparación de las medidas experimentales de AOS (SMPS ( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de las dos versiones del módulo AERO5 sin oligomerización (v4.7 línea azul y v5.0 línea verde) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.....	107
<b>Figura 6.1.</b> Esquema de la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno en el módulo AERO5 (oligomerización desactivada). ....	116
<b>Figura 6.2.</b> Curvas de rendimiento de formación de AOS a partir del isopreno en condiciones de bajo NOx (Límite Superior, línea verde) y alto NOx (Límite Inferior, línea roja). A la izquierda se muestran las curvas a los niveles de material orgánico absorbente en las que fueron calculadas experimentalmente (Mo hasta $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y a la derecha la extrapolación a los niveles de los experimentos MAOS (Mo hasta $300 \mu\text{g m}^{-3}$ ) .....	119
<b>Figura 6.3.</b> Comparación de las medidas experimentales de los AOS (línea negra) con los resultados de las simulaciones con AERO5v5.0 considerando los límites superior (línea verde) e inferior (línea roja) de formación de AOS derivado del isopreno en la versión EUPHORE de CMAQv4.7. ....	121
<b>Figura 6.4.</b> Esquema con la comparación de los regímenes de los casos límite considerados por Henze and Seinfeld (2006) (Límite Superior de alta formación de AOS), por Carlton et al. (2009) (Límite Inferior de baja formación de AOS) y el escenario real intermedio de los experimentos MAOS. ....	125

<b>Figura 6.5.</b> Evolución de las partículas de sulfato ASO4I (tipo Aitken, línea verde) y ASO4J (tipo Acumulación, línea azul), así como de la especie de AOS no volátil AISO3J (línea roja) simuladas con la versión EUPHORE de CMAQv4.7 para los experimentos 111109 y 070610.....	126
<b>Figura 6.6.</b> Evolución temporal de las tres especies individuales de AOS proveniente del isopreno (AISOIJ, AISO2J y AISO3J) utilizando la modificación mostrada en la ecuación 6.2 para el cálculo de H <sup>+</sup> en el módulo AERO5v5.0. ....	128
<b>Figura 6.7.</b> Comparación de las medidas experimentales de SMPS para los AOS (línea negra) con las simulaciones de AERO5v5.0 para los experimentos 111109 y 070610, utilizando las parametrizaciones de Límite Superior (LS) y Límite Inferior (LI) de nivel de NOx con el cómputo de H <sup>+</sup> original del módulo (H+ _ori) y modificado según la ecuación 6.2 (H+ _mod). ....	129
<b>Figura 7.1.</b> Simulación de la oxidación de los COVs precursores (TRP) en un experimento MAOS (271009) y un experimento Hoffmann/Griffin (08/19 de Hoffmann et al., 1997) utilizando el mecanismo químico SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.....	140
<b>Figura 7.2.</b> Simulación del consumo de radicales RO <sub>2</sub> • por su reacción con NO (RO <sub>2</sub> + NO) en un experimento Hoffmann/Griffin (08/19 de Hoffmann et al., 1997) utilizando el mecanismo químico SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7. ....	142
<b>Figura 7.3.</b> Esquema comparativo de los sistemas de oxidación de los COVs en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE (izquierda) y en los experimentos Hoffmann/Griffin en CALTECH (derecha).....	143
<b>Figura 7.4.</b> Distribución de los productos de oxidación constituyentes de los AOS de α-pineno y limoneno en las dos especies semivolátiles genéricas SVOL <sub>1,TRP</sub> (SVTRP1/ATRP1J) y SVOL <sub>2,TRP</sub> (SVTRP2/ATRP2J) en función de su constante de partición a 298K (K <sub>OM,i</sub> (298K)).....	147
<b>Figura 7.5.</b> Diagrama del cálculo de las parametrizaciones basadas en el modelo de Odum para las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G) y de los experimentos MAOS (M/E).....	155
<b>Figura 7.6.</b> Comparación de la formación de las especies semivolátiles genéricas SVOL <sub>1,TRP</sub> y SVOL <sub>2,TRP</sub> en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G, azul) y de los experimentos MAOS (M/E, rojo). ....	156
<b>Figura 7.7.</b> Comparación de las medidas experimentales de los AOS (SMPS(ρ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de v5.0_LS (línea verde), v5.0_LI (línea roja), M/E_LS (línea azul) y M/E_LI (línea cian) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.....	161
<b>Figura 7.8.</b> Bias medio normalizado (NMB, %) de las cuatro simulaciones realizadas con la versión EUPHORE de CMAQv4.7 para los experimentos MAOS (v5.0_LS, v5.0_LI, M/E_LS y M/E_LI). ....	163
<b>Figura 7.9.</b> Comparación de las medidas experimentales realizadas por Li et al. (2007) (SMPS con ρ = 1.2 g cm <sup>-3</sup> , negro) con los resultados de las simulaciones empleando los parámetros de la Tabla 7.10 en la versión EUPHORE del modelo CMAQv4.7.....	165
<b>Figura 7.10.</b> Rendimientos experimentales frente a rendimientos simulados con los parámetros del módulo AERO5v5.0 (gráfica superior) y M/E (gráfica inferior) de distintos estudios de foto-oxidación de α-pineno.....	169
<b>Figura 7.11.</b> Rendimientos experimentales frente a rendimientos simulados con los parámetros del módulo AERO5v5.0 (gráfica superior) y M/E (gráfica inferior) de distintos estudios de foto-oxidación de limoneno.....	170
<b>Figura 7.12.</b> Proceso actual de formación de los AOS a partir de la oxidación del grupo de los monoterpenos (TRP) en CMAQv4.7 y proceso propuesto para la utilización de la parametrización M/E.....	175



# 1. INTRODUCCIÓN

---



## 1.1 Descripción del problema

Sin lugar a dudas, la contaminación atmosférica es uno de los grandes problemas medioambientales de nuestros días, no sólo por sus múltiples efectos, sino por su carácter global y de largo alcance. La modelización de la contaminación atmosférica, mediante el uso de modelos numéricos más o menos complejos capaces de simular los diferentes procesos físico-químicos que ocurren en la atmósfera, es una herramienta básica para obtener estimaciones sobre los niveles de contaminantes en un territorio, en especial en aquellas zonas en las que no se dispone de estaciones de medida.

Dentro de los procesos que ocurren a nivel troposférico en contacto directo con la vida del planeta, se incluye la emisión de material particulado (PM, *Particulate Matter*) a partir de diversas fuentes, así como su generación en la atmósfera, dando lugar a los denominados aerosoles atmosféricos. Si bien estrictamente se denomina aerosol a la mezcla heterogénea formada por partículas (sólidas o líquidas) y el gas en el que se encuentran suspendidas, de forma práctica el término se emplea para referirse a las partículas en sí. Además de los efectos que producen estos aerosoles sobre el balance atmosférico de radiación (IPCC, 2001), en los últimos tiempos ha surgido una conciencia general con respecto a los efectos que producen en la salud humana, que abarcan desde irritabilidad visual a problemas respiratorios de distinta gravedad. Por esta razón, en Europa se han elaborado directivas que regulan los niveles ambientales de PM10 (partículas con diámetro máximo de 10  $\mu\text{m}$ ) y de PM2.5 (diámetro máximo de 2.5  $\mu\text{m}$ ). Las partículas englobadas dentro del grupo PM2.5, denominado material particulado fino, son las más peligrosas, ya que por su menor tamaño tienden a depositarse en los pulmones y conllevan problemas respiratorios graves. Por este motivo, la Directiva 2008/50/EC de Calidad del Aire de la Unión Europea incluye valores límite de concentración anual de PM2.5 para los países miembros, que se fijan en 25  $\mu\text{g m}^{-3}$  para el año 2015 (EU, 2008).

En la baja troposfera, la fracción orgánica representa del 20 al 90% del PM2.5 (Kanakidou *et al.*, 2005). Dentro de esta fracción orgánica se encuentran los aerosoles orgánicos secundarios (AOS), formados por la oxidación atmosférica de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por medio de ozono ( $\text{O}_3$ ) y radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{NO}_3$ . Si bien los AOS de origen antropogénico predominan en las zonas urbanas, debido a las altas

emisiones de COVs precursores alcalinos y aromáticos (benceno, tolueno, xilenos o trimetilbencenos), a nivel global los AOS de origen biogénico son los que presentan mayores concentraciones atmosféricas, debido a que las emisiones de COVs de origen vegetal (isopreno y terpenos fundamentalmente) representan más de dos tercios del balance total de COVs emitidos (*Guenther et al., 2006*).

Aunque es posible cuantificar la concentración de los aerosoles orgánicos totales presentes en la atmósfera, hasta el momento la mayor dificultad ha radicado en la diferenciación entre las fracciones orgánicas de tipo primario y secundario, por lo que la cuantificación de los niveles ambientales de los AOS es muy compleja (*Yu et al., 2007*). En este sentido, la modelización puede ayudar a proporcionar estimaciones de los niveles atmosféricos de los AOS, mediante la simulación de sus procesos de formación y de su evolución en la atmósfera. Durante la última década, se han realizado grandes avances en la identificación de especies precursoras de los AOS, aunque existe todavía un gran desconocimiento en cuanto a las vías de formación, composición y propiedades de los AOS. Esto afecta a las diferentes parametrizaciones utilizadas en los modelos para simular su formación y evolución, las cuales representan una gran simplificación de los procesos reales que tienen lugar en la atmósfera en parte por la falta de conocimiento comentada anteriormente, y en parte por la necesidad de dotar al modelo de una eficiencia computacional que permita su uso en aplicaciones reales. Como consecuencia, a día de hoy la simulación de la formación de los AOS por parte de los modelos muestra una subestimación persistente de los datos medidos experimentalmente en las estaciones de medida (*Heald et al., 2005; Liao et al., 2007*).

El estudio de la formación de los AOS a partir de experimentos realizados en cámaras de simulación atmosférica resulta de gran importancia, ya que representan un sistema idóneo para profundizar en el conocimiento de las vías de oxidación de los diferentes COVs y de la consiguiente formación de aerosol, al tratarse de sistemas cerrados donde es posible la medida en tiempo real de la evolución de los compuestos gaseosos y de las partículas formadas. Como consecuencia, los experimentos en cámara representan una herramienta vital para la mejora de la modelización de los AOS, ya que permiten evaluar el grado de representatividad de las parametrizaciones implementadas en los modelos para simular la formación de estos aerosoles.

En conclusión, la formación de los AOS en la atmósfera representa hoy en día una fuente de incertidumbre importante en la evaluación de la calidad del aire. Para una buena predicción, es fundamental enlazar la información obtenida mediante experimentación en cámaras de simulación con las parametrizaciones utilizadas para simular la formación de estos aerosoles en los modelos de calidad del aire, de modo que se alcance el mayor grado de representatividad posible.

## 1.2 Formación de aerosoles orgánicos secundarios de origen biogénico en la atmósfera

### 1.2.1 Compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico

Globalmente, la vegetación es la causante de la emisión de, aproximadamente, unos dos tercios de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en la atmósfera (Guenther *et al.*, 2006). Dentro de los COVs de origen biogénico, el isopreno (*2-metil-1,3-butadieno*,  $C_5H_8$ ) es el más importante, con emisiones anuales estimadas de 400 – 600 Tg C (Guenther *et al.*, 2006; Liao *et al.*, 2007; Pye *et al.*, 2010). Los terpenos representan otra fuente importante de emisiones naturales y, dentro de ellos, domina el grupo de los monoterpenos ( $C_{10}H_{16}$ ), en el que se encuentran el  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno o limoneno entre otros. Una estimación de la magnitud de las emisiones de los principales COVs, tanto antropogénicos (compuestos aromáticos), como biogénicos, se muestra en la Tabla 1.1 (Pye *et al.*, 2010).

**Tabla 1.1.** Emisiones anuales a escala global de los principales COVs precursores de AOS (Pye et al., 2010)

	Emisiones anuales globales (Tg C)
Benceno	5
Tolueno	7
Xilenos	5
Isopreno	418
<b>Total Monoterpenos</b>	<b>102</b>
$\alpha$ -pineno	34
$\beta$ -pineno	16
Limoneno	9
Sabineno	8
<b>Sesquiterpenos</b>	<b>12</b>

Por la magnitud de sus emisiones, es claro que los COVs biogénicos juegan un papel fundamental en la química atmosférica. Se trata de compuestos muy reactivos, capaces de oxidarse rápidamente en presencia de radicales  $\bullet\text{OH}$ , radicales  $\bullet\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$  y que, por tanto, tienen una vida media del orden de minutos y horas (Atkinson and Arey, 2003). Históricamente, se ha considerado a los monoterpenos y a los sesquiterpenos como los principales COVs precursores de los AOS de origen biogénico, con un alto potencial de formación en presencia de radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$  (Griffin et al., 1999a; Griffin et al., 1999b; Hoffmann et al., 1997). Sin embargo, en los últimos años cada vez más estudios han demostrado la capacidad del isopreno para formar AOS por medio de su reacción con radicales  $\bullet\text{OH}$  y, si bien su potencial de formación es sensiblemente menor que el de los terpenos, dada la magnitud de sus emisiones resulta esencial su consideración como COV precursor de los AOS (Claeys et al., 2004; Kroll et al., 2005; 2006). Como consecuencia, el AOS de origen biogénico, formado a partir del isopreno y de los terpenos (monoterpenos y sesquiterpenos), representa la mayor parte del AOS total producido en la atmósfera (Tsigaridis and Kanakidou, 2007).

## 1.2.2 Química de formación de los AOS

### 1.2.2.1 Oxidación de los COVs en fase gas

La formación de los AOS comienza con la oxidación de los COVs precursores en la atmósfera por medio de radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{NO}_3$  o por medio de  $\text{O}_3$ . Estas reacciones

de oxidación, que ocurren en diferentes etapas, pueden producir compuestos semivolátiles con una volatilidad lo suficientemente baja como para formar aerosoles, bien por condensación sobre materia orgánica ya existente o bien mediante formación de nuevas partículas por nucleación. La Figura 1.1 muestra un esquema de la formación de los AOS en la atmósfera.

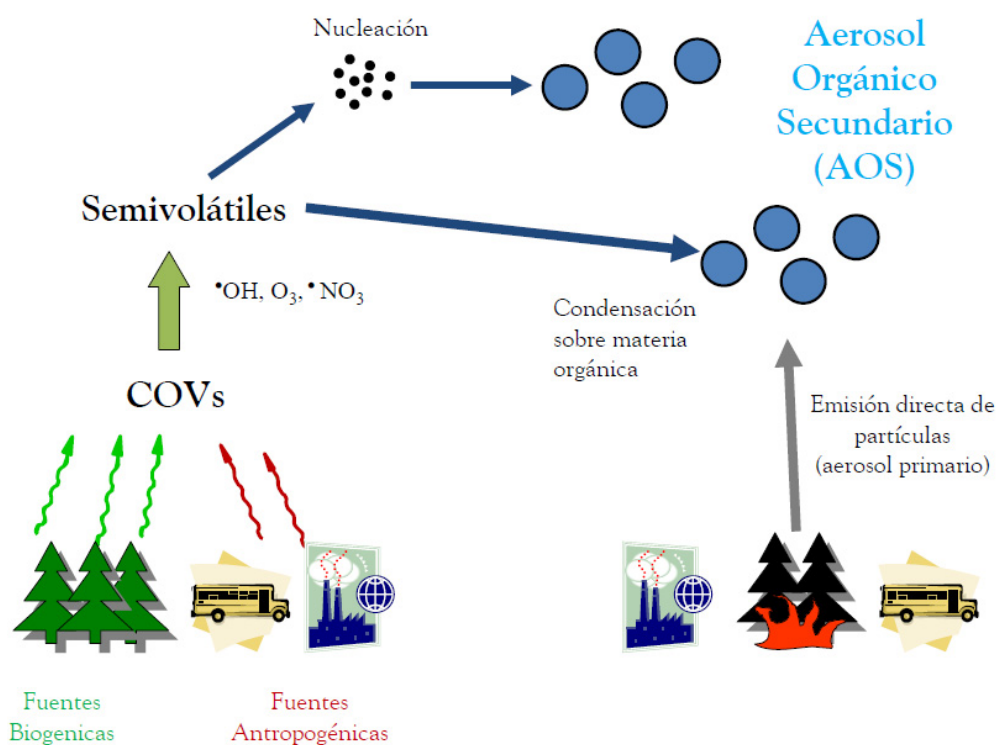
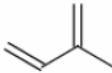
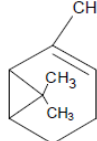
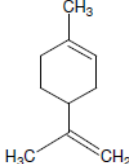


Figura 1.1. Esquema de formación de los AOS en la atmósfera

En presencia de luz solar, la oxidación de los COVs ocurre por su reacción con  $\text{O}_3$  y, sobre todo, con los radicales  $\cdot\text{OH}$ . A nivel global, los radicales  $\cdot\text{OH}$  representan el principal oxidante atmosférico de los COVs tanto en atmósferas urbanas como rurales. Una de las principales fuentes de estos radicales es la fotólisis del ácido nitroso (HONO), responsable de hasta el 80 % de los radicales generados en las primeras horas de la mañana y del 20 – 60 % de la producción diaria de  $\cdot\text{OH}$  (Acker *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2012). La Tabla 1.2 muestra la reactividad de los COVs biogénicos isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno. Las constantes cinéticas de oxidación de estos COVs con radicales  $\cdot\text{OH}$  ( $k_{\text{OH}}$ ) son significativamente mayores que las de oxidación con  $\cdot\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$  ( $k_{\text{NO}_3}$  y  $k_{\text{O}_3}$ ).

**Tabla 1.2.** Constantes cinéticas de oxidación con  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$  y  $\bullet\text{NO}_3$  a 298 K del isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno. Entre paréntesis se muestra el tiempo de vida medio de las especies en condiciones atmosféricas ( $2.0 \times 10^6$  molecs  $\text{cm}^{-3}$  de  $\bullet\text{OH}$ , y  $7.0 \times 10^{11}$  molecs  $\text{cm}^{-3}$  de  $\text{O}_3$  y  $2.5 \times 10^8$  molecs  $\text{cm}^{-3}$  de  $\bullet\text{NO}_3$ ) (Atkinson and Arey, 2003)

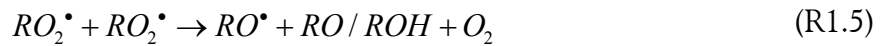
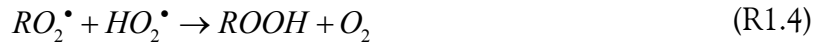
	$k_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecs}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{O}_3}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecs}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{NO}_3}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecs}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
<b>Isopreno</b> 	$1.0 \times 10^{-10}$ (1.4 h)	$1.3 \times 10^{-17}$ (1.3 días)	$7.0 \times 10^{-13}$ (1.6 h)
<b><math>\alpha</math>-pineno</b> 	$5.3 \times 10^{-11}$ (2.6 h)	$9.0 \times 10^{-17}$ (4.6 h)	$6.2 \times 10^{-12}$ (11 min)
<b>Limoneno</b> 	$1.6 \times 10^{-10}$ (49 min)	$2.1 \times 10^{-16}$ (2 h)	$1.2 \times 10^{-11}$ (5 min)

Considerando las concentraciones atmosféricas estimadas por *Atkinson and Arey* (2003) de radicales  $\bullet\text{OH}$  ( $2.0 \times 10^6$  molecs  $\text{cm}^{-3}$ , media de 12h durante las horas de luz solar),  $\text{O}_3$  ( $7.0 \times 10^{11}$  molecs  $\text{cm}^{-3}$ , media de 24h) y  $\bullet\text{NO}_3$  ( $2.5 \times 10^8$  molecs  $\text{cm}^{-3}$ , media de 12h nocturnas), la oxidación por radicales  $\bullet\text{OH}$  es la principal causa de consumo de los COVs durante el día, si bien en el caso de los monoterpenos la oxidación con  $\text{O}_3$  puede llegar a tener una importancia similar.

De forma general, la Figura 1.2 representa el esquema simplificado de la oxidación de los COVs en la atmósfera. En el caso de los COVs biogénicos, el ataque del agente oxidante ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$  o  $\bullet\text{NO}_3$ ) se produce por unión a un doble enlace C-C, lo que genera un radical alquilo ( $\text{R}\bullet$ ) que, instantáneamente, reacciona con el oxígeno atmosférico para formar un radical alquilperóxido ( $\text{RO}_2\bullet$ ). Este radical es clave en el proceso de oxidación, ya que sufre una serie de reacciones competitivas dependientes del nivel de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) en el medio. En condiciones de altas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , los radicales  $\text{RO}_2\bullet$  reaccionan fundamentalmente con  $\text{NO}$ , mediante las reacciones (R1.1) y (R1.2), y con  $\text{NO}_2$ , mediante la reacción (R1.3).



La reacción (R1.1) conduce a la formación de un radical alcoxi ( $RO^\bullet$ ), mientras que (R1.2) da como producto un nitrato orgánico ( $RONO_2$ ). La reacción (R1.3), por su parte, es una reacción reversible que produce un peroxinitrato ( $ROONO_2$ ) y, finalmente, a la formación de peroxiacilnitratos (PAN). En condiciones de bajas concentraciones de  $NO_x$ , en cambio, las reacciones (R1.4) y (R1.5) ganan importancia en la química de los radicales  $RO_2^\bullet$ .

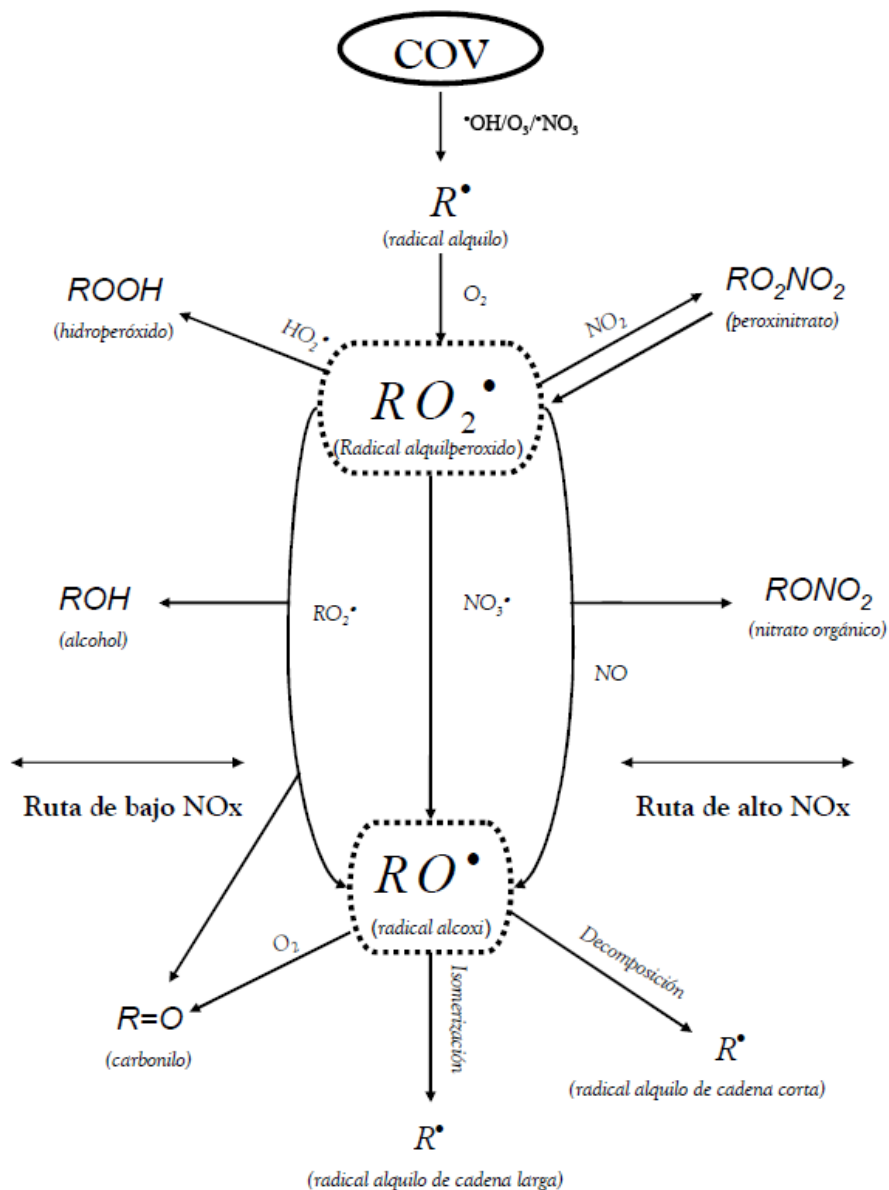


La reacción (R1.4) representa la oxidación de  $RO_2^\bullet$  con radicales hidropéroxido ( $HO_2^\bullet$ ) y conduce a la formación de un hidropéroxido ( $ROOH$ ). En la reacción (R1.5) los radicales  $RO_2^\bullet$  reaccionan entre sí, dando lugar a radicales alcoxi ( $RO^\bullet$ ), alcoholes ( $ROH$ ) y carbonilos ( $RO$ ).

Por tanto, el nivel de  $NO_x$  en el medio es un factor vital en la formación de los AOS a partir de la oxidación de los COVs, ya que está directamente relacionado con el consumo de los radicales  $RO_2^\bullet$  en las reacciones competitivas mencionadas. Para el caso de COVs biogénicos como el isopreno o los monoterpenos, las reacciones que se producen a niveles bajos de  $NO_x$  (reacciones R1.4 y R1.5), conducen a una mayor formación de AOS, debido a la menor volatilidad de los productos de estas reacciones con respecto a las que ocurren a altos niveles de  $NO_x$  (Bonn *et al.*, 2004; Hatakeyama *et al.*, 1991; Kroll *et al.*, 2006; Ng *et al.*, 2007; Presto *et al.*, 2005b).

Finalmente, los radicales  $RO^\bullet$  pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico para producir carbonilos ( $R=O$ ), experimentar reacciones de descomposición, que dan lugar a radicales alquilo fragmentados de cadena corta ( $R^\bullet$ ) o bien reacciones de isomerización, que generan radicales alquilo ( $R^\bullet$ ) de mayor peso molecular que los fragmentados que, al reiniciar el ciclo de oxidación con el oxígeno, producen

compuestos de menor volatilidad favoreciendo la formación de semivolátiles capaces de condensar y pasar a la fase partícula.



**Figura 1.2.** Esquema simplificado de la oxidación atmosférica de los COVs (adaptado de Kroll and Seinfeld, 2008)

### 1.2.2.2 Reacciones en fase partícula

Una vez en la fase partícula, los compuestos semivolátiles experimentan reacciones que disminuyen su volatilidad. En los últimos años, se ha avanzado mucho en el conocimiento de este tipo de reacciones y, de todas ellas, se ha prestado especial atención a las reacciones de oligomerización, que consisten en la formación de

compuestos de mayor peso molecular que, por tanto, tienen una menor volatilidad (Barsanti and Pankow, 2004; Kalberer et al., 2004). Estas reacciones son muy diversas y su contribución a la formación de AOS es muy importante, ya que la presión de vapor de un compuesto orgánico disminuye dos órdenes de magnitud por cada dos átomos de carbono añadidos (Pankow and Asher, 2007). Dentro de las reacciones de oligomerización, destacan aquellas catalizadas por los protones  $H^+$  presentes en un medio ácido, de especial importancia en la formación de AOS a partir de la oxidación del isopreno (Czochke et al., 2003; Surratt et al., 2007).

### 1.2.2.3 Química multigeneracional

Todos los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera, ya sea en fase gas o partícula, están sujetos a procesos de oxidación a lo largo del tiempo (Kroll and Seinfeld, 2008). Esta evolución oxidativa conlleva cambios en la volatilidad de los compuestos, de modo que el aerosol formado a partir de un determinado COV inicial va sufriendo con el paso del tiempo cambios en su concentración, composición y propiedades. Estos cambios se producen a lo largo de todas las generaciones de oxidación, y sólo terminarán cuando todo el carbono orgánico se haya degradado completamente a CO y CO<sub>2</sub>. Como consecuencia de esto, en cualquiera de estas generaciones es posible la formación de AOS, siempre que se den las condiciones necesarias para la formación de material particulado.

## 1.3 Experimentos en cámaras de simulación atmosférica

Los experimentos llevados a cabo en cámaras de simulación atmosférica representan la base del conocimiento de los procesos de formación de los AOS. Estas cámaras representan un medio aislado con condiciones experimentales conocidas, de forma que se puede estudiar la formación de los AOS a partir de un COV precursor en condiciones controladas y sin la interferencia de los procesos de transporte o de depósito que tienen lugar en la atmósfera. Desde los experimentos llevados a cabo en la cámara CALTECH (California Institute of Technology) a finales de los años 90 (Griffin et al., 1999a; Hoffmann et al., 1997; Odum et al., 1996), multitud de estudios se han llevado a cabo con el fin de estudiar la formación de los AOS a partir de COVs antropogénicos

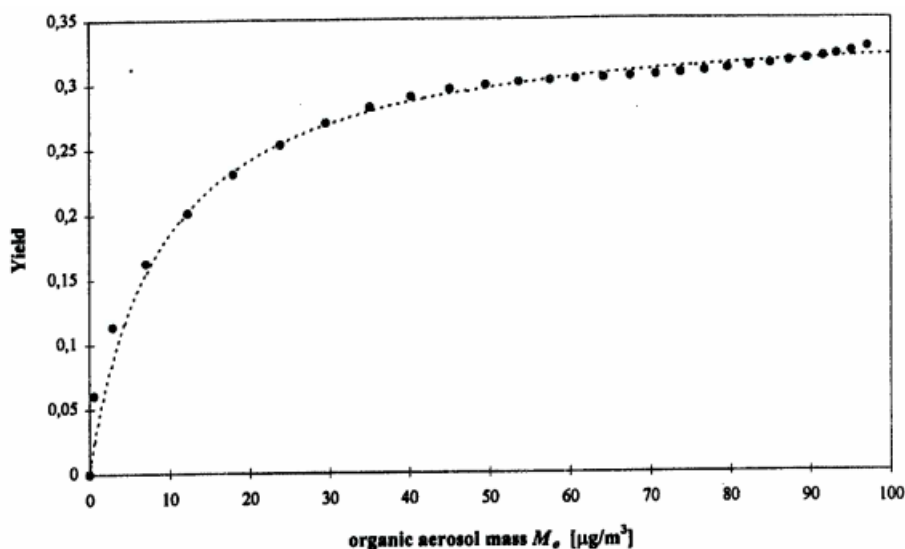
(fundamentalmente compuestos aromáticos) y biogénicos (isopreno y monoterpenos fundamentalmente) bajo diferentes condiciones oxidativas.

Centrándonos en los experimentos con COVs biogénicos, existen numerosos trabajos en los que se ha estudiado la formación de los AOS a partir de monoterpenos como el  $\alpha$ -pineno y el limoneno en condiciones de foto-oxidación, en las que la oxidación se produce por medio de radicales  $\bullet\text{OH}$  y, en menor medida, por  $\text{O}_3$  (Griffin *et al.*, 1999a; Hoffmann *et al.*, 1997; Kamens and Jaoui, 2001; Leungsakul *et al.*, 2005b; Li *et al.*, 2007; Ng *et al.*, 2007; Takekawa *et al.*, 2003), de ozonolisis, en las que la oxidación la produce el  $\text{O}_3$  (Camredon *et al.*, 2010; Jonsson *et al.*, 2007; Pathak *et al.*, 2007; Presto *et al.*, 2005a; b; Shilling *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2006) y de oxidación por radicales  $\bullet\text{NO}_3$  (Spittler *et al.*, 2006). En los últimos años, la foto-oxidación del isopreno ha sido también ampliamente estudiada (Claeys *et al.*, 2004; Edney *et al.*, 2005; Kroll *et al.*, 2005; 2006).

El objetivo principal de la mayoría de estos estudios fue la evaluación del potencial de formación de los AOS de los COVs estudiados. Para ello, se recurre al rendimiento de formación de AOS ( $Y$ ), que representa el cociente entre la cantidad de AOS formada ( $M_o$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y la cantidad de COV reaccionado ( $\Delta\text{ROG}$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

$$Y = \frac{M_o}{\Delta\text{ROG}} \quad (1.1)$$

Al ser este rendimiento una medida puntual, generalmente se selecciona el momento de máxima producción de AOS o el momento de finalización del experimento para el cálculo de  $Y$ . Bajo unas condiciones oxidativas concretas, la representación de los rendimientos de un conjunto de experimentos frente a sus correspondientes concentraciones de AOS ( $M_o$ ) se conoce como curva de rendimiento de formación de AOS ( $Y$  vs  $M_o$ ). La Figura 1.3 muestra un ejemplo de curva  $Y$  vs  $M_o$ , adaptada del trabajo de Hoffmann *et al.* (1997).



**Figura 1.3.** Curva de rendimiento  $Y$  vs  $M_o$  para la ozonólisis del  $\beta$ -pineno obtenida por *Hoffmann et al.* (1997). El eje de abscisas representa la concentración másica de AOS recogida en cada experimento ( $M_o$ ) y el eje de ordenadas el valor de  $Y$  obtenido según la expresión 1.1 (*Yield*)

Cada punto de la Figura 1.3 representa un experimento diferente, en el cual se midió la concentración másica de AOS recogida ( $M_o$ ) y el rendimiento  $Y$  obtenido según la expresión 1.1. Como se observa en la figura, la curva  $Y$  vs  $M_o$  muestra la dependencia del rendimiento  $Y$  con la masa de aerosol orgánico presente en el medio. Esta dependencia es especialmente acusada a niveles bajos de  $M_o$ , en los que el crecimiento de  $Y$  es mayor. Estas curvas  $Y$  vs  $M_o$  dan una idea de la capacidad de formación de AOS de un COV bajo unas condiciones oxidativas determinadas y, como se verá en el siguiente capítulo, tienen una gran importancia en la parametrización de la formación de AOS y su implementación en los modelos de calidad del aire.

Dada la complejidad de la química involucrada en la formación de los AOS, el rendimiento  $Y$  se encuentra muy ligado a las condiciones oxidativas. La Tabla 1.3 muestra diferentes valores de  $Y$  para el isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno recogidos por varios estudios. Los rendimientos publicados para el isopreno son bastante menores que los de los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno. En el caso de estos últimos, su rendimiento es superior en condiciones de ozonólisis (*Griffin et al.*, 1999a).

**Tabla 1.3.** Rangos de rendimiento de formación de AOS (Y) publicados por diferentes autores para el isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno en condiciones oxidativas de foto-oxidación (oxidante principal  $\bullet\text{OH}$ ) y ozonolisis (oxidante principal  $\text{O}_3$ )

	Foto-oxidación ( $\bullet\text{OH}$ )	Ozonolisis ( $\text{O}_3$ )
<b>Isopreno</b>	0.009 – 0.03 ( <i>Kroll et al.</i> , 2005)	
	0.01 – 0.04 ( <i>Kroll et al.</i> , 2006)	
	0.002 – 0.028 ( <i>Edney et al.</i> , 2005)	
<b><math>\alpha</math>-pineno</b>	0.05 – 0.12 ( <i>Hoffmann et al.</i> , 1997)	0.08 – 0.18 ( <i>Griffin et al.</i> , 1999a)
	0.05 – 0.2 ( <i>Takekawa et al.</i> , 2003)	0.1 – 0.3 ( <i>Shilling et al.</i> , 2008)
<b>Limoneno</b>	0.3 – 0.6 ( <i>Leungsakul et al.</i> , 2005b)	0.6 – 0.8 ( <i>Leungsakul et al.</i> , 2005a)
	0.1 – 0.4 ( <i>Griffin et al.</i> , 1999a)	

Generalmente, los experimentos llevados a cabo en cámara de simulación, dadas las altas concentraciones de reactivos empleados, conllevan la formación de aerosoles en concentraciones bastante superiores a los niveles típicos atmosféricos ( $M_0 = 0 - 10 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Por esta razón, los valores de Y mostrados en la Tabla 1.3, así como los valores publicados para diferentes COVs en la gran mayoría de estudios en cámara, corresponden a niveles  $M_0$  elevados (superiores a  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Esto representa a día de hoy una limitación de los experimentos en cámara ya que, mientras los valores de Y obtenidos representan adecuadamente la zona de la curva Y vs  $M_0$  que abarca niveles altos de  $M_0$ , la representación a los niveles atmosféricamente relevantes de  $M_0$  ( $0 - 10 \mu\text{g m}^{-3}$ ) es más incierta.

## 1.4 Modelización de los AOS

Los modelos fotoquímicos son herramientas matemáticas fundamentales para la simulación de los procesos que ocurren en la atmósfera, tanto físicos como químicos. La importancia de los modelos reside en su capacidad para ofrecer información sobre los contaminantes atmosféricos en aquellas zonas en las que no se dispone de estaciones de medida. Entre sus múltiples utilidades, resaltan las labores de predicción de niveles de contaminantes, de estimación de impacto ambiental o de verificación de estrategias de calidad del aire. Su funcionamiento se basa en la resolución de las diferentes ecuaciones de cada uno de los procesos que simulan, mediante la definición de un sistema de

referencia que puede ser móvil (modelos lagrangianos) o estacionario (modelos eulerianos). Estos últimos dividen el sistema de estudio en diferentes celdas tridimensionales, dentro de las cuales se resuelve el balance de materia considerando los procesos físicos y químicos que tienen lugar. Con el incremento en la capacidad computacional de los ordenadores así como en el número y complejidad de las reacciones químicas consideradas, los modelos fotoquímicos de tipo euleriano han ido desplazando en uso a los de tipo lagrangiano, de forma que modelos 3-D como CMAQ (Byun and Ching, 1999), GEOS-CHEM (<http://acmg.seas.harvard.edu/geos/index.html>), CHIMERE (Menut et al., 2000), o CAMx (ENVIRON, 2011) son, a día de hoy, utilizados ampliamente para la predicción y evaluación de la calidad del aire a escala regional y global.

La inclusión del tratamiento de los AOS en los modelos fotoquímicos 3-D es, comparada con el tratamiento de otros procesos químicos, relativamente reciente. Si bien durante los últimos años se han abordado diferentes enfoques para parametrizar la formación de los AOS en los modelos fotoquímicos, lo cierto es que el tratamiento de este proceso sigue representando una simplificación importante de los fenómenos que ocurren en la atmósfera real, en parte por el nivel de conocimiento actual y en parte por la eficiencia computacional requerida por los modelos 3-D, lo que implica la utilización de parametrizaciones sencillas. Esta simplificación se ha traducido en subestimaciones persistentes de los niveles atmosféricos de los AOS por parte de los modelos (Heald et al., 2005; Liao et al., 2007). En el siguiente capítulo se describen brevemente los fundamentos del tratamiento de la formación de los AOS usados en los diferentes modelos.

### 1.5 Objetivos y estructura de la tesis

El objetivo de esta tesis ha sido el estudio de los procesos de formación de los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) considerados por el modelo fotoquímico 3-D CMAQv4.7, ampliamente utilizado en la modelización de la calidad del aire a escala regional. Este estudio, que se ha limitado a los AOS formados a partir de la oxidación de algunos de los principales compuestos orgánicos volátiles (COVs) de origen biogénico

(isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno), ha consistido en la evaluación y posible mejora de los procesos y parametrizaciones implementados en el modelo mediante la simulación de una serie de experimentos realizados en la cámara de simulación atmosférica EUPHORE, en las instalaciones del CEAM (Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, Valencia). En los experimentos, se estudió la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de una mezcla de tres COVs biogénicos (isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno) utilizando ácido nitroso (HONO) como agente oxidante y bajo diferentes condiciones experimentales. La simulación de los experimentos se realizó utilizando una versión simplificada del modelo CMAQv4.7, adaptada para considerar únicamente los procesos que tienen lugar dentro de la cámara.

En el Capítulo 2 de esta tesis se describen los fundamentos de la modelización de los AOS en los principales modelos 3-D fotoquímicos. En el Capítulo 3 se describe, de forma más concreta, la formación de los AOS biogénicos en el modelo CMAQv4.7. Se muestran los cálculos realizados por el módulo de formación de aerosol utilizado por el modelo así como los diferentes parámetros empleados por dicho módulo, basados en experimentos realizados en cámaras.

El Capítulo 4 muestra los experimentos de foto-oxidación realizados en la cámara EUPHORE. Se describen las condiciones experimentales de cada uno de ellos, así como las técnicas analíticas empleadas para la medición de los compuestos gaseosos y de los aerosoles formados. Se discuten las limitaciones y discrepancias inherentes al diseño y desarrollo de este tipo de experimentos, así como la formación de los AOS en cada uno de ellos.

En el Capítulo 5 se muestra la versión reducida de CMAQv4.7 adaptada a las características de la cámara EUPHORE, así como los resultados de las simulaciones de los experimentos llevados a cabo en el Capítulo 4, realizadas con esta versión reducida de CMAQv4.7.

A raíz de los resultados obtenidos en el Capítulo 5, en los Capítulos 6 y 7 se profundiza en las parametrizaciones que gobiernan la formación de los AOS a partir de

los COVs estudiados en el modelo CMAQv4.7, con el fin de comprender los resultados de las simulaciones realizadas en el Capítulo 5 y aportar posibles mejoras al respecto. En el Capítulo 6 se estudia el papel de las diferentes parametrizaciones asociadas a la oxidación del isopreno en la simulación de la formación total de los AOS, mientras que el Capítulo 7 se centra en la parametrización de la formación de los AOS a partir de los dos monoterpenos de la mezcla ( $\alpha$ -pineno y limoneno) en el modelo. En este último capítulo también se desarrollan nuevas parametrizaciones para la representación de la formación de los AOS a partir de estos dos COVs y se evalúa su representatividad frente a experimentos realizados en diferentes cámaras y por diferentes autores.

Finalmente, el Capítulo 8 muestra las conclusiones generales de este estudio. Se discuten las limitaciones del tratamiento de la formación de los AOS en CMAQv4.7 así como algunas consideraciones finales.



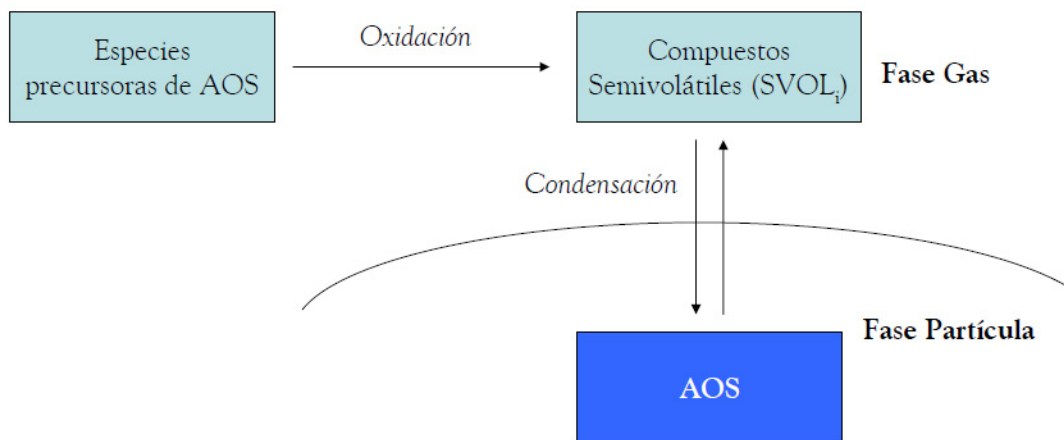
## 2. MODELIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS AOS

---



## 2.1 Formación de los AOS en los modelos 3-D fotoquímicos

La formación de los AOS es un proceso complejo en el que intervienen la fase gaseosa y la fase partícula, mediante la formación de productos de oxidación de baja volatilidad que son capaces de condensar para formar aerosoles. En los modelos fotoquímicos, el proceso real de formación de los AOS se encuentra muy simplificado, siguiendo el esquema general de la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Esquema de la modelización de la formación de los AOS en los modelos 3-D fotoquímicos

Básicamente, la modelización de la formación de los AOS consta de dos etapas:

1. Oxidación de las especies precursoras de AOS (COVs)
2. Producción de especies semivolátiles y formación de los AOS por condensación

En este capítulo, se describen estos dos puntos dando una visión general de los diferentes criterios y enfoques empleados por algunos de los principales modelos 3-D fotoquímicos.

## 2.2 Oxidación de especies precursoras de AOS

La formación de los AOS comienza con la oxidación de determinados compuestos orgánicos volátiles (COVs) capaces de formar productos semivolátiles. La oxidación de estos COVs, conocidos como especies precursoras, es el primer paso en el proceso de formación de los AOS. Los mecanismos químicos empleados por los modelos 3-D fotoquímicos juegan un papel fundamental en la clasificación de las especies precursoras. Estos mecanismos químicos, entre los que se encuentran el CB05 (*Yarwood et al.*, 2005), MELCHIOR2 (*Lattuati*, 1997) o SAPRC99 (*Carter*, 2000), son de tipo condensado, es decir, realizan agrupaciones de contaminantes según su reactividad en especies genéricas con el fin de reducir el alto número de reacciones que ocurren en la atmósfera. Estas agrupaciones tienen como objetivo reducir el tiempo de cálculo empleado por el modelo para la simulación de la química en fase gas y se aplican a aquellos contaminantes de los que no se tiene un conocimiento total de sus procesos de oxidación, como es el caso de los COVs. Como consecuencia, las mayores diferencias entre los diferentes modelos 3-D fotoquímicos a la hora de identificar las especies precursoras de los AOS radica en el agrupamiento que hacen de ésta en las especies genéricas, siendo por lo general las vías de oxidación comunes en todos los modelos.

A modo de ejemplo, en la Tabla 2.1 muestra las especies precursoras, tanto antropogénicas como biogénicas, consideradas por los modelos CMAQ y CHIMERE (entre paréntesis se muestran los compuestos agrupados en cada especie precursora), así como las vías de oxidación que conducen a la formación de especies semivolátiles en cada una de ellas. En la Tabla 2.1 se muestra la nomenclatura de las especies precursoras en los mecanismos químicos SAPRC99 y MELCHIOR 2, utilizados en los modelos CMAQ y CHIMERE respectivamente. En general, se observa que la distribución de los COVs precursores en las especies es similar, estando la mayor diferencia en una mayor especiación de los monoterpenos por parte de CHIMERE y en la consideración en CMAQ del benceno como especie precursora de los AOS antropogénicos.

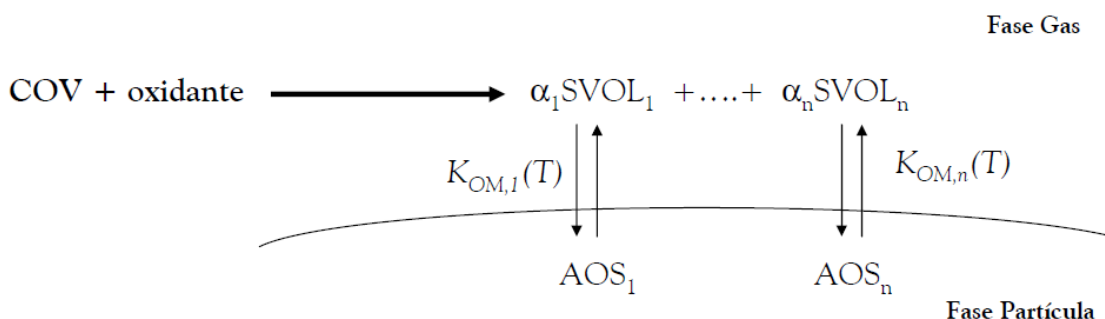
Tabla 2.1. Especies precursoras de los AOS y vías de oxidación consideradas por los mecanismos químicos SAPRC99 y MELCHIOR 2 de los modelos 3-D fotoquímicos CMAQ y CHIMERE. Entre paréntesis se muestran los compuestos agrupados en cada especie generica

Vías de oxidación	CMAQ (SAPRC99)	CHIMERE (MELCHIOR 2)
<b>Precusores antropogénicos</b>		
<b>Aromáticos + <math>\bullet</math>OH</b>	<b>ARO1</b> (tolueno y otros aromáticos de alto Y)	<b>TOL</b> (tolueno y otros aromáticos de alto Y)
	<b>ARO2</b> (xilenos y otros aromáticos de bajo Y)	<b>TMB</b> (1,3,5-trimetilbenceno y otros aromáticos de bajo Y)
	<b>BENZENE</b> (Benceno)	
<b>Alcanos + <math>\bullet</math>OH</b>	<b>ALK5</b> (octano y otros alcanos)	<b>NC4H10</b> (octano y otros alcanos)
<b>Precusores biogénicos</b>		
<b>Isopreno + <math>\bullet</math>OH</b>	<b>ISO</b> (isopreno)	<b>ISO</b> (isopreno)
<b>Monoterpenos</b> <b>+ <math>\bullet</math>OH/ + <math>\bullet</math>NO<sub>3</sub>/ + O<sub>3</sub></b>	<b>TRP1</b> ( $\alpha$ -pineno , $\beta$ -pineno, limoneno , $\Delta^3$ -careno , sabineno)	<b>API</b> ( $\alpha$ -pineno, sabineno)
		<b>BPI</b> ( $\beta$ -pineno, $\Delta^3$ -careno)
		<b>LIMO</b> (limoneno)
		<b>TPE</b> (terpineno)
		<b>TPO</b> (terpinol, ocimeno)
<b>Sesquiterpenos</b> <b>+ <math>\bullet</math>OH/ + <math>\bullet</math>NO<sub>3</sub>/ + O<sub>3</sub></b>	<b>SESQ</b> ( $\beta$ -cariofileno y otros sesquiterpenos)	<b>HUM</b> (humuleno y otros sesquiterpenos)

### 2.3 Producción de especies semivolátiles y formación de los AOS por condensación

La oxidación de las especies precursoras produce la formación de las especies semivolátiles que, a su vez, son las encargadas de formar los AOS por condensación. En los modelos, la producción de estas especies semivolátiles se trata como un proceso de oxidación de una única etapa, de modo que la oxidación del COV precursor produce una distribución de  $n$  especies semivolátiles (SVOL <sub>$i$</sub> ). La formación de cada SVOL <sub>$i$</sub>  está gobernada por su coeficiente estequiométrico de formación  $\alpha_i$ . Además, cada SVOL <sub>$i$</sub>

tiene una volatilidad determinada, dada en forma de constante de partición ( $K_{OM,i}(T)$ ), concentración de saturación ( $C_i^*(T)$ ) o de presión de vapor ( $p_{L,i}^0(T)$ ) dependiendo del modelo. Esta volatilidad indica la capacidad de  $SVOL_i$  para formar su especie correspondiente de AOS ( $AOS_i$ ). Si bien el tratamiento de la condensación de las especies  $SVOL_i$  para formar AOS en los modelos fotoquímicos se basa en la teoría de Pankow, existen diferentes enfoques para el tratamiento de la formación de estas especies  $SVOL_i$  que se diferencian en función del número de especies consideradas así como del cálculo de sus propiedades. El esquema general de la formación de las especies semivolátiles y su condensación se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Formación y condensación de las especies semivolátiles ( $SVOL_i$ )

A continuación se describe primeramente la teoría de Pankow, básica en la modelización del proceso de condensación de las especies semivolátiles en los modelos 3-D fotoquímicos, y posteriormente se describen los enfoques más utilizados para parametrizar la formación de estas especies semivolátiles.

### 2.3.1 Condensación de especies semivolátiles. Teoría de Pankow

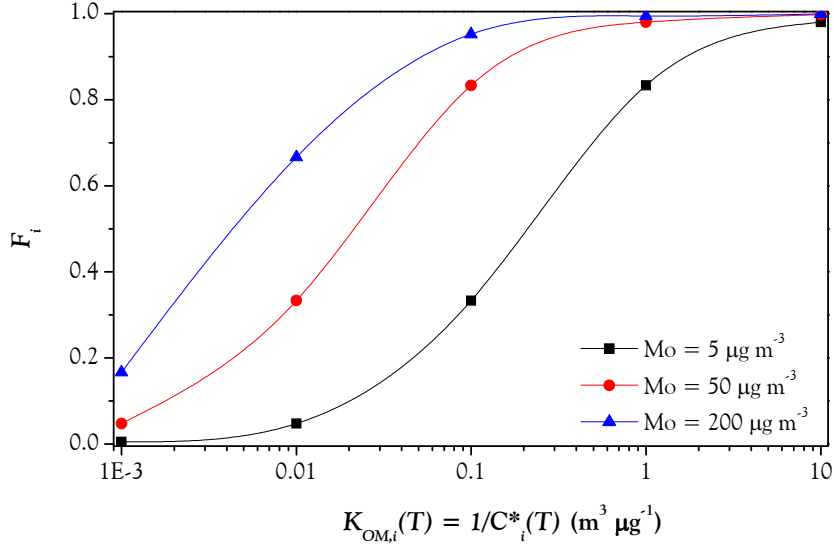
La teoría de Pankow representa la base del tratamiento de la formación de los AOS por condensación de semivolátiles en los modelos. En esta teoría, la capacidad de condensación de un compuesto semivolátil  $i$  viene definida por su constante de partición  $K_{OM,i}(T)$  a la temperatura  $T$  (Pankow, 1994).

$$K_{OM,i}(T) = \frac{1}{C_i^*(T)} = \frac{P_i}{G_i Mo} \quad (2.1)$$

La constante de partición  $K_{OM,i}(T)$  es la inversa de la concentración de saturación del compuesto semivolátil  $i$  a la temperatura  $T$  ( $C_i^*(T)$ ), entendida como la concentración que debe alcanzar el compuesto semivolátil para condensar y pasar a formar parte de la fase partícula. Es por tanto un indicador de la volatilidad del compuesto semivolátil, siendo éste más volátil cuando menor es  $K_{OM,i}(T)$ . A su vez,  $K_{OM,i}(T)$  representa un equilibrio entre las concentraciones máscas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) del semivolátil  $SVOL_i$  en la fase partícula ( $P_i$ ) y la fase gaseosa ( $G_i$ ). Este equilibrio está condicionado por la concentración de masa orgánica absorbente en fase partícula ( $Mo$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), que representa la masa de aerosol orgánico presente en el medio que actúa como sustrato sobre la cual los compuestos semivolátiles pueden condensar para formar los AOS. Esta masa absorbente  $Mo$  tiene una importancia fundamental, ya que es capaz de alterar la fracción de semivolátil  $i$  que condensa a la fase partícula ( $F_i$ ).

$$F_i = \frac{P_i}{P_i + G_i} = \frac{MoK_{OM,i}(T)}{1 + MoK_{OM,i}(T)} = \frac{1}{1 + C_i^*(T)/Mo} \quad (2.2)$$

La expresión 2.2 indica que, a mayor masa absorbente  $Mo$ , mayor fracción de semivolátil  $i$  condensará a la fase partícula ( $F_i$  se aproxima a 1). Por tanto, el aumento en la concentración de  $Mo$  propicia la condensación de los compuestos más volátiles (aquellos con una mayor  $C_i^*(T)$  y, por tanto, menor  $K_{OM,i}(T)$ ), al aproximarse cada vez más el denominador ( $1 + C_i^*(T)/Mo$ ) al numerador 1 ( $C_i^*(T)/Mo \ll 1$ ). El efecto de  $Mo$  sobre la condensación de los semivolátiles se muestra en la Figura 2.3, donde se observa como el aumento de  $Mo$  produce un aumento de la fracción condensada  $F_i$  para cualquier  $C_i^*(T)$ .



**Figura 2.3.** Efecto de la masa orgánica absorbente del medio ( $M_o$ ) sobre la fracción condensada de semivolátil  $i$  ( $F_i$ ) en función de la constante de condensación  $K_{OM,i}(T)$ .

Por otro lado, la constante  $K_{OM,i}(T)$  es un parámetro dependiente de la temperatura. Según *Pankow (1994)*, el desarrollo de la ecuación 2.1 conduce a la siguiente expresión:

$$K_{OM,i}(T) = \frac{760RT}{PM_{OM} 10^6 \gamma_i p_{L,i}^0(T)} \quad (2.3)$$

donde  $R$  es la constante ideal de los gases ( $8.026 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $PM_{OM}$  es el peso molecular medio de la masa orgánica absorbente  $M_o$ ,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del compuesto semivolátil  $i$  (generalmente  $\gamma_i = 1$ ) y  $p_{L,i}^0(T)$  es la presión de vapor del compuesto  $i$  a la temperatura  $T$  (Torr). Esta presión de vapor varía con la temperatura siguiendo la relación de *Clausius-Clapeyron*:

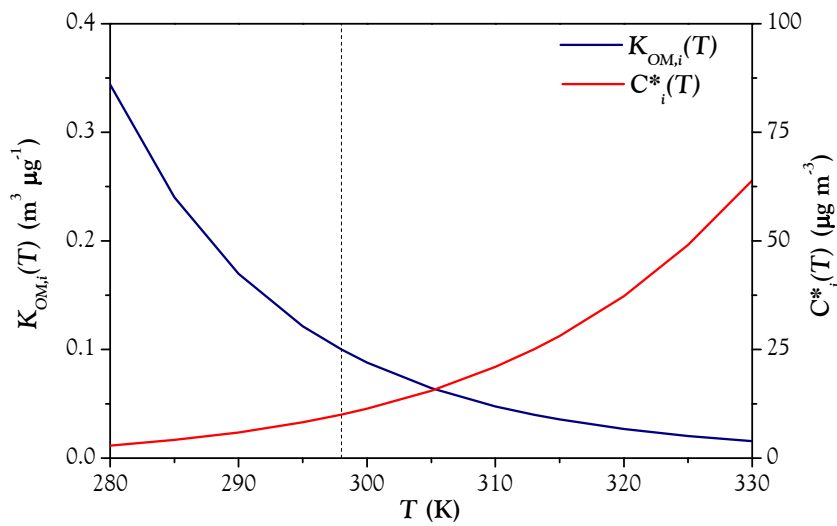
$$p_{L,i}^0(T) = p_{L,i}^0(T_{REF}) \frac{-\Delta H_{VAP,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \quad (2.4)$$

donde  $p_{L,i}^0(T)$  es función de la presión de vapor de  $i$  a la temperatura de referencia  $T_{REF}$  ( $p_{L,i}^0(T_{REF})$ ), de la constante ideal de los gases ( $R$ ) y de la entalpía de vaporización del

semivolátil  $i$  ( $\Delta H_{VAP,i}$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). La combinación de las expresiones 2.3 y 2.4 da como resultado la dependencia de  $K_{OM,i}(T)$  con la temperatura.

$$K_{OM,i}(T) = K_{OM,i}(T_{REF}) \frac{T}{T_{REF}} \exp \left[ \frac{-\Delta H_{VAP,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{REF}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.5)$$

el efecto de la temperatura en  $K_{OM,i}(T)$  (y por ende en  $C_i^*(T)$ ) descrito por la expresión 2.5 se muestra en la Figura 2.4 considerando, a modo de ejemplo, un compuesto semivolátil con una entalpía de vaporización  $\Delta H_{VAP,i}$  de  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  y una  $K_{OM,i}(T_{REF})$  de  $0.1 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$  a una temperatura de referencia de  $298 \text{ K}$ .



**Figura 2.4.** Evolución de  $K_{OM,i}(T)$  y  $C_i^*(T)$  con la temperatura según la relación de *Clausius-Clapeyron* para un compuesto semivolátil  $i$  ( $\Delta H_{VAP,i} = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $T_{REF} = 298 \text{ K}$  y  $K_{OM,i}(T_{REF}) = 0.1 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ). La línea punteada indica la temperatura de referencia  $T_{REF}$

La relación de  $K_{OM,i}(T)$  con la temperatura es inversa, de modo que a mayor temperatura menor  $K_{OM,i}(T)$  (y mayor  $C_i^*(T)$ ) y, por tanto, el compuesto  $i$  será más volátil. El carácter exponencial de la relación *Clausius-Clapeyron* hace que, tanto la caída de  $K_{OM,i}(T)$  como el aumento de  $C_i^*(T)$  sean de tipo exponencial, siendo éstas más pronunciadas cuanto mayor sea el valor de  $\Delta H_{VAP,i}$ . En conclusión, la formación de los AOS a partir de la condensación de un compuesto semivolátil  $i$  disminuye al aumentar la temperatura.

### 2.3.2 Parametrizaciones para la formación de compuestos semivolátiles

#### 2.3.2.1 Modelo de dos productos de Odum

El modelo de Odum enlaza la teoría de condensación de Pankow con las curvas  $Y$  vs  $Mo$  determinadas experimentalmente en los ensayos en cámaras de simulación atmosférica (Odum et al., 1996). Para ello, Odum et al. (1996) combinaron la constante de partición  $K_{OM,i}(T)$  (ecuación 2.1) con la expresión empleada en el cálculo del rendimiento de formación de los AOS ( $Y$ ) (ecuación 1.1 del Capítulo 1):

$$Y = Mo \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i K_{OM,i}(T)}{1 + K_{OM,i}(T)Mo} \quad (2.6)$$

la expresión 2.6 permite entender el rendimiento de formación de los AOS ( $Y$ ) a partir de la oxidación de una especie precursora como la formación de un conjunto de especies semivolátiles, cada una de ellas definida por un coeficiente estequiométrico másico  $\alpha_i$ , indicador de la formación del semivolátil a partir del COV reaccionado ( $\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$ ), y una constante de partición ( $K_{OM,i}(T)$ ). Odum et al. (1996) descubrieron que las curvas  $Y$  vs  $Mo$  de formación de los AOS obtenidas mediante experimentos en cámara podían representarse satisfactoriamente por medio de la formación de un máximo de dos especies semivolátiles genéricas:

$$Y = Mo \left( \frac{\alpha_1 K_{OM,1}(T)}{1 + K_{OM,1}(T)Mo} + \frac{\alpha_2 K_{OM,2}(T)}{1 + K_{OM,2}(T)Mo} \right) \quad (2.7)$$

La expresión 2.7 representa el modelo de dos productos de Odum. Los parámetros de las dos especies semivolátiles ( $\alpha_1$ ,  $K_{OM,1}(T)$ ,  $\alpha_2$  y  $K_{OM,2}(T)$ ) se obtienen mediante el ajuste matemático de las curvas de rendimiento de AOS ( $Y$  vs  $Mo$ ). A modo de ejemplo, la Figura 2.5 muestra el ajuste, siguiendo la ecuación 2.7, de la curva de formación de los AOS presentada por Odum et al. (1996) a partir de la foto-oxidación del  $\alpha$ -pineno siguiendo el modelo de dos productos.

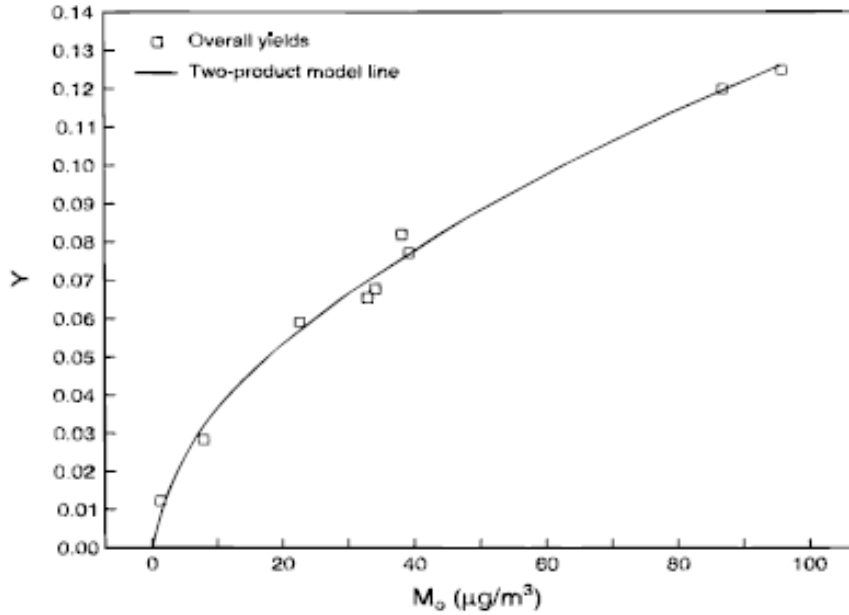


Figura 2.5. Ajuste de la curva de formación de los AOS a partir de la foto-oxidación del  $\alpha$ -pineno siguiendo el modelo de dos productos de Odum ( $\alpha_1 = 0.038$ ,  $\alpha_2 = 0.326$ ,  $K_{OM,1}(313\text{K}) = 0.171 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$  y  $K_{OM,2}(313\text{K}) = 0.004 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ). La Figura ha sido extraída de *Odum et al. (1996)*.

La Figura 2.6 representa un esquema del modelo, en el que se observa la formación de las dos especies semivolátiles ( $\text{SVOL}_1$  y  $\text{SVOL}_2$ ) según sus coeficientes  $\alpha_i$  y su posterior condensación en la fase partícula, gobernada por las constantes  $K_{OM,i}(T)$ .

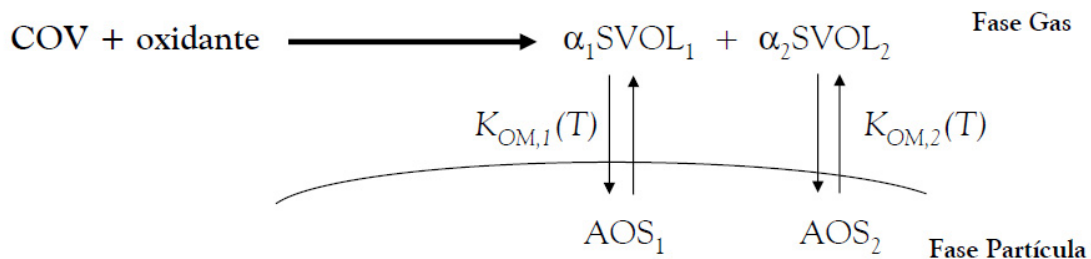


Figura 2.6. Esquema de la formación de los AOS según el modelo de dos productos de Odum.

Al ser resultado de un ajuste matemático, los parámetros de las especies  $\text{SVOL}_1$  y  $\text{SVOL}_2$  no representan necesariamente los parámetros de productos semivolátiles reales formados en la oxidación del COV precursor de los AOS, sino que generalmente representan especies semivolátiles genéricas. Por tanto, este modelo representa una

concepción de “caja negra” del proceso de formación de los AOS, que no tiene en cuenta las vías de oxidación del compuesto precursor ni la distribución de productos semivolátiles formados. Dada la sencillez de este modelo, así como el desconocimiento de las distribuciones de productos de algunos COVs precursores, a día de hoy el modelo de dos productos de Odum sigue siendo la base en la representación de la formación de las especies semivolátiles en modelos ampliamente utilizados, como CMAQ, CAMx o GEOS-CHEM.

### 2.3.2.2 Modelo de volatilidades fijas VBS (Volatility Basis Set)

El modelo de las volatilidades fijas VBS (Volatility Basis Set) amplía el número de semivolátiles genéricos del modelo de Odum de dos a cuatro (Donahue *et al.*, 2006). La Figura 2.7 muestra un esquema del modelo.

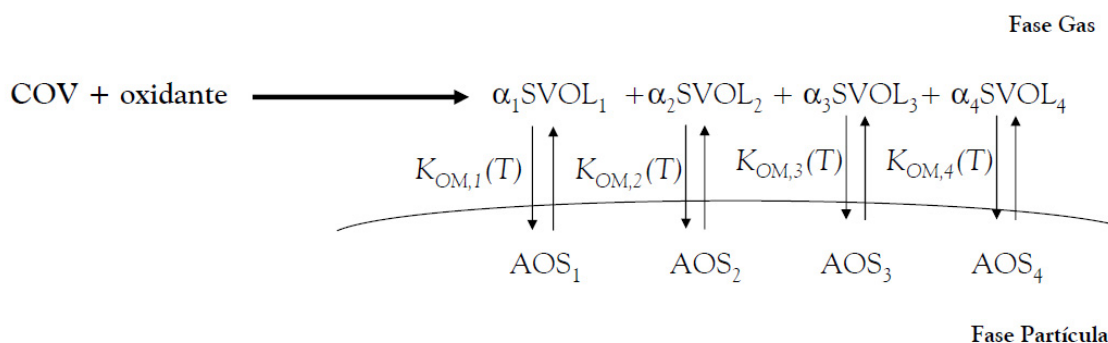


Figura 2.7. Esquema de la formación de los AOS según el modelo de volatilidades fijas (VBS)

A diferencia del modelo de Odum, el modelo VBS fija unas volatilidades predeterminadas para cada uno de los cuatro semivolátiles derivados de la oxidación del COV precursor, independientemente de la naturaleza de éste. Este modelo sólo recurre al ajuste matemático de las curvas de rendimiento de los AOS ( $Y$  vs  $Mo$ ) para el cálculo de los coeficientes estequiométricos de formación de semivolátiles de cada COV ( $\alpha_i$ ). Al definir los semivolátiles de todo el conjunto de COVs precursores de los AOS con las mismas  $K_{\text{OM},i}(T)$  este modelo presenta, con respecto al modelo de Odum, un tratamiento de las mezclas de COVs más intuitivo. Por otra parte, el paso de dos a cuatro productos semivolátiles por cada COV puede representar un mayor tiempo de cálculo en los

modelos y una menor eficiencia computacional. Si bien el modelo VBS no se encuentra implementado por defecto en ninguno de los principales modelos 3-D consultados, existen varios estudios en los que se utilizan este tipo de parametrización en los modelos CHIMERE (Hodzic and Jimenez, 2011), CMAQ (Parikh et al., 2011), CAMx (Lane et al., 2008) y GEOS-CHEM (Pye et al., 2010).

### 2.3.2.3 Modelo de condensación multifásica y datos moleculares

El modelo de condensación multifase de semivolátiles representa el tratamiento de los AOS en el modelo CHIMERE (Pun et al., 2005; Pun et al., 2006). Este modelo considera dos tipos de condensación de los productos de oxidación semivolátiles, en función del valor de su constante de reparto octanol-agua ( $K_{OW}$ ): una hidrofílica, para aquellos compuestos capaces de condensar sobre vapor de agua y gobernada por la constante de Henry ( $K_H$ ), y otra hidrofóbica, para aquellos compuestos que no son capaces de condensar sobre vapor de agua y gobernada por su constante de partición según la teoría de Pankow (Figura 2.8).

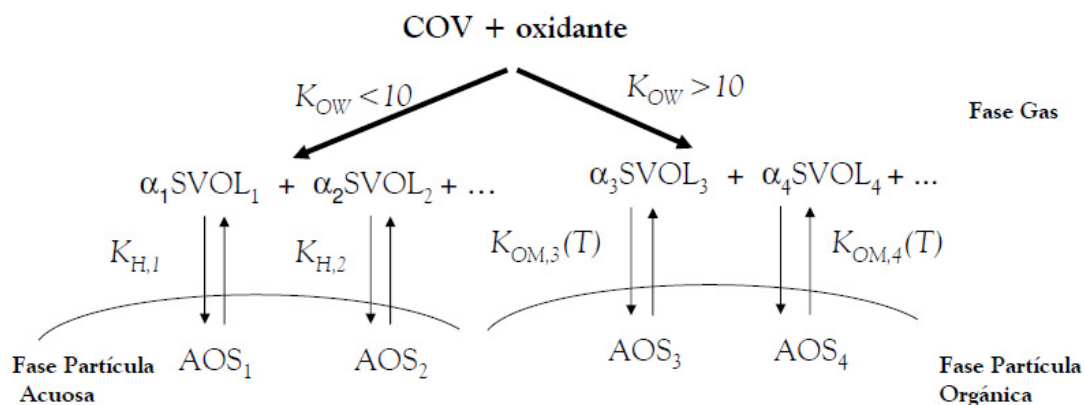


Figura 2.8. Esquema de la formación de los AOS según el modelo de condensación multifásica y datos moleculares

Las propiedades de cada uno de los productos semivolátiles genéricos (SVOL<sub>*i*</sub>), ya sean hidrofílicos o hidrofóbicos, no se obtienen a partir de curvas  $Y$  vs  $Mo$  como ocurre en los modelos de Odum y VBS, sino que se utilizan para su representación

estimaciones teóricas y datos experimentales de productos de oxidación identificados en estudios en cámaras, de modo que se utilizan las propiedades físico-químicas de compuestos concretos para definir las especies genéricas.

### 2.4 Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado las diferentes formas en las que los modelos 3-D fotoquímicos simulan la formación de los AOS en la atmósfera. Como se ha visto, el esquema general mostrado en la Figura 2.1 es común a todos los modelos, encontrándose las mayores diferencias entre estos en el agrupamiento de las especies precursoras y en la caracterización de las especies semivolátiles. La teoría de Pankow representa la base de los cálculos implementados en cada uno de los modelos para simular la formación de los AOS por condensación de las especies semivolátiles, mientras que el modelo de Odum es el más utilizado para parametrizar la formación de las especies semivolátiles.

En el siguiente capítulo se ahonda en la modelización de la formación de los AOS en el modelo CMAQv4.7. En particular, se describirá más en detalle la formación de los AOS a partir de los COVs de origen biogénico, ya que sobre ellos trata la evaluación realizada a lo largo de esta tesis.

### 3. MODELIZACIÓN DE LOS AOS DE ORIGEN BIOGÉNICO EN CMAQv4.7

---



### 3.1 El módulo de formación de aerosol AERO5

En el modelo CMAQv4.7, todos los procesos relacionados con los AOS (procesos químicos, transporte, depósito, distribución de tamaño de partículas...) se encuentran recogidos en el módulo de formación de aerosol AERO5 (Carlton *et al.*, 2010). En este módulo se aglutinan el conjunto de cálculos que realiza el modelo en cada paso de tiempo para simular los procesos relacionados con la formación y evolución del AOS y de los aerosoles secundarios en general. Con respecto al esquema general propuesto en el Capítulo 2 para la modelización de los AOS (Figura 2.1), el módulo AERO5 de CMAQv4.7 muestra la incorporación de la formación de AOS de tipo no volátil, como se muestra en la Figura 3.1:

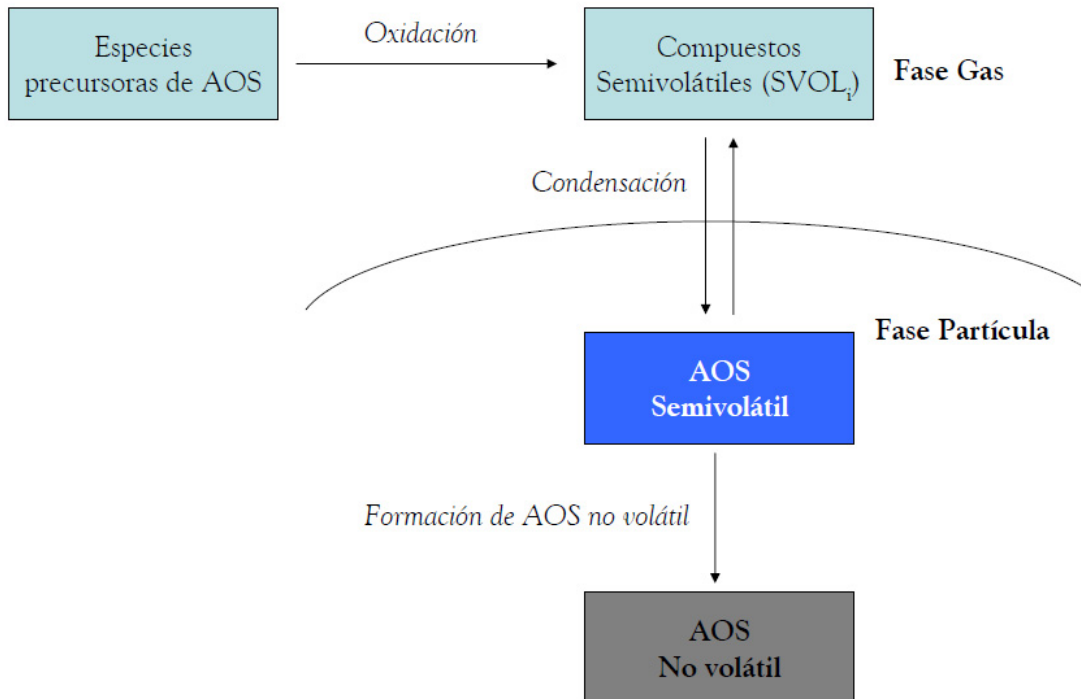


Figura 3.1. Modelización de la formación de los AOS en el módulo AERO5

La versión AERO5 del módulo de formación de aerosol constituye una actualización importante frente a las anteriores versiones del módulo AERO, con diversas mejoras e incorporaciones basadas en los avances del conocimiento sobre la formación de AOS de los últimos años. Dichas incorporaciones abarcan desde cambios en los valores de propiedades físicas y termodinámicas utilizadas para definir los AOS, a

nuevos tipos de COVs precursores o una especiación más detallada de los tipos de AOS. En este capítulo se trata la formación de los AOS en el módulo AERO5 del modelo 3-D de calidad del aire CMAQv4.7. Si bien en el módulo se recoge la formación de AOS tanto de origen antropogénico como biogénico, este capítulo está centrado en los procesos de formación de estos últimos. La estructura del capítulo sigue un orden similar al utilizado en el Capítulo 2.

## 3.2 Oxidación de especies precursoras de AOS

CMAQv4.7 ofrece la posibilidad de elegir entre dos mecanismos químicos diferentes para simular los procesos químicos que ocurren en fase gas: el mecanismo CB05 (Yarwood *et al.*, 2005) y el mecanismo SAPRC99 (Carter, 2000). En esta sección, se definen las especies precursoras de AOS de origen biogénico en el módulo AERO5 y sus diferentes vías de oxidación según los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99.

### 3.2.1 Especies precursoras de AOS de origen biogénico

En anteriores versiones del módulo AERO, la formación de los AOS de origen biogénico se regía exclusivamente por la oxidación de especies de la familia de los monoterpenos, según los resultados de los experimentos de formación de AOS a partir de la oxidación de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno o limoneno realizados por Hoffmann *et al.* (1997) y Griffin *et al.* (1999a). Hoy en día se conoce que otros COVs biogénicos son capaces de producir AOS. En el caso del isopreno tradicionalmente se ha considerado que sus productos de oxidación no tenían una volatilidad lo suficientemente baja para condensar y formar AOS. Sin embargo, varios estudios en los últimos años han demostrado que en realidad este COV tiene capacidad para formar AOS en pequeñas cantidades, siendo su rendimiento de aerosol muy bajo (Claeys *et al.*, 2004; Kroll *et al.*, 2005; 2006; Surratt *et al.*, 2006). Al ser el isopreno el COV con mayores emisiones a nivel global (Guenther *et al.*, 1995) su rendimiento de AOS, aunque sea pequeño, puede tener gran importancia a nivel global, por lo que en el módulo AERO5 se ha añadido como COV biogénico precursor de AOS. Basándose en los experimentos antes mencionados de Hoffmann *et al.* (1997) y Griffin *et al.* (1999a), en AERO5 también se ha

añadido la familia de los sesquiterpenos como precursores de AOS biogénico. En los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99, las especies precursoras quedan agrupadas de la siguiente forma:

- **Isopreno:** se trata de una especie explícita cuya oxidación se trata de forma individual en ambos mecanismos
- **Monoterpenos:** las especies genéricas TERP (en CB05) y TRP1 (en SAPRC99) agrupan al conjunto de monoterpenos capaces de formar AOS.
- **Sesquiterpenos:** los compuestos de la familia de los sesquiterpenos se encuentran agrupados en la especie genérica SESQ de CB05 y SAPRC99.

En las especies precursoras que comprenden un grupo de compuestos, se utiliza el peso molecular ( $PM$ ) de un compuesto específico para definir al grupo en general. Así, el grupo de los monoterpenos se encuentra representado por el  $\alpha$ -pineno ( $136 \text{ g mol}^{-1}$ ) y el de los sesquiterpenos por el  $\beta$ -cariofileno ( $204 \text{ g mol}^{-1}$ ). En el caso del isopreno, se utiliza su propio peso molecular al tratarse de un precursor explícito ( $68 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### 3.2.2 Vías de oxidación

En la atmósfera real, el proceso de formación de compuestos semivolátiles con una volatilidad lo suficientemente baja como para condensar y formar AOS es un proceso complejo que puede comprender diversas etapas de oxidación a partir de los COVs precursores, así como una distribución de productos semivolátiles muy amplia. En el modelo CMAQv4.7, este proceso se simplifica utilizando el modelo de Odum. Como se vio en el Capítulo 2, este modelo se basa en la formación de dos especies semivolátiles genéricas definidas por parámetros empíricos como son los coeficientes estequiométricos máxicos de formación ( $\alpha_i$ ) y las constantes de partición ( $K_{OM,i}(T)$ ), calculados en experimentos de cámara para unas determinadas condiciones experimentales. Los valores de los parámetros  $\alpha_i$  y  $K_{OM,i}(T)$  utilizados en el módulo AERO5 para cada uno de los compuestos semivolátiles se tratan en la siguiente sección. La Tabla 3.1 resume las vías de oxidación de los COVs precursores tal y como se encuentran en los mecanismos CB05 y SAPRC99, así como la formación de los compuestos semivolátiles (SVOL). Para

cada una de las reacciones se muestra el número de reacción en cada uno de los mecanismos así como su constante cinética.

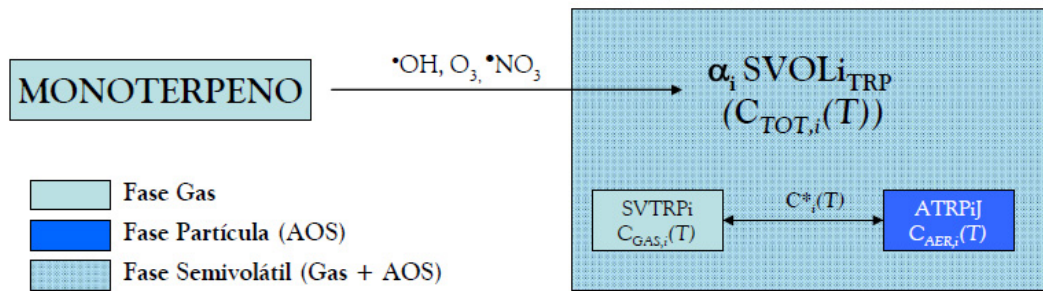
**Tabla 3.1.** Reacciones de formación de compuestos semivolátiles (SVOL<sub>i</sub>) a partir de las especies precursoras de AOS biogénico del módulo AERO5 en los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99

CB05		
Reacción		$k(T)$ (cm <sup>3</sup> molecs <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<R142>	ISOP + OH = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,ISO</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,ISO</sub>	2.54E-11EXP(407.6/T)
<R150>	TERP + OH = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,TRP</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,TRP</sub>	1.5E-11EXP(449/T)
<R151>	TERP + O3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,TRP</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,TRP</sub>	1.2E-15EXP(-821/T)
<R152>	TERP + NO3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,TRP</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,TRP</sub>	3.7E-12EXP(175/T)
<SA08>	SESQ + OH = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,SQT</sub>	1.97E-10
<SA09>	SESQ + O3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,SQT</sub>	1.16E-14
<SA10>	SESQ + NO3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,SQT</sub>	1.90E-11
SAPRC99		
Reacción		$k(T)$ (cm <sup>3</sup> molecs <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<isOH>	ISOPRENE + HO = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,ISO</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,ISO</sub>	2.5E-11EXP(408/T)
<t1OH>	TRP1 + HO = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,TRP</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,TRP</sub>	1.83E-11EXP(449/T)
<t1O3>	TRP1 + O3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,TRP</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,TRP</sub>	1.08E-15EXP(-821/T)
<t1N3>	TRP1 + NO3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,TRP</sub> + $\alpha_2$ SVOL <sub>2,TRP</sub>	3.66E-12EXP(175/T)
<ssO3>	SESQ + HO = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,SQT</sub>	1.97E-10
<ssOH>	SESQ + O3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,SQT</sub>	1.16E-14
<ssN3>	SESQ + NO3 = Prods + $\alpha_1$ SVOL <sub>1,SQT</sub>	1.90E-11

La formación de productos semivolátiles a partir de los monoterpenos en el modelo CMAQ se produce por oxidación en presencia de cualquiera de los tres oxidantes fundamentales:  $\bullet$ OH, O<sub>3</sub> y  $\bullet$ NO<sub>3</sub>. Los estudios de *Hoffmann et al. (1997)* y *Griffin et al., (1999a)* aportaron datos de formación de AOS en experimentos individuales con los distintos oxidantes, demostrando que la familia de los monoterpenos presenta generalmente altos rendimientos y especialmente cuando la oxidación se produce por ozonolisis, por lo que los tres oxidantes deben ser considerados. En AERO5, las vías de oxidación de los sesquiterpenos para dar AOS se han implementado de forma análoga a los monoterpenos. En el caso del isopreno, en AERO5 se considera que la formación de AOS se produce exclusivamente por la oxidación con radicales  $\bullet$ OH (*Kroll et al., 2006*).

### 3.3 Condensación de compuestos semivolátiles

En el módulo AERO5, el proceso principal de formación de los AOS es la condensación de los compuestos semivolátiles (SVOL<sub>i</sub>) producidos tras la oxidación de los COVs precursores. El proceso de condensación se simula mediante el método de cálculo SORGAM (*Secondary Organic Aerosol Model*), desarrollado por Schell *et al.* (2001) siguiendo la teoría de Pankow y el posterior modelo de Odum. La consecuencia de este proceso es la formación de AOS de tipo semivolátil, es decir, especies de aerosol que se encuentran en todo momento en equilibrio termodinámico con sus correspondientes especies en fase gas. Esto conlleva que, al igual que los compuestos semivolátiles en fase gas pueden condensar para formar los AOS, las especies de aerosol también pueden pasar de vuelta a la fase gas en función de las condiciones del sistema. La Figura 3.2 muestra un esquema del proceso.



**Figura 3.2.** Ejemplo de la formación de un compuesto semivolátil derivado de la oxidación del grupo de los monoterpenos (SVOL<sub>i-TRP</sub>) y del equilibrio entre sus especies en fase gas (SVTRP<sub>i</sub>, con concentración  $C_{\text{GAS},i}(T)$ ) y en fase aerosol (ATRP<sub>i</sub>, con concentración  $C_{\text{AER},i}(T)$ ).

En primer lugar, el proceso de condensación está gobernado por los coeficientes estequiométricos  $\alpha_i$ , que indican la cantidad de cada semivolátil (SVOL<sub>i</sub>) formada a partir de la oxidación del COV (como se muestra en la Tabla 3.1). Una vez formados los compuestos semivolátiles, las concentraciones de saturación  $C^*_i(T)$  dan una idea de su volatilidad y su capacidad de condensación para pasar a la fase partícula y formar los AOS. En el ejemplo mostrado en la Figura 3.2, la concentración total del compuesto semivolátil SVOL<sub>i-TRP</sub> ( $C_{\text{TOT},i}(T)$ ) será en todo momento la suma de sus concentraciones en fase gas  $C_{\text{GAS},i}(T)$  (equivalente a  $G_i$  en la ecuación 2.1 del Capítulo 2) y en fase

partícula  $C_{AER,i}(T)$  (equivalente a  $P_i$  en la ecuación 2.1 del Capítulo 2). La distribución de estas dos concentraciones se encuentra regulada por la concentración de saturación de  $SVOLi_{TRP}$   $C^*_i(T)$  (inversa de  $K_{OM,i}(T)$ ). Al ser  $C^*_i(T)$  dependiente de la temperatura, las entalpías de vaporización  $\Delta H_{VAP}$  de cada compuesto semivolátil regulan la variación de  $C^*_i(T)$  con  $T$ , según la relación de *Clausius-Clapeyron* mostrada en el Capítulo 2 (ecuación 2.5). En esta sección se muestran los cálculos utilizados en el módulo AERO5 en el proceso de condensación así como los parámetros  $\alpha_i$ ,  $C^*_i(T)$  y  $\Delta H_{VAP}$  utilizados para definir las diferentes especies de AOS semivolátil de origen biogénico en el módulo.

### 3.3.1 Formación de AOS semivolátil (método SORGAM)

El método SORGAM (*Schell et al., 2001*) se basa en la condensación de una serie de compuestos semivolátiles ( $SVOLi$ ) para formar AOS, según la teoría de Pankow. La concentración total del compuesto semivolátil  $i$  ( $SVOL_i$ ) a una temperatura  $T$  ( $C_{TOT,i}(T)$ ) viene dada por la suma de su concentración en fase gas ( $C_{GAS,i}(T)$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) y su concentración en fase partícula ( $C_{AER,i}(T)$ ,  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), de forma que se cumple el siguiente balance de masa:

$$C_{TOT,i}(T) = C_{GAS,i}(T) + C_{AER,i}(T) \quad (3.1)$$

La distribución de la concentración total del compuesto semivolátil  $i$  entre las fases gaseosa y partícula viene dada por la teoría de Pankow (véase Capítulo 2). Debido al equilibrio termodinámico entre la fase gas y partícula de los compuestos semivolátiles, la concentración en fase gas del compuesto  $i$  ( $C_{GAS,i}(T)$ ) puede expresarse como su concentración de saturación a dicha temperatura ( $C_{SAT,i}(T)$ ). Asumiendo que la absorción del compuesto semivolátil  $i$  en la masa orgánica existente en el medio conlleva la formación de una solución cuasi-ideal, se puede definir:

$$C_{GAS,i}(T) = C_{SAT,i}(T) = X_{i,OM} \frac{\gamma_i p_{L,i}^o(T) PM_i 10^6}{760RT} = X_{i,OM} C^*_i(T) \quad (3.2)$$

La concentración de saturación  $C_{SAT,i}(T)$  representa la concentración por encima de la cual el compuesto semivolátil condensa. En la ecuación 3.2,  $X_{i,OM}$  es la fracción molar del semivolátil  $i$  en la masa orgánica absorbente en el medio  $Mo$ ,  $\gamma_i$  es su coeficiente de actividad (generalmente  $\gamma_i = 1$ ),  $R$  es la constante de los gases ideales ( $8.026 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $PM_i$  es el peso molecular del semivolátil  $i$  en la masa orgánica absorbente ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $p_{L,i}^o(T)$  es su presión de saturación a la temperatura  $T$  (Torr) y  $C_i^*(T)$  es la concentración de saturación del compuesto semivolátil  $i$  puro a la temperatura  $T$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Los factores  $10^6$  y  $760$  son necesarios debido a la conversión de unidades de la ecuación. Considerando que el peso molecular del semivolátil  $i$  ( $PM_i$ ) es igual al peso molecular medio de  $Mo$  ( $PM_{OM}$ ), la concentración de saturación del compuesto puro  $C_i^*(T)$  se puede expresar como la inversa de la constante de partición del semivolátil  $i$  a la temperatura  $T$  ( $K_{OM,i}(T)$ ):

$$K_{OM,i}(T) = \frac{1}{C_i^*(T)} = \frac{760RT}{\gamma_i p_{L,i}^o(T) PM_{OM} 10^6} \quad (3.3)$$

por lo que las concentraciones de saturación  $C_i^*(T)$  pueden obtenerse a partir de valores de constantes de partición  $K_{OM,i}(T)$  calculados experimentalmente a partir de curvas de rendimiento de formación de AOS ( $Y$  vs  $Mo$ ) obtenidas en cámaras de simulación atmosférica. La dependencia de la presión de saturación  $p_{L,i}^o(T)$  con la temperatura sigue la relación de *Clausius-Clapeyron* (ecuación 2.4 en el Capítulo 2).

Además del total de especies semivolátiles presentes en la masa orgánica absorbente del medio ( $Mo$ ), puede existir material orgánico adicional de tipo primario (emitido al medio directamente en forma de partícula), por lo que la fracción molar del semivolátil  $i$  ( $X_{i,OM}$ ) se obtiene de la siguiente expresión:

$$X_{i,OM} = \frac{C_{AER,i}(T) / PM_i}{\sum_{j=1}^n (C_{AER,j}(T) / PM_j) + C_{INI} / PM_{INI}} \quad (3.4)$$

donde  $C_{INI}$  representa la masa absorbente adicional de origen primario. Al ser  $X_{i,OM}$  una fracción molar, las concentraciones en la fase partícula de los  $n$  semivolátiles a la temperatura  $T$  ( $C_{AER,n}(T)$ ) se dividen entre el peso molecular de cada uno de ellos

( $PM_n$ ). El denominador de la ecuación (3.4) representa la concentración molar total de la masa orgánica absorbente en el medio ( $Mo$ ), que es la suma de las  $n$  especies semivolátiles y del material de origen primario.

Combinando las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.4 puede obtenerse una expresión para calcular la concentración de AOS derivado del compuesto  $i$  a la temperatura  $T$  ( $C_{AER,i}(T)$ ):

$$C_{AER,i}(T) = C_{TOT,i}(T) - C_i^*(T) \frac{C_{AER,i}(T) / PM_i}{\sum_{j=1}^n (C_{AER,j}(T) / PM_j) + C_{INI} / PM_{INI}} \quad (3.5)$$

Esta ecuación, aplicada al conjunto de  $n$  especies semivolátiles presentes en el medio y con capacidad de condensar a la fase partícula para formar AOS, representa la ecuación fundamental utilizada para el cálculo de formación de AOS en el módulo AERO5. La ecuación 3.5, aplicada al conjunto de  $n$  especies semivolátiles, representa un sistema de ecuaciones no lineal  $n$ -dimensional en el cual el denominador, que representa la masa absorbente del medio ( $Mo$ ), no es conocido a priori. Por tanto, dicho sistema debe resolverse por métodos iterativos.

Una característica importante del modelo SORGAM de AERO5 es que no considera la nucleación de los AOS, es decir, requiere de una masa crítica inicial en el medio sobre la cual los semivolátiles formados en la oxidación de los COVs puedan condensar. Esto conlleva la utilización de un umbral por encima del cual comienza la formación de los AOS:

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{GAS,i}(T)}{C_i^*(T)} \right) \geq 1 \quad (3.6)$$

Si la expresión 3.6 es menor que 1, el umbral no se supera y por tanto no hay condensación de especies semivolátiles en el sistema. Una vez superado el umbral, la concentración de cada especie de AOS se calcula a partir de la ecuación 3.5 utilizando el método iterativo Newton-Raphson.

### 3.3.2 Parámetros de partición ( $\Delta H_{\text{VAP}}$ , $\alpha_i$ y $C^*_i(T)$ )

La condensación de los compuestos semivolátiles (SVOL<sub>i</sub>) está gobernada por los coeficientes estequiométricos ( $\alpha_i$ ) y las concentraciones de saturación ( $C^*_i(T)$ ) de cada uno de ellos, mientras que las entalpías de vaporización ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ) son fundamentales para calcular la dependencia de la partición de los semivolátiles con la temperatura. Los parámetros  $\alpha_i$  y  $C^*_i(T)$  utilizados en el módulo AERO5 está extraídos a partir de experimentos realizados en cámaras de simulación en los que se estudia la formación de AOS, mediante el ajuste de las curvas  $Y$  vs  $Mo$  según el modelo de Odum (véase Capítulo 2). A continuación se describen los parámetros de partición propios de los monoterpenos, de los sesquiterpenos y del isopreno en el módulo AERO5.

#### 3.3.2.1 Parámetros del grupo de los monoterpenos

En el caso de los monoterpenos, se utiliza como punto de partida los datos obtenidos por *Hoffmann et al. (1997)* y *Griffin et al. (1999a)* en sus estudios de formación de los AOS a partir de la oxidación de diferentes especies de monoterpenos. Para simplificar, de aquí en adelante nos referiremos a estos experimentos como Hoffmann/Griffin. Los parámetros  $\alpha_i$  y  $C^*_i(T)$  del grupo son valores medios que se obtienen mediante una agrupación de los parámetros individuales de 5 especies distintas:  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno, sabineno y limoneno. Se trata de una agrupación ponderada en función de la contribución másica de cada uno de los monoterpenos a las emisiones biogénicas totales, de acuerdo con los datos de emisiones de la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (*Geron et al., 2000*). La Tabla 3.2 muestra los parámetros originales de los coeficientes estequiométricos másicos  $\alpha_i$  y de las constantes de partición  $K_{\text{OM},i}(T)$  (inversa de  $C^*_i(T)$ ) para cada uno de los monoterpenos calculados en los experimentos Hoffmann/Griffin a una temperatura de 313 K, así como los factores de contribución másica ( $f_i$ ) utilizados en AERO5 para calcular los parámetros genéricos.

**Tabla 3.2.** Parámetros de partición  $\alpha_i$  y  $K_{OM,i}(T)$  (inversa de  $C^*_i(T)$ ) de las especies individuales  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno, sabineno y limoneno obtenidos por en los experimentos Hoffmann/Griffin a una temperatura de 313 K, y factores máscicos de contribución a la emisión ( $f_i$ ).

COV	Factor máscico ( $f_i$ )	$\alpha_i$	$K_{OM,1}$ (313 K) ( $m^3 \mu g^{-1}$ )	$\alpha_2$	$K_{OM,2}$ (313 K) ( $m^3 \mu g^{-1}$ )
$\alpha$ -pineno	0.4	0.038	0.171	0.326	0.004
$\beta$ -pineno	0.25	0.13	0.044	0.406	0.0049
$\Delta^3$ -careno	0.15	0.054	0.043	0.517	0.0042
Sabineno	0.1	0.067	0.258	0.399	0.0038
Limoneno	0.1	0.239	0.055	0.363	0.0053

A partir de los parámetros individuales de la Tabla 3.2, en el módulo AERO5 se calcularon los parámetros de partición de las dos especies de semivolátiles genéricas del grupo de los monoterpenos ( $SVOL_{1,TRP}$  y  $SVOL_{2,TRP}$  en la Tabla 3.1). Este cálculo se realiza siguiendo el método de *Bian and Bowman (2002)*, por el cual los parámetros agrupados  $\alpha_i$  y  $C^*_i(T)$  se pueden calcular con las siguientes expresiones:

$$\alpha_i = \sum_{j=1}^n 1.3 f_j \alpha_{i,j} \quad (3.7)$$

$$C^*_i(T) = \frac{1}{K_{OM,i}(T)} = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{1+1.3 f_j \alpha_{i,j}}{1+K_{OM,i,j}(T)Mo}}{\sum_{j=1}^n \frac{1+1.3 f_j \alpha_{i,j} K_{OM,i,j}(T)}{1+K_{OM,i,j}(T)Mo}} \quad (3.8)$$

$$C^*_i(298K) = C^*_i(T) \frac{T}{298K} \exp\left(\frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (3.9)$$

según la ecuación 3.7 los coeficientes estequimétricos totales  $\alpha_i$  se obtienen como la suma de los coeficientes individuales de cada especie  $j$  ( $\alpha_{i,j}$ ). El cálculo de las concentraciones de saturación  $C^*_i(T)$ , mostrado en la ecuación 3.8, es más complejo, y requiere de la definición de la masa orgánica absorbente en el medio  $Mo$  (en los cálculos del módulo se considera  $Mo = 10 \mu g m^{-3}$ ). La ecuación 3.9 representa la dependencia de  $C^*_i(T)$  con la temperatura, según la relación de *Clausius-Clapeyron*. En el módulo AERO5, el valor de  $\Delta H_{vap}$  para los semivolátiles derivados de los monoterpenos, así

como del resto de precursores biogénicos, es  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , basado en los estudios recientes llevados a cabo en laboratorio (*Offenberg et al.*, 2006).

En las ecuaciones 3.7 y 3.8, los coeficientes estequiométricos individuales  $\alpha_{ij}$  deben multiplicarse por el factor de emisión correspondiente de cada especie ( $f_i$ ). Además, los coeficientes  $\alpha_{ij}$  se multiplican también por 1.3, para contabilizar la diferencia entre el valor de densidad de los AOS considerada en los experimentos Hoffmann/Griffin ( $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ ) y la considerada en el módulo AERO5 ( $1.3 \text{ g cm}^{-3}$ ). Aunque inicialmente se consideraba como válida la estimación de  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  para la densidad de los AOS de origen biogénico, en los últimos años los resultados de varios estudios han demostrado que la densidad de las partículas de este tipo de AOS se encuentra en torno a  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  (*Alfarra et al.*, 2006; *Bahreini et al.*, 2005). Por este motivo en el módulo AERO5 se considera una densidad de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  y los coeficientes estequiométricos máscicos  $\alpha_{ij}$  aparecen corregidos para considerar este aumento del 30 % en la densidad.

Recientemente, *Carlton et al.* (2010) han resaltado que esta multiplicación de los coeficientes estequiométricos por 1.3 no es una forma correcta de considerar el cambio en la densidad de los AOS, ya que los datos de partida de los experimentos Hoffmann/Griffin, mostrados en la Tabla 3.2, representan ajustes de datos experimentales obtenidos considerando una densidad de  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ . *Carlton et al.* (2010) recalcularon los datos experimentales de  $Mo$  e  $Y$  de los experimentos Hoffmann/Griffin para una densidad de AOS de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$ , ajustando después las nuevas curvas  $Y$  vs  $Mo$  según el modelo de Odum y utilizando el método de *Bian and Bowman* (2002) (ecuaciones 3.7, 3.8 y 3.9) para el cálculo de los parámetros totales del grupo de los monoterpenos. Estos nuevos parámetros recalculados fueron implementados en el módulo AERO5 de una versión posterior de CMAQ (CMAQv5.0), por lo que de aquí en adelante nos referiremos a la versión de AERO5 que utiliza los datos multiplicados por 1.3 como AERO5v4.7 y a la que utiliza los recalculados por *Carlton et al.* (2010) como AERO5v5.0. La Tabla 3.3 resume los parámetros de partición de las dos especies de AOS semivolátil derivadas del grupo de los monoterpenos para las dos versiones del módulo (AERO5v4.7 y AERO5v5.0) a la temperatura de referencia de 298 K. Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol).

**Tabla 3.3.** Parámetros de partición de las especies semivolátiles del grupo de los monoterpenos en las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0). Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol)

	SVOL <sub>1,TRP</sub> (SVTRP1/ATRP1J)		SVOL <sub>2,TRP</sub> (SVTRP2/ATRP2J)		$\Delta H_{VAP}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
	$\alpha_1$	C* <sub>1</sub> (298K) (μg m <sup>-3</sup> )	$\alpha_2$	C* <sub>2</sub> (298K) (μg m <sup>-3</sup> )	
AERO5v4.7	0.1123	7.466	0.5013	110.77	40
AERO5v5.0	0.1393	14.792	0.4542	133.73	40

Los parámetros de la Tabla 3.3 son los empleados en ambas versiones del módulo AERO5 para representar la formación de los AOS a partir de la oxidación de los monoterpenos por cualquiera de los tres oxidantes ( $\bullet$ OH, O<sub>3</sub> y  $\bullet$ NO<sub>3</sub>).

### 3.3.2.2 Parámetros del grupo de los sesquiterpenos

En el módulo AERO5, los parámetros de partición obtenidos experimentalmente por Griffin *et al.* (1999a) para los experimentos con β-cariofileno son los utilizados para definir el grupo de los sesquiterpenos. En este caso el ajuste de la curva Y vs Mo fue más sencillo que para los monoterpenos, al ser suficiente un modelo de un único producto ( $\alpha_1$  y K<sub>OM,1</sub>) para ajustar los datos experimentales. Carlton *et al.* (2010) recalcularon los datos originales de Griffin *et al.* (1999a) de forma análoga a los monoterpenos, por lo que en este caso existen también dos grupos de parámetros para el AOS semivolátil genérico derivado del grupo de los sesquiterpenos (SVOL<sub>1,SQT</sub> en la Tabla 3.1), mostrados en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Parámetros de condensación de las especies semivolátiles del grupo de los sesquiterpenos en las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0). Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol)

	SVOL <sub>1,SQT</sub> (SVSQT/ASQTJ)		
	$\alpha_1$	C* <sub>1</sub> (298K) (μg m <sup>-3</sup> )	$\Delta H_{VAP}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
AERO5v4.7	1.3	12.193	40
AERO5v5.0	1.537	24.984	40

### 3.3.2.3 Parámetros del isopreno

Para el isopreno, el módulo AERO5 adopta los parámetros de partición calculados por Henze and Seinfeld (2006), siguiendo el modelo de Odum, a partir de los experimentos realizados por Kroll *et al.* (2006) para la foto-oxidación de isopreno en condiciones experimentales de bajo nivel de NO<sub>x</sub>. Al considerar Kroll *et al.* (2006) una densidad de 1.25 g cm<sup>-3</sup> en sus cálculos (muy cercano al valor de 1.3 g cm<sup>-3</sup> utilizado para definir los AOS de origen biogénico), los parámetros son comunes para las dos versiones de AERO5. Los parámetros de las dos especies genéricas de AOS semivolátil derivadas del isopreno (SVOL<sub>1,ISO</sub> y SVOL<sub>2,ISO</sub> en la Tabla 3.1) se muestran en la Tabla 3.5. Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol).

**Tabla 3.5.** Parámetros de condensación de las especies semivolátiles del isopreno en las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0). Entre paréntesis se muestra la nomenclatura de los semivolátiles en el módulo AERO5 según la fase en la que se encuentren (gas/aerosol)

	SVOL <sub>1,ISO</sub> (SVISO1/AISO1J)		SVOL <sub>2,ISO</sub> (SVISO2/AISO2J)		$\Delta H_{VAP}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
	$\alpha_1$	$C^*_1(298K)$ (μg m <sup>-3</sup> )	$\alpha_2$	$C^*_2(298K)$ (μg m <sup>-3</sup> )	
<b>AERO5</b>	0.232	116.01	0.0288	0.617	40

### 3.3.3 Pesos moleculares de las especies semivolátiles

Los pesos moleculares de las distintas especies de AOS semivolátil se calculan multiplicando el peso molecular del precursor correspondiente por un ratio AOS/COS (donde COS representa el carbono orgánico secundario) según la siguiente expresión:

$$PM_{SVOC,i} = n^o C_{COV,i} PM_C AOS / COS \quad (3.10)$$

Donde el peso molecular del semivolátil *i* es  $PM_{SVOC,i}$ ,  $n^o C_{COV,i}$  representa el número de átomos de carbono del precursor COV *i*,  $PM_C$  es el peso molecular del carbono (12 g

mol<sup>-1</sup>) y AOS/COS es el ratio aerosol orgánico secundario/carbono orgánico secundario. El ratio AOS/COS es 1.4 para las especies derivadas de los monoterpenos, 1.6 para las derivadas del isopreno y 2.1 para las derivadas de los sesquiterpenos (Kleindienst *et al.*, 2007a).

### 3.4 Formación de AOS no volátil

Una incorporación importante del módulo AERO5 es la inclusión de especies de AOS no volátil. Estas especies, a diferencia de los AOS semivolátiles, condensan de forma irreversible, de modo que no pueden volver a transferirse a la fase gas. Con respecto al AOS de tipo biogénico, el módulo AERO5 incorpora dos vías de formación de AOS no volátil: (1) reacciones de oligomerización de las especies de AOS semivolátil en la fase partícula y (2) incremento de la formación de AOS a partir de la oxidación del isopreno en condiciones ambientales ácidas.

#### 3.4.1 Oligomerización de los AOS semivolátiles

En los últimos años varios estudios han puesto de manifiesto la existencia de reacciones de oligomerización de especies semivolátiles en la fase partícula, capaces de reducir considerablemente la volatilidad de los AOS (Gao *et al.*, 2004; Kalberer *et al.*, 2004; Tolocka *et al.*, 2004). En AERO5, estos procesos de oligomerización se han englobado en una única reacción de conversión de las especies de AOS semivolátil del modelo para formar una especie no volátil, que en el caso de los AOS biogénicos se denomina AOLGBJ. Se trata de una reacción de primer orden basada en el estudio de Kalberer *et al.* (2004) y que afecta a todas las especies semivolátiles que se forman en el módulo. Considerando una especie genérica de AOS biogénico de tipo semivolátil AJ, el proceso de oligomerización se trata el módulo AERO5 de la siguiente forma:

$$AJ_{i+1} = AJ_i \exp(-k_{OLIG} dt) \quad (3.11)$$

$$AOLGBJ_{i+1} = AOLGBJ_i + AJ_i (1 - \exp(-k_{OLIG} dt)) \quad (3.12)$$

Donde  $AJ_i$  y  $AJ_{i+1}$  representan las concentraciones de la especie  $AJ$  al comienzo y al final del paso de tiempo  $dt$ . La constante cinética de oligomerización es  $k_{OLIG}$  ( $9.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , según *Kalberer et al.*, 2004) y las concentraciones de la especie no volátil AOLGBJ al comienzo y al final del paso de tiempo son  $AOLGBJ_i$  y  $AOLGBJ_{i+1}$ . El valor de la constante cinética de oligomerización ( $k_{OLIG} = 9.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) se basa en el estudio de *Kalberer et al.* (2004). En dicho estudio los autores estimaron que, en el caso de los AOS producidos a partir de la foto-oxidación de 1,3,5-trimetilbenceno, aproximadamente el 50 % de la masa de aerosol estaba compuesta por polímeros tras 20 horas de oxidación. Los resultados del estudio han sido extrapolados para los AOS tanto antropogénicos como biogénicos en el módulo AERO5. El ratio AOS/COS empleado para el cálculo del peso molecular de la especie AOLGBJ (según la ecuación 3.10) es 2.1 (*Turpin and Lim*, 2001).

#### 3.4.2 AOS no volátil derivado del isopreno en condiciones ácidas

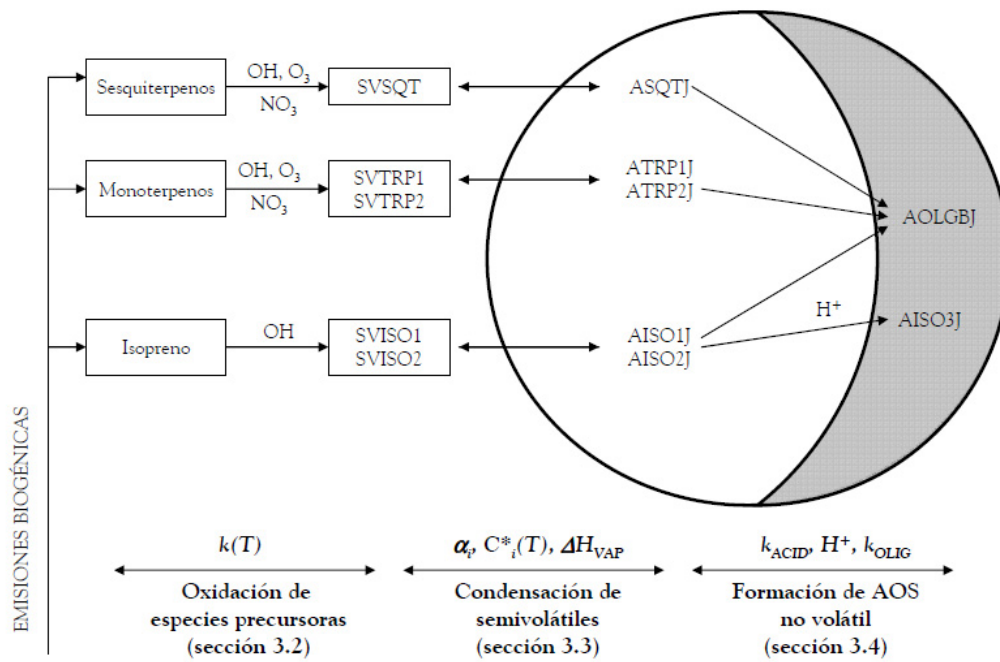
La influencia de la acidez del medio en la formación de AOS a partir de la oxidación de isopreno también ha sido estudiada en los últimos años por diversos autores (*Edney et al.*, 2005; *Jang et al.*, 2002; *Surratt et al.*, 2007). La parametrización presentada en el estudio de *Surratt et al.* (2007) representa la base del tratamiento de este efecto en AERO5. A partir de los resultados mostrados en dicho estudio para el efecto de la acidez (expresada como concentración de protones  $H^+$ ) en la concentración de carbono orgánico del aerosol, en el módulo AERO5 se ha introducido la especie no volátil AISO3J, que representa la formación de AOS a partir del isopreno provocada por el medio ácido. Esta especie se calcula a partir de las concentraciones en fase partícula (AISO1J y AISO2J) correspondientes a las especies semivolátil derivadas del isopreno ( $SVOL_{1,ISO}$  y  $SVOL_{2,ISO}$  en la Tabla 3.1) mediante un factor de acidez ( $k_{ACID} = 0.00361 \text{ m}^3 \text{ nmol}^{-1}$ , obtenida del estudio de *Surratt et al.*, 2007) y la concentración de protones presentes en el medio ( $H^+$ ). En el módulo AERO5, la formación de la especie AISO3J se realiza de la siguiente forma:

$$H^+_i \text{ (nmol m}^{-3}\text{)} = \left( 2 \frac{ASO4J_i}{96} + \frac{ANO3J_i}{62} + \frac{AClJ_i}{35} - \frac{ANH4J_i}{18} - \frac{ANaJ_i}{23} \right) \times 1000 \quad (3.13)$$

$$AISO3J_{i+1} = AISO3J_i + k_{ACID} H^+_i (AISO1J_i + AISO2J_i) \quad (3.14)$$

La concentración de protones existentes en el medio en cada momento,  $H^+_i$ , es el resultado de un balance de cargas de las especies iónicas presentes en la fase partícula tras la disociación de sus correspondientes ácidos. Así, las especies ASO4J, ANO3J, AClJ, ANH4J y ANaJ representan las concentraciones máscicas en la fase partícula de los iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), cloruro ( $Cl^-$ ), amonio ( $NH_4^+$ ) y sodio ( $Na^+$ ), respectivamente. Cada una de ellas se divide por su correspondiente peso molecular para expresar la concentración de protones en términos molares. Al igual que en las ecuaciones 3.11 y 3.12, los subíndices  $i$  e  $i+1$  representan concentraciones de especies de AOS antes y después del paso temporal, respectivamente. El estudio de *Surratt et al.* (2007) se realizó en condiciones experimentales ácidas en el rango  $0 \leq H^+ \leq 530 \text{ nmol m}^{-3}$ , por lo que el balance de protones realizado en AERO5 ( $H^+$ , ecuación 3.13) está limitado por dicho rango. El ratio AOS/COS empleado para el cálculo del peso molecular de la especie AISO3J es 2.7, basado en el estudio de *Kleindienst et al.*, 2007a.

A modo de resumen, el conjunto de procesos que conllevan la formación de los AOS biogénicos en el módulo AERO5 se muestran en la Figura 3.3, indicando los parámetros que gobiernan cada uno de ellos y la sección del capítulo donde han sido tratados. Además, en la Tabla 3.6 se resumen todos los parámetros relativos a las especies de AOS semivolátil y no volátil de origen biogénico.



**Figura 3.3.** Esquema de los procesos que componen la formación de los AOS biogénicos en el módulo AERO5. Para cada uno de ellos se muestran los parámetros que los gobiernan y la sección donde han sido tratados.

**Tabla 3.6.** Resumen de las características de la formación de AOS de origen biogénico en el módulo AERO5. Para las especies de AOS de tipo semivolátil de los monoterpenos y los sesquiterpenos se muestran los parámetros específicos de las versiones de AERO5 4.7 (a) y 5.0 (b)

AOS Semivolátil								
Precusores (CB05/SAPRC99)	PM <sub>COV</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Vía de oxidación	Especie en fase gas (C <sub>GAS,i</sub> )	$\alpha_i$	C* <sub>i</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\Delta H_{VAP}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Especie AOS (C <sub>AER,i</sub> )	PM <sub>AOS</sub> (g mol <sup>-1</sup> )
Monoterpenos (TERP/TRP1)	136	•OH, O <sub>3</sub> ,	SVTRP1	0.1123(a)	7.466(a)	40	ATRP1J	168
				0.1393(b)	14.792(b)			
		•NO <sub>3</sub>	SVTRP2	0.5013(a)	110.77(a)	40	ATRP2J	168
				0.4542(b)	133.73(b)			
Isopreno (ISOP/ISOPRENE)	68	•OH	SVISO1	0.232	116.01	40	AISO1J	96
			SVISO2	0.0288	0.617		AISO2J	96
Sesquiterpenos (SESQ/SESQ)	204	•OH, O <sub>3</sub> ,	SVSQT	1.300(a)	12.193(a)	40	ASQTJ	378
				1.537(b)	24.984(b)			
AOS no volátil								
Precusores (CB05/SAPRC99)	PM <sub>COV</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Activador		k <sub>OLIG</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>ACID</sub> (m <sup>3</sup> nmol <sup>-1</sup> )		Especie AOS (C <sub>AER,i</sub> )	PM <sub>AOS</sub> (g mol <sup>-1</sup> )
Isopreno (ISOP/ISOPRENE)	68	H <sup>+</sup>			0.00361		AISO3J	162
			Oligomerización	tiempo	9.6x10 <sup>-6</sup>		AOLGBJ	252

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo se ha tratado la formación de los AOS de origen biogénico en el módulo AERO5 del modelo de calidad del aire CMAQv4.7. Dados los requerimientos computacionales de un modelo 3-D de calidad del aire como CMAQ, el proceso real se encuentra reducido a la formación directa de un máximo de dos compuestos semivolátiles a partir de la oxidación de cada especie precursora (isopreno, monoterpenos y sesquiterpenos) según el modelo de Odum. Este modelo de dos productos es una simplificación por la cual se considera que todos los compuestos semivolátiles formados a partir de la oxidación de un COV precursor se pueden agrupar en un máximo de dos especies genéricas, cada una de ellas definida por su coeficiente estequiométrico másico de formación ( $\alpha_i$ ) y su concentración de saturación ( $C_i^*(T)$ ) que define su volatilidad y su capacidad de condensación para formar AOS. Los cálculos desarrollados por Schell *et al.* (2001), basados en la teoría de Pankow, son los empleados en el módulo AERO5 para simular la condensación de los compuestos semivolátiles y la consiguiente formación de las especies de AOS. Como consecuencia del avance en el conocimiento de los procesos de formación de los AOS durante los últimos años, el módulo AERO5 incluye también vías de formación de especies de AOS no volátil, formado a partir de las especies de AOS semivolátil mediante procesos de oligomerización o por la influencia de la acidez del medio.



**4. EXPERIMENTOS DE FOTO-OXIDACIÓN  
EN LA CÁMARA EUPHORE.  
EXPERIMENTOS MAOS**

---



## 4.1 Cámaras de simulación atmosférica EUPHORE

Las instalaciones del CEAM (Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo), en Paterna (Valencia), cuentan con dos cámaras de simulación atmosférica conocidas como fotorreactores EUPHORE (*EUropean PHOto-REactor*). Estas cámaras son una referencia a nivel mundial para el estudio de procesos químicos atmosféricos, ya que ofrecen un sistema de estudio con condiciones muy similares a las de la atmósfera real, y muchos grupos de investigación las han utilizado para el estudio de la formación de los AOS a partir de diferentes COVs precursores (*Borrás and Tortajada-Genaro, 2012; Hu and Kamens, 2007; Johnson et al., 2004; Martín-Reviejo and Wirtz, 2005; Spittler et al., 2006; Vivanco et al., 2011b; Winterhalter et al., 2003*). Cada cámara consiste en una estructura de teflón semiesférica con un volumen aproximado de 200 m<sup>3</sup>, soportada sobre una superficie de placas de aluminio también cubierta por teflón en su parte interior. La Figura 4.1 muestra varias fotografías de una de las cámaras:



**Figura 4.1.** (a) Vista aérea de la cámara de simulación atmosférica EUPHORE (extraída de [www.euphore.es](http://www.euphore.es)). (b-d) Proceso de apertura de la cubierta metálica que la protege (*Vivanco and Santiago, 2010*).

La cubierta de teflón semiesférica se encuentra sujeta por una estructura metálica en forma de cruz construida fuera de la cámara (Figura 4.1a). El hecho de que se utilice teflón como cubierta de los reactores se debe a su transparencia a la luz solar, ya que permite la transmisión de aproximadamente un 80 % de la luz en el rango de 280-640 nm, intervalo en el que tienen lugar los procesos fotoquímicos de la atmósfera. Para compensar el calor producido durante los experimentos por la exposición prolongada a la luz solar, el soporte de aluminio se puede refrigerar mediante un sistema de tubos de agua a 5 °C, pudiéndose así conservar la temperatura de la cámara dentro del rango ambiental. Para mejorar la homogeneización de la temperatura, cada cámara cuenta también con un sistema de ventiladores mecánicos en la base que, además, sirven como sistema de mezclado de los contaminantes introducidos. El aire que se utiliza en la cámara es aire atmosférico, purificado y secado antes de su introducción. La cámara está protegida por una cubierta metálica, de forma que cuando no se utiliza o se desean realizar experimentos en ausencia de luz solar ésta permanece cerrada (Figura 4.1b). Cuando se realizan experimentos que requieren la presencia de luz solar, como los experimentos de foto-oxidación realizados en este trabajo, la cubierta metálica se abre (Figura 4.1c) hasta quedar totalmente replegada en la base de la cámara (Figura 4.1d).

## 4.2 Instrumentación de la cámara

Las cámaras EUPHORE cuentan con una gran variedad de técnicas analíticas para la medición de compuestos gaseosos y partículas. Además, también se miden variables físicas básicas como la temperatura, presión, humedad relativa y la radiación solar. Los instrumentos de medida se encuentran en un laboratorio situado bajo las cámaras y comunicado con la base de éstas. Desde el laboratorio se realiza la monitorización y control de los experimentos, de forma que allí también se produce la introducción de contaminantes previa a la realización de los experimentos. La Figura 4.2 muestra la distribución de los diferentes instrumentos de medida en la base de la cámara (Figura 4.2a) (adaptada de *Borrás and Tortajada-Genaro, 2012*), así como del laboratorio situado debajo (Figura 4.2b).

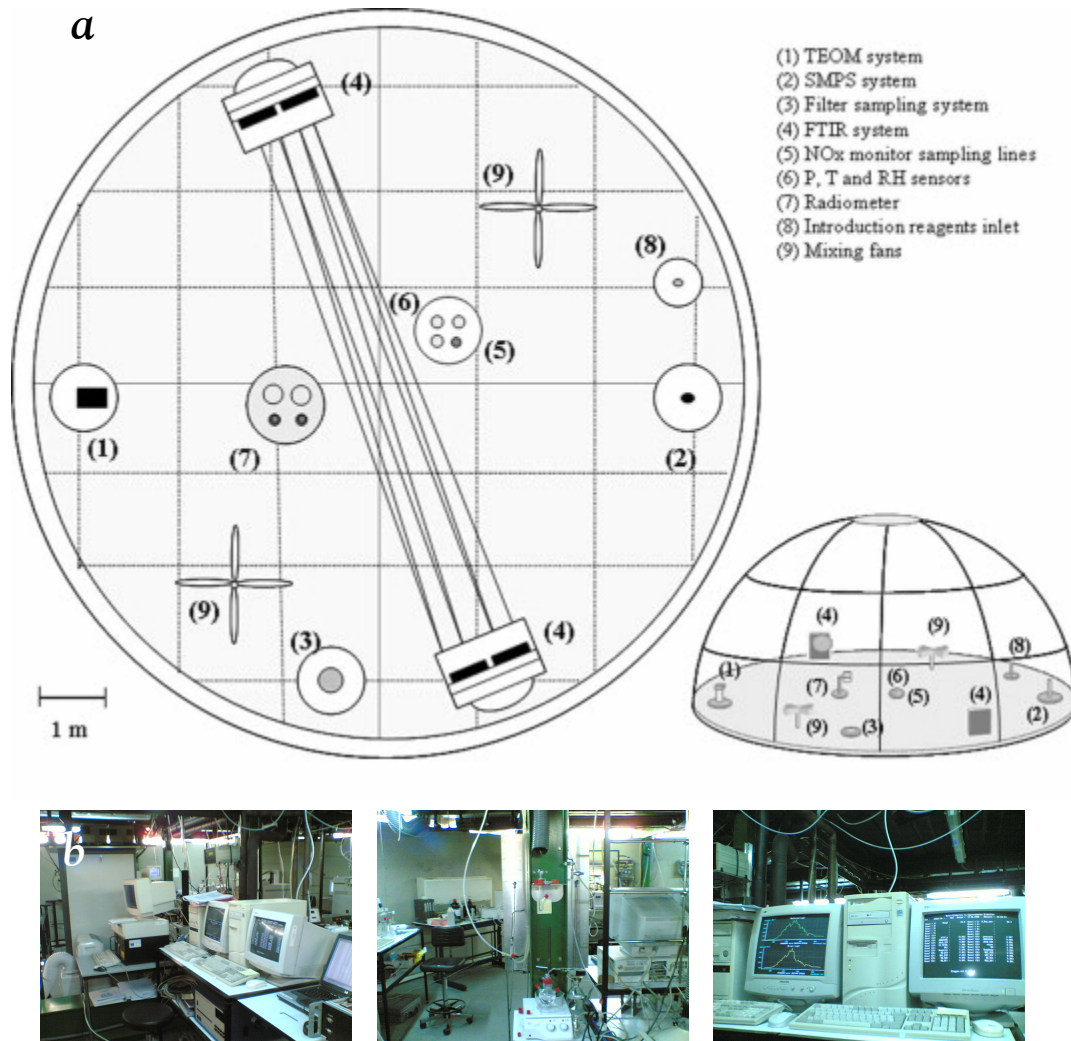


Figura 4.2. (a) Distribución de los equipos de medida en la base de la cámara EUPHORE (extraída de Borrás and Tortajada-Genaro, 2012), (b) laboratorios de seguimiento situados bajo las cámaras.

A continuación, se describen las diferentes técnicas analíticas y equipos de las instalaciones del CEAM utilizados para la monitorización de los experimentos realizados en la cámara EUPHORE.

#### 4.2.1 Medición de las variables físicas

Las principales variables físicas medidas fueron presión, temperatura y humedad relativa. Para la presión, se utilizó un barómetro AIR DB-VOC Sirsa, mientras que la temperatura y la humedad relativa se midieron utilizando un higrómetro WALZ Modelo TS-2.

#### 4.2.2 Medición de compuestos gaseosos

- **Cromatografía de gases simple (GC).** En las cámaras EUPHORE existen dos tipos de cromatógrafos de gases simple: el cromatógrafo con detector de foto-ionización (FISONS GC-8160-PID/FID), que se ha utilizado para medir la evolución de los COVs precursores y productos de oxidación, y el cromatógrafo con detector de captura de electrón (FISONS 80-ECD), con el que se midió el peroxiacetilnitrato (PAN). Ambos ofrecen una resolución temporal de 10 – 15 minutos.
- **Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS).** Al igual que el GC, se utiliza para la medición de compuestos orgánicos (COVs precursores y productos de oxidación). Permite una separación más precisa de los compuestos debido al espectro característico de cada molécula que proporciona la espectroscopia de masas, a costa de una menor resolución temporal (40 – 50 minutos aproximadamente). El cromatógrafo utilizado en la cámara fue un GC/MS-Varian 3800 acoplado a un espectrómetro de masas MS Saturn 2000.
- **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).** Permite la medición tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Para efectuar la medición, el haz infrarrojo del espectrómetro (Nicolet Magna 550) pasa por dos pares de espejos reflectores como el que se muestra en la Figura 4.3, situados uno frente a otro en el interior de la cámara. Dada la gran cantidad de barridos que realiza de una misma muestra, ofrece valores promedio cada 10 minutos.
- **Monitores.** Utilizados para la medición de compuestos inorgánicos. Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) se monitorizaron con un Eco Physics AG model AL ppt 77312, que mide el monóxido de nitrógeno (NO) mediante su reacción con ozono, y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) mediante su transformación a NO utilizando una lámpara de xenón de alta presión. Las medidas de ozono y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) se realizaron mediante absorción ultravioleta utilizando monitores ML9810-SN2028 y SO2-DASIBI 4180 UV respectivamente. Todos los monitores tienen la ventaja de su gran resolución temporal (1 minuto).

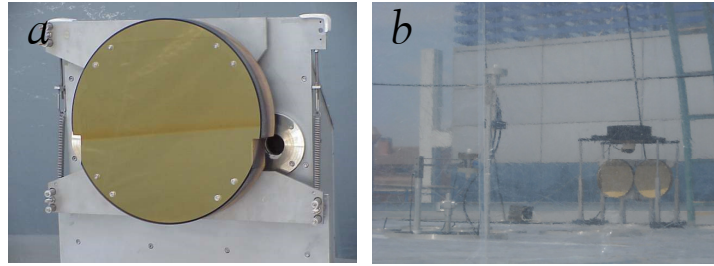


Figura 4.3. (a) Espejo de transmisión del haz IR del FTIR individual. (b) Espejo instalado en el interior de la cámara EUPHORE

#### 4.2.3 Medición de aerosoles

Para la medición de la concentración de los aerosoles formados en los experimentos se utilizaron dos técnicas:

- **SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)**. El SMPS basa su medida en la creación de un campo electrostático que contabiliza el número y tamaño de las partículas en función de su movilidad. Ofrece medidas volumétricas de la concentración de aerosol ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ) con una resolución temporal de 5 minutos, cuya conversión a concentraciones máscicas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) depende de la densidad de partícula que se estime. El SMPS, modelo TSI 3080, consta de un analizador diferencial de movilidad (DMA, *Differential Mobility Analyser*) modelo 3081 DMA y de un contador de partículas condensadas (CPC, *Condensation Particle Counter*) modelo 3022A CPC.
- **TEOM (Tapered Element Oscillating Monitor)**. Basa su medida en una balanza de gran precisión en la que se depositan las partículas de aerosol. Al depositarse las partículas, se produce en la balanza una oscilación medida por un equipo óptico, que la traduce en una concentración máscica ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Este sistema permite obtener concentraciones de aerosol con una resolución temporal de 1 minuto. El instrumento utilizado fue un 1400a Rupprecht & Patashnick.

Adicionalmente, en algunos de los experimentos se ha realizado una caracterización química del aerosol producido, mediante su recogida en un sistema de

filtros y su posterior análisis. El sistema consiste en un soporte cilíndrico (Millipore, Billerica, MA, USA) en el que se introducen filtros porosos de fibra de cuarzo. Durante los experimentos se recogieron varias muestras de bajo volumen, para las que se hizo pasar un flujo de aire de la cámara al sistema de recogida de 10 L min<sup>-1</sup> durante 60 minutos. Una vez terminado cada experimento, se recogió una muestra de alto volumen, para la cual se utilizó un flujo de aire de 70 L min<sup>-1</sup> durante 60 – 120 minutos. Tras la recogida de muestras en los filtros, éstos transportaron al CIEMAT, donde el Dr. Miguel Sánchez y su equipo de la División de Química determinaron la concentración de sulfatos, nitratos y amonio mediante cromatografía líquida iónica (CI) con un cromatógrafo Dionex DX-500.

Para concluir, las diferentes técnicas analíticas, instrumentos utilizados y compuestos medidos con cada una de ellas se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Técnicas analíticas, instrumentos de medida utilizados y compuestos medidos

Técnica Analítica	Instrumento	Compuestos Medidos
<b>Variables Físicas</b>		
Barómetro	AIR DB-VOC. Sirsa	Presión
Higrómetro	WALZ Modelo TS-2	Humedad relativa, temperatura
<b>Compuestos en fase gas</b>		
GC	FISONS GC-8160-PID-FID/ 80-ECD	Compuestos orgánicos / PAN
GCMS	GC/MS-Varian 3800 / Saturn 2000	Compuestos orgánicos
FTIR	Nicolet Magna 550	Compuestos orgánicos e inorgánicos
Monitores	ML9810-SN2028	Ozono
	Eco Physics AG model AL ppt 77312	NO <sub>x</sub>
	SO <sub>2</sub> -DASIBI 4180 UV	SO <sub>2</sub>
<b>Aerosol</b>		
SMPS	TSI 3080	Concentración de aerosol
TEOM	1400a Rupprecht & Patashnick	Concentración de aerosol
Filtros	Millipore, Billerica, MA, USA	Caracterización química de aerosol
- IC	- Dionex DX-500	- Sulfatos, nitratos y amonio

### 4.3 Diseño de los experimentos MAOS

Los experimentos realizados en esta tesis forman parte de las campañas llevadas a cabo en los años 2008, 2009, 2010 y 2011 dentro del proyecto MAOS (“Mejora de la predicción de aerosoles orgánicos secundarios en los modelos de calidad del aire”, CGL2008-02260/CLI) concedido por el antiguo Ministerio de Ciencia e Innovación a la investigadora Dra. Marta García Vivanco (Vivanco and Santiago, 2010; 2011; Vivanco et al., 2011a; Vivanco et al., 2011b). El objetivo principal del proyecto fue la evaluación del potencial de formación de los AOS, bajo diferentes condiciones experimentales, de la foto-oxidación de diferentes mezclas multicomponente de compuestos orgánicos volátiles (COVs), tanto de tipo antropogénico (mezcla de tolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, *o*-xileno y octano) como biogénico (mezcla de  $\alpha$ -pineno, limoneno e isopreno) en presencia de ácido nitroso (HONO) como agente oxidante. Para este trabajo, se seleccionaron los experimentos de tipo biogénico, aquellos cuya mezcla de COVs consistió en isopreno y los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno. La Tabla 4.2 muestra el diseño teórico de los experimentos (denominados por su fecha de realización, *ddmmaa*). De aquí en adelante, nos referiremos a estos experimentos como experimentos MAOS.

Tabla 4.2. Diseño teórico de los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE

Exp.	Descripción del experimento
250608	Mezcla Base 2008 (200 ppb Iso, 100 ppb $\alpha$ -pin, 100 ppb Limo) + 100 ppb HONO + 20% HR
240609	Mezcla Base 2009 (120 ppb Iso, 60 ppb $\alpha$ -pin, 60 ppb Limo) + 100 ppb HONO + 0% HR
051009	Mezcla Base 2009 + 100 ppb NO <sub>x</sub> (NO + NO <sub>2</sub> ) + 20% HR
141009	Mezcla Base 2009 + 100 ppb HONO + 50% HR
261009	Mezcla Base 2009 + 50 ppb HONO + 20% HR
271009	Mezcla Base 2009 (sin isopreno) + 100 ppb HONO + 20% HR
291009	Mezcla Base 2009 + 300 ppb HONO + 20% HR
111109	Mezcla Base 2009 + 100 ppb HONO + 20% HR + 500 ppb SO <sub>2</sub>
070610	Mezcla Base 2009 + 200 ppb HONO + 20% HR + 500 ppb SO <sub>2</sub>
170611	Mezcla Base 2009 + 100 ppb HONO + 80% HR

Debido a los procesos de dilución que sufren los reactivos en el interior de la cámara (introducción de aire de los laboratorios en la cámara durante la toma de muestras), las pérdidas en pared (moléculas que se adhieren a las paredes de la cámara) y los límites de detección de los instrumentos de medición, las concentraciones iniciales de los reactivos deben ser mucho más elevadas que los niveles atmosféricos, para poder así ser medidos a lo largo de los experimentos. Tomando como ejemplo las concentraciones medias diarias para una zona rural medidas por *Lamanna and Goldstein* (1999), las concentraciones de COVs utilizadas en los experimentos representan un aumento de las concentraciones ambientales en el rango de  $10^2$  -  $10^3$  (*Lamanna and Goldstein*, 1999). La composición de las dos mezclas base empleadas (2008 y 2009) está basada en las concentraciones ambientales medidas en una zona rural del norte de España (*Parra et al.*, 2006).

Una vez diseñados los experimentos, el personal del CEAM fue el encargado de introducir en la cámara las concentraciones seleccionadas. En cada experimento, las concentraciones de los reactivos se introdujeron con la cámara cerrada, así como el nivel de humedad relativa deseado (introduciendo en la cámara agua pulverizada). Al tratarse

de ensayos de foto-oxidación, los experimentos comienzan una vez que se abre la cubierta metálica de la cámara, de modo que la luz solar fotoliza al agente oxidante HONO y los radicales  $\cdot\text{OH}$  formados comienzan la oxidación de los COVs precursores, formándose productos de oxidación cada vez menos volátiles que acaban condensando y formando los AOS. La Figura 4.4 muestra un esquema del proceso de foto-oxidación que ocurre dentro de la cámara EUPHORE. Las concentraciones reales de cada experimento, medidas en el momento de apertura de la cámara, se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Condiciones reales en el momento de apertura de la cámara de los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE

Exp.	Iso (ppb)	$\alpha$ -pin (ppb)	Limo (ppb)	HONO (ppb)	NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	SO <sub>2</sub> (ppb)	COVs/NO <sub>x</sub> (ppbC/ppbNO <sub>x</sub> )	T (K)	HR (%)
250608	190	100	100	170	23			15	299	11
240609	107	66	58	99	34	128		7	302	0.5
051009	121	64	56		43	26		26	298	17
141009	92	50	50	87	48			11	298	30
261009	122	71	40	53	41			18	297	19
271009		63	65	101	32			10	294	8
291009	99	59	53	307	150			4	295	8
111109	120	58	58	40	244	89	513	4	294	19
070610	88	79	76	165	198		461	6	302	20
170611	73	40	75	78	47			12	301	70

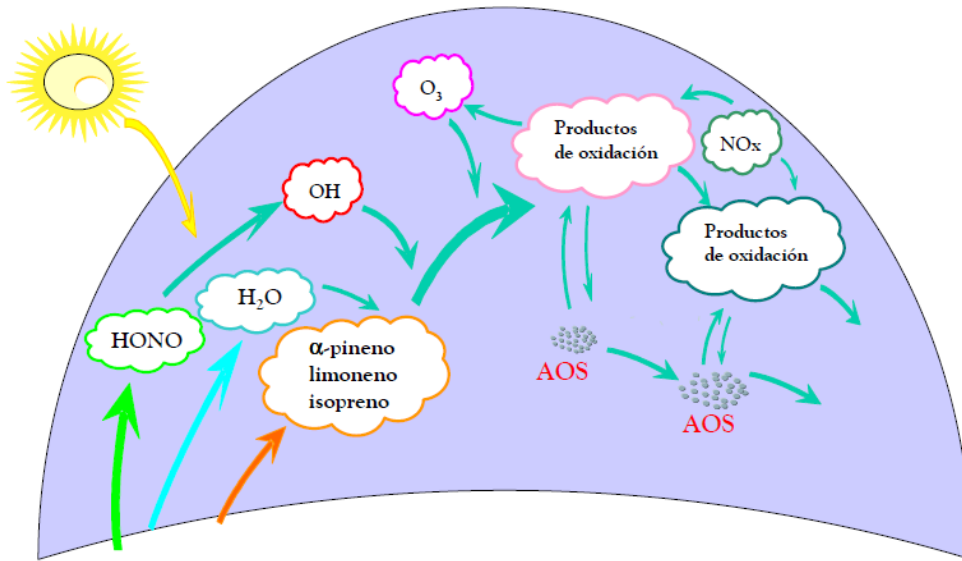


Figura 4.4. Esquema del proceso de foto-oxidación y posterior formación de los AOS a partir de los COVs introducidos en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE

Todos los experimentos tuvieron una duración en el rango de 3 – 6 h desde el momento de apertura de la cámara a la luz solar. Debido al nivel de las concentraciones introducidas en la cámara (< 1 ppm) y al sistema de inyección utilizado, resulta muy difícil introducir exactamente las concentraciones teóricas deseadas, así como repetir las concentraciones de los reactivos en dos experimentos distintos. Además, en el periodo de tiempo que transcurre entre la introducción de los reactivos y la apertura de la cámara, existen pequeñas pérdidas de concentración por depósito en las paredes, tanto de los COVs y el HONO como del agua pulverizada utilizada para generar los niveles deseados de humedad relativa.

Las concentraciones iniciales de HONO y SO<sub>2</sub> se midieron utilizando el FTIR (excepto en el experimento 170611, en el que el HONO se midió con monitor debido a la ausencia de FTIR), mientras que para los NO<sub>x</sub> se utilizaron los monitores. En el caso de los COVs, se utilizó para su medida la cromatografía de gases (GC o GCMS) o el FTIR en función de la disponibilidad en cada experimento. Todos los reactivos se introdujeron por la base de la cámara. Los COVs y el SO<sub>2</sub> se introdujeron directamente, mientras que el ácido nitroso (HONO) se sintetizó en los laboratorios del CEAM mediante la adición de nitrito de sodio (NaNO<sub>2</sub>) a una disolución de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Como resultado de esta síntesis, junto con el HONO se produjo la

introducción involuntaria en la cámara de cantidades de NO y NO<sub>2</sub> que, en algunos casos, fueron bastante elevadas. Con el fin de calibrar la pérdida por dilución de los compuestos dentro de la cámara, en cada experimento se introdujeron también 5 mL de hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>), un compuesto inerte cuya degradación a lo largo del experimento indica la caída de concentración debido a la dilución.

#### 4.4 Tratamiento de los datos experimentales

En esta sección, se muestran los distintos tratamientos realizados de los datos medidos, tanto en fase gas como partícula, en los experimentos MAOS.

##### 4.4.1 Compuestos en fase gas

###### 4.4.1.1 Corrección de las pérdidas por dilución

El hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>) introducido al comienzo de cada experimento en la cámara se utilizó para determinar la caída de concentración por dilución de los compuestos gaseosos. Esta dilución se debe principalmente a la pérdida de volumen de aire que se produce en la cámara durante las tomas de muestras que se realizan, lo que requiere que se introduzca aire para mantener el volumen de la cámara, diluyéndose así la concentración de los contaminantes. Como consecuencia, las medidas experimentales de la evolución de los compuestos gaseosos realizadas con las diferentes técnicas deben corregirse para considerar este proceso de dilución. Al ser el SF<sub>6</sub> un compuesto químicamente inerte, la caída de concentración que sufre en cada experimento se utilizó para calcular la pérdida de concentración por dilución. La caída de concentración puede considerarse como una reacción con cinética de primer orden:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_{DIL}C(t) \quad (4.1)$$

$$\ln(C(t)/C_0) = -k_{DIL}t \quad (4.2)$$

la expresión 4.2 representa la versión integrada y lineal de la ecuación cinética 4.1, donde C<sub>0</sub> y C(t) son las concentraciones de SF<sub>6</sub> (ppb) medidas por FTIR en el momento

de introducción del compuesto en la cámara y en cada tiempo  $t$  (min) respectivamente, y  $k_{DIL}$  es la constante cinética de desaparición de  $SF_6$  por dilución ( $min^{-1}$ ). Ajustando linealmente las gráficas  $Ln(C(t)/C_0)$  vs  $t$  obtenidas en cada experimento, se obtienen las constantes  $k_{DIL}$  resumidas en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Constantes cinéticas de pérdida por dilución ( $k_{DIL}$ ) y coeficientes de correlación de los ajustes ( $R^2$ ) obtenidos a partir de los datos experimentales de FTIR para el  $SF_6$  en cada experimento MAOS

	250608	240609	051009	141009	261009
$k_{DIL}$ ( $min^{-1}$ )	7.5E-4	5.4E-4	6.7E-4	4.7E-4	5.6E-4
$R^2$	0.97	0.99	0.99	0.99	0.99
	271009	291009	111109	070610	170611 <sup>a</sup>
$k_{DIL}$ ( $min^{-1}$ )	5.0E-4	4.0E-4	7.5E-4	7.5E-4	7.1E-4
$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99

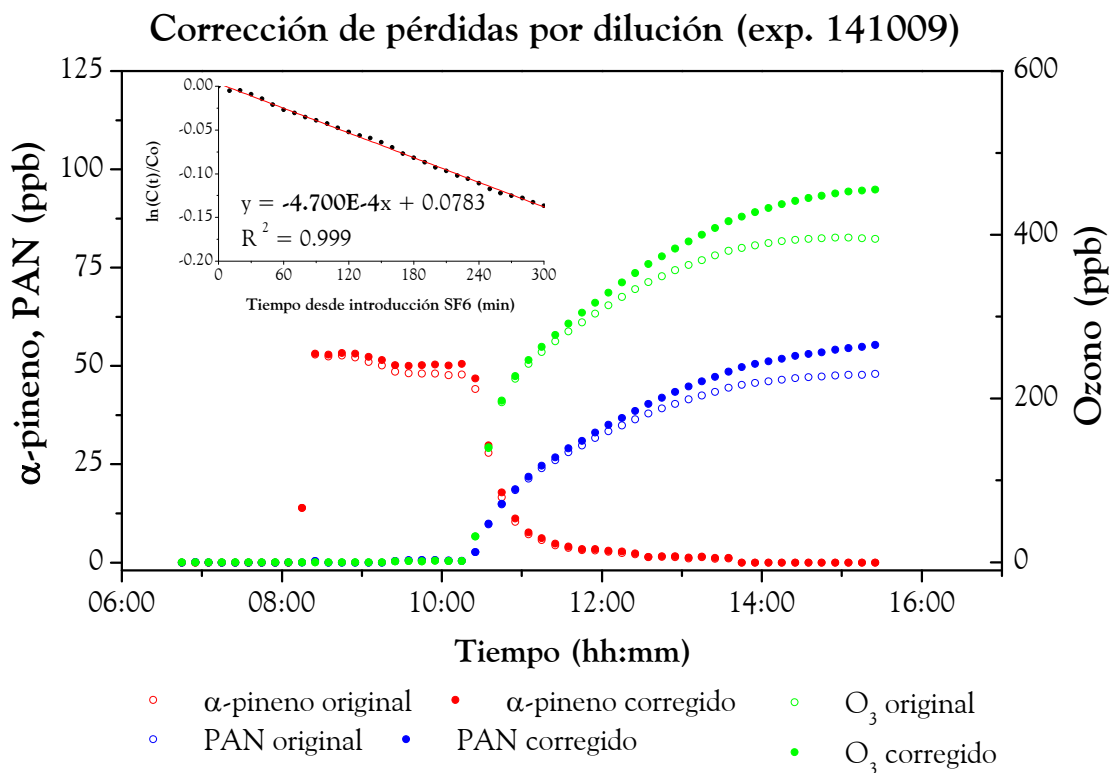
<sup>a</sup> En el experimento 170611 no se dispuso de FTIR, por lo que los datos de  $SF_6$  se obtuvieron de otro experimento realizado durante la misma campaña de 2011 dentro del proyecto CGL2008-02260/CLI

Una vez obtenidas los valores de  $k_{DIL}$ , la concentración corregida por dilución de cada compuesto gaseoso medido en los experimentos se obtiene con la siguiente expresión:

$$C(t)_{CORR} = C(t) \exp(k_{DIL}(t - t_0)) \quad (4.3)$$

siendo  $C(t)$  y  $C(t)_{CORR}$  las concentraciones original y corregida por dilución del compuesto a tiempo  $t$ , y  $t_0$  el tiempo inicial de referencia. Para los reactivos (COVs, HONO,  $NO_x$  y  $SO_2$  en los experimentos 111109 y 070610),  $t_0$  es el momento de introducción en la cámara de cada uno de ellos, mientras que para los productos de oxidación es el momento de apertura de la cámara a la luz solar. Por tanto, el término  $(t - t_0)$  de la expresión 4.3 representa la diferencia en minutos entre el tiempo de medida  $t$  y el tiempo de referencia  $t_0$ . La Figura 4.5 muestra un ejemplo del cálculo de la constante de dilución  $k_{DIL}$  y del efecto de la corrección en la concentración de algunos compuestos ( $\alpha$ -pineno, peroxiacetilnitrato y ozono) para el experimento 141009. La corrección de los datos experimentales de concentración del resto de compuestos en éste y en el resto de experimentos se realizó de forma análoga. Como se observa, el efecto de la corrección

en la concentración de los compuestos aumenta a medida que transcurre el experimento, al aumentar el término  $(t-t_0)$ .



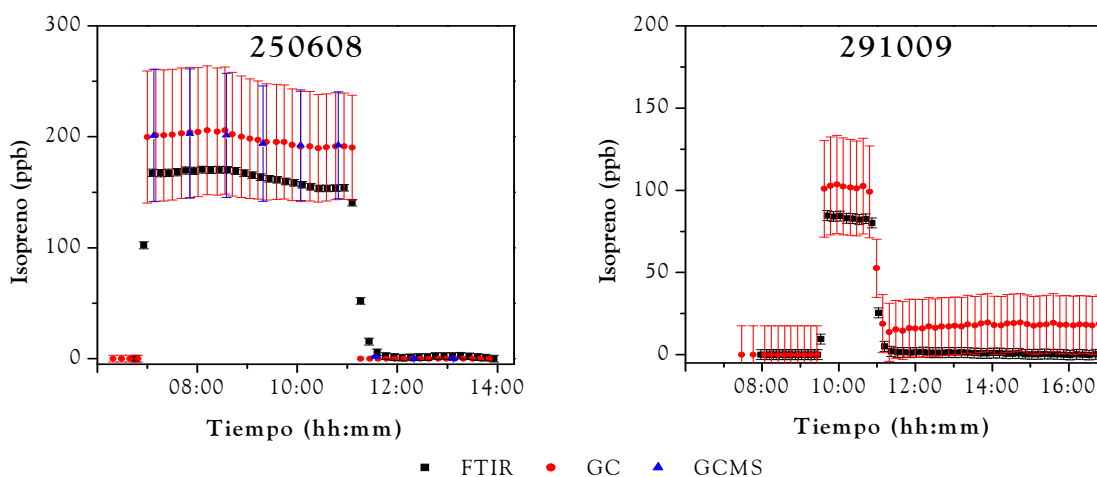
**Figura 4.5.** Cálculo de la constante de dilución  $k_{DIL}$  (gráfica interior) y efecto de la corrección en la concentración de  $\alpha$ -pineno, peroxiacetilnitrato (PAN) y ozono para el experimento 141009 (gráfica exterior).

#### 4.4.1.2 Perfiles experimentales de los contaminantes

El Anexo A muestra la evolución de los contaminantes medidos con las técnicas analíticas disponibles en cada experimento para cada compuesto, así como los puntos de introducción de los reactivos (HONO, COVs, NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>), agua y los momentos de apertura y cierre de la cámara. Además de los perfiles de caída de los reactivos, se muestra también la formación de productos de oxidación inorgánicos como el ozono o el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) así como productos de oxidación comunes de los tres COVs como el peroxiacetilnitrato (PAN), acetona, formaldehído o ácidos fórmico y acético. También se midieron compuestos propios de la oxidación del isopreno, como el glicoxal,

metilglioxal, metilvinilacetona (MVK) y la metacroleína, así como el pinonaldehído, propio de la oxidación del  $\alpha$ -pineno (Carlton *et al.*, 2009; Jaoui and Kamens, 2001).

Algunos de los compuestos fueron medidos con más de una técnica, como es el caso del ozono (medido con monitor y FTIR), de los COVs precursores (medidos con GC, GCMS y/o FTIR en función del experimento) o de algunos productos como el peroxiacetilnitrato (PAN, medido con FTIR y GC en algunos experimentos). En la mayoría de los casos, las diferentes técnicas mostraron una similitud aceptable a la hora de medir la evolución de los compuestos, por lo que en las gráficas presentadas en el Anexo A se muestra una única técnica para cada compuesto. Sin embargo, en algunos casos concretos se detectaron ciertas discrepancias entre las técnicas a la hora de medir la evolución del COV precursor isopreno. La Figura 4.6 muestra un ejemplo de estas discrepancias, comparando la evolución del isopreno con las diferentes técnicas en los experimentos 250608 y 291009.



**Figura 4.6.** Evolución del isopreno introducido en los experimentos 250608 (izquierda) y 291009 (derecha) según las técnicas de medición empleadas. Las barras de error representan el error asociado a cada técnica de medida.

En ambos experimentos se observa que, a partir de la introducción del isopreno en la cámara (a las 7:00 en 250608 y 10:00 en 291009 aprox.) la medición de FTIR (cuadrados negros) está por debajo de las medidas de GC y GCMS (círculos rojos y triángulos azules, respectivamente). Las técnicas cromatográficas ofrecieron mediciones

más aproximadas a las concentraciones teóricas de isopreno introducidas en los experimentos por el personal del CEAM (200 ppb en 250608 y 120 ppb en 291009), por lo que fueron seleccionadas para obtener las concentraciones iniciales en el momento de apertura de la cámara dadas en la Tabla 4.3 (190 ppb en 250608 según GCMS y 99 ppb en 291009 según GC). Éste fue el procedimiento que se siguió para la selección de las técnicas analíticas mostradas en el Anexo A. Sin embargo, en el experimento 291009 se observa también que la concentración de isopreno medida con GC (círculos rojos) no desaparece por completo a lo largo del experimento, como sí ocurre con FTIR y como, por otro lado, debe ocurrir dada su alta constante cinética de reacción con los radicales  $\bullet\text{OH}$  presentes en el medio. Este comportamiento, encontrado también en la evolución del isopreno de los experimentos 261009 y 111109, pudo ser provocado por la aparición de compuestos de oxidación desconocidos en la misma zona del cromatograma en la que se encuentra el isopreno, lo cual pudo inducir a medidas falseadas de su evolución. En los experimentos en los que ocurrió este comportamiento, se tomaron las concentraciones iniciales dadas por GC como representativas, ya que fueron más cercanas a las teóricas introducidas en la cámara, mientras que, una vez abierta la cámara, se consideró el perfil de caída de isopreno dado por FTIR como el más fiable.

#### 4.4.2 Aerosol secundario

##### 4.4.2.1 Densidad de aerosol

A la hora de tratar los datos experimentales de concentración de aerosol medidos en los experimentos, es necesario homogeneizar las medidas realizadas con las técnicas SMPS y TEOM. Las medidas de TEOM son medidas gravimétricas que indican la masa de aerosol depositada en la balanza del instrumento en cada momento, expresada como concentración másica ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). En cambio, las medidas de SMPS son de tipo volumétrico ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ), por lo que es necesario convertirlas a concentraciones másicas para poder equipararlas a las medidas de TEOM. Para ello, es necesario definir una densidad de aerosol con la que convertir las concentraciones volumétricas en concentraciones másicas según la siguiente expresión:

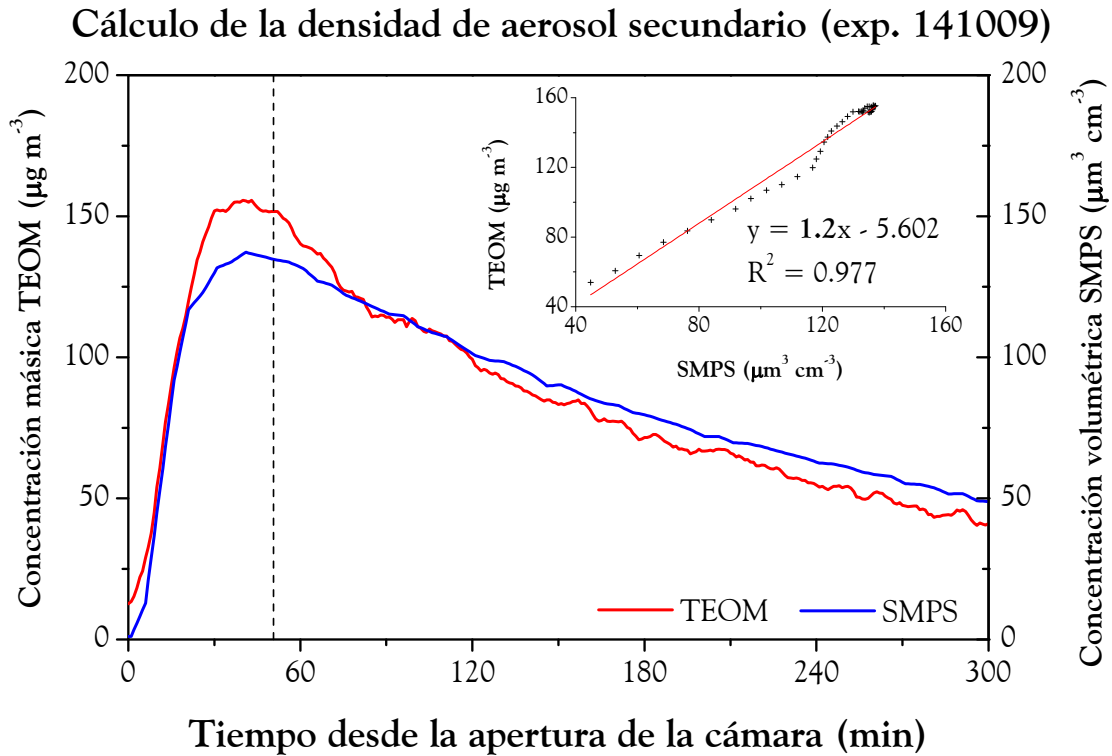
$$M(t) (\mu\text{g m}^{-3}) = M(t) (\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}) \times \rho (\text{g cm}^{-3}) \quad (4.4)$$

donde  $M(t)$  representa la concentración de aerosol medida con SMPS, ya sea en unidades volumétricas ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ) o másicas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) a tiempo  $t$ . En este trabajo, se han calculado experimentalmente las densidades del aerosol secundario generado en cada uno de los experimentos mediante la regresión lineal de los datos másicos de TEOM frente a los volumétricos de SMPS. La pendiente ajustada de las gráficas TEOM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) vs SMPS ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ) de cada experimento indica la densidad del aerosol secundario producido, siguiendo el procedimiento planteado por *Martín-Reviejo and Wirtz (2005)* para sus experimentos en la cámara EUPHORE. Para cada experimento, se ha seleccionado el rango de datos que abarca desde la apertura de la cámara (tiempo cero) a la máxima producción de aerosol, antes de que los procesos de pérdidas dominen la evolución del aerosol. La Figura 4.7 muestra el ejemplo del ajuste de los datos para el experimento 141009 y el conjunto de las densidades calculadas se muestran en la Tabla 4.5 (en el experimento 170611 no se pudo realizar el cálculo, ya que no se dispuso de medidas de TEOM).

**Tabla 4.5.** Densidades de aerosol secundario ( $\rho$ ,  $\text{g cm}^{-3}$ ) calculadas experimentalmente mediante ajuste lineal de las gráficas TEOM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) vs SMPS ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ). Entre paréntesis se muestra el valor estándar de densidad elegido para los experimentos con densidades anómalas

	250608	240609	051009	141009	261009
$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$1.5 \pm 0.02$	$1.9 \pm 0.02$ (1.3)	$0.8 \pm 0.02$ (1.3)	$1.2 \pm 0.02$	$1.1 \pm 0.02$
$R^2$	0.96	0.99	0.99	0.98	0.99
	271009	291009	111109	070610	170611 <sup>a</sup>
$\rho(\text{g cm}^{-3})$	$1.3 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.02$	$1.1 \pm 0.02$	$1.8 \pm 0.02$ (1.3)	1.3
$R^2$	0.98	0.95	0.98	0.99	-

<sup>a</sup> En el experimento 170611 no se pudo realizar el cálculo al no estar disponible el TEOM, por lo que se eligió el valor estándar  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$



**Figura 4.7.** Cálculo de la densidad de aerosol secundario mediante ajuste lineal de la gráfica TEOM ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) vs SMPS ( $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ) para el experimento 141009. Los datos de TEOM y SMPS utilizados para el cálculo son los comprendidos desde la apertura de la cámara (tiempo cero) a la línea punteada (comienzo de la caída de concentración de aerosol)

Diferentes autores han propuesto en los últimos años valores de densidad para los AOS de origen biogénico dentro del rango  $1.1 - 1.5 \text{ g cm}^{-3}$  (Alfarra *et al.*, 2006; Bahreini *et al.*, 2005; Ng *et al.*, 2007; Offenberg *et al.*, 2007). Si bien las medidas experimentales de aerosol secundario utilizadas para el cálculo de las densidades de la Tabla 4.5 incluyen una fracción, generalmente pequeña, de aerosol secundario inorgánico (formado por nitratos y sulfatos), la mayoría de los experimentos muestran densidades dentro de dicho rango. En los experimentos 240609 y 070610 las densidades fueron excesivamente altas ( $1.9$  y  $1.8 \text{ g cm}^{-3}$ ), mientras que en el experimento 051009 fue demasiado baja ( $0.8 \text{ g cm}^{-3}$ ), por lo que se desestimaron y en su lugar se eligió un valor estándar de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  (mostrado entre paréntesis en la Tabla 4.5). El promedio de las densidades de aerosol del resto de experimentos fue de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$ .

El valor de densidad de aerosol obtenido en la Tabla 4.5 se empleó en cada experimento para la conversión de las medidas volumétricas de SMPS a medidas

másicas, según la expresión 4.4. En aquellos experimentos en los cuales las densidades experimentales fueron muy elevadas (240609 y 070610), muy bajas (051009) o no se pueden calcular (070610), se empleó el valor estándar de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$ .

#### 4.4.2.2 Corrección de las pérdidas totales

Al igual que ocurre con los datos experimentales de los compuestos en fase gas, las medidas experimentales de concentración de aerosol deben corregirse para considerar las pérdidas que se producen en la cámara. Además de las pérdidas por dilución anteriormente comentadas, las partículas también sufren pérdidas por adhesión a las paredes de teflón de la cámara, por lo que es necesario calcular las pérdidas totales de aerosol en cada experimento. El procedimiento para el cálculo de estas pérdidas totales, entendidas como la suma de las pérdidas por dilución y las pérdidas en pared, consiste en la medición de la concentración de aerosol una vez se cierra la cámara a la luz solar, ya que a partir de este momento puede asumirse que la caída de dicha concentración se debe principalmente a pérdidas por depósito en pared y dilución (Alfarra *et al.*, 2006; Martín-Reviejo and Wirtz, 2005). Al igual que las pérdidas de dilución, la velocidad de caída de la concentración de aerosol puede considerarse como un proceso cinético de primer orden, gobernado por la constante cinética de pérdida total  $k_{TOT}$ :

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_{TOT}M(t) \quad (4.5)$$

$$\ln(M(t)/M_0) = -k_{TOT}t \quad (4.6)$$

siendo  $M(t)$  y  $M_0$  las concentraciones másicas de aerosol medidas a tiempo  $t$  y en el momento de cierre de la cámara respectivamente. Ajustando linealmente las gráficas  $\ln(M(t)/M_0)$  vs  $t$  obtenidas a partir de los datos de SMPS y TEOM de cada experimento, se obtuvo una constante cinética de pérdida total ( $k_{TOT}$ ) para cada técnica en cada experimento, resumidas en la Tabla 4.6. El ajuste de los datos experimentales de SMPS muestra mejores coeficientes de correlación en todos los experimentos. Una posible razón de esta diferencia es el método de medida del TEOM, basado en la medida gravimétrica de las partículas depositadas en la balanza del instrumento, lo cual puede hacer las mediciones de esta técnica más sensibles a posibles resuspensiones del aerosol

en la cámara y a depósitos bruscos por el encendido y apagado de los ventiladores. Por esta razón, en el caso del experimento 271009 los datos de TEOM se corrigieron utilizando la constante  $k_{TOT}$  calculada a partir de los datos de TEOM del experimento 291009, debido a la mala correlación encontrada al ajustar los datos de TEOM (Tabla 4.6). Las constantes  $k_{TOT}$  calculadas se encuentran en el rango de  $0.002 - 0.007 \text{ min}^{-1}$ , siendo del mismo orden de magnitud que el valor de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $0.003 \text{ min}^{-1}$ ) calculado por otros autores en las cámaras EUPHORE (Hurley et al., 2001; Johnson et al., 2004; Martín-Reviejo and Wirtz, 2005).

**Tabla 4.6.** Constantes cinéticas de pérdida total ( $k_{TOT}$ ) y coeficientes de correlación de los ajustes ( $R^2$ ) obtenidos a partir de los datos experimentales de TEOM y SMPS

		250608	240609	051009	141009	261009
TEOM	$k_{TOT} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.004	0.005	0.006	0.007	0.007
	$R^2$	0.91	0.73	0.94	0.91	0.48
SMPS	$k_{TOT} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.003	0.004	0.006	0.004	0.004
	$R^2$	0.99	0.99	0.98	0.99	0.95
		271009 <sup>a</sup>	291009	111109	070610	170611 <sup>b</sup>
TEOM	$k_{TOT} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.003 (0.006)	0.006	0.002	0.004	
	$R^2$	-1.01	0.53	0.76	0.98	
SMPS	$k_{TOT} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.004	0.004	0.002	0.002	0.006
	$R^2$	0.99	0.94	0.98	0.96	0.99

<sup>a</sup> En el experimento 271009 se utilizó la  $k_{TOT}$  de TEOM del experimento 291009 (mostrada entre paréntesis), <sup>b</sup> en el experimento 170611 no se realizaron mediciones con TEOM

La corrección de los datos experimentales se realiza calculando las pérdidas de aerosol en cada paso temporal:

$$Pérdida_{t \rightarrow t+1} = M(t) - M(t) \exp(-k_{TOT}((t+1) - (t))) \quad (4.7)$$

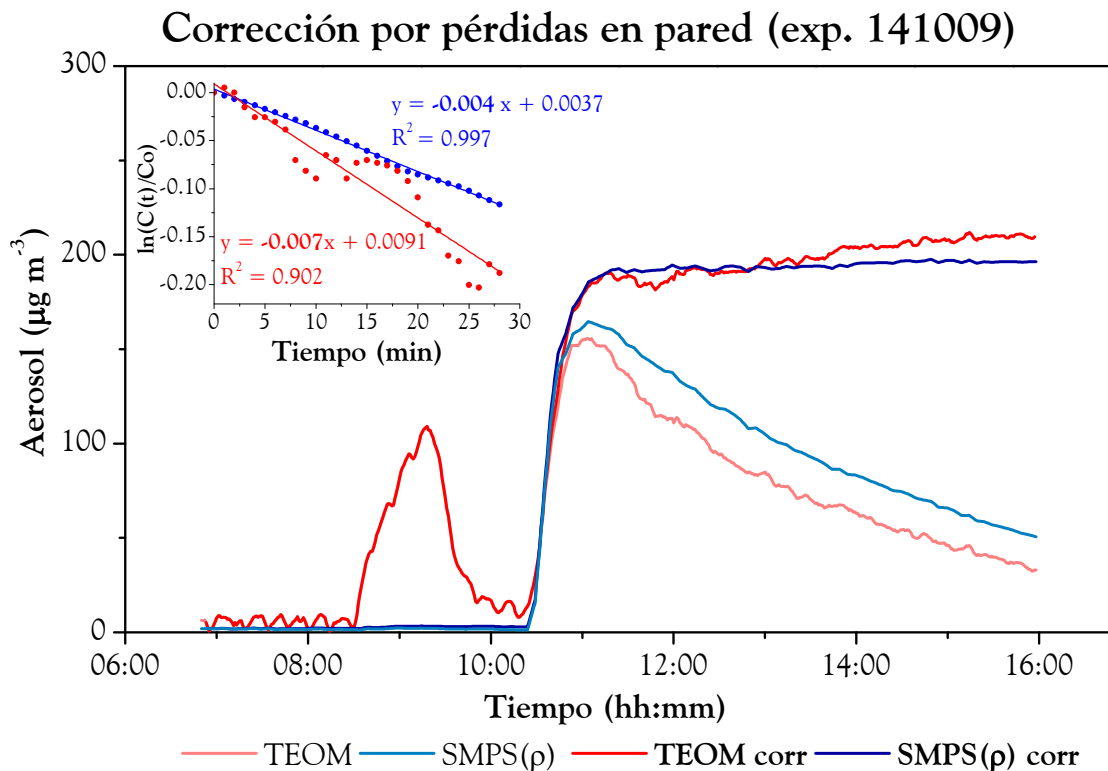
donde  $M(t)$  representa la concentración másica medida por el instrumento al comienzo del paso temporal  $((t+1) - (t))$ . El paso temporal del TEOM es 1 minuto, mientras que las medidas tomadas cada 5 minutos por SMPS fueron interpoladas para reducir el intervalo entre medidas a 1 minuto también. La expresión 4.7 indica la concentración másica de aerosol que se pierde en cada minuto, de modo que la concentración de aerosol corregida por pérdidas totales a tiempo  $t$ ,  $M(t)_{CORR}$ , se calcula como la concentración

medida experimentalmente,  $M(t)$ , más la pérdida de concentración acumulada hasta dicho tiempo  $t$ :

$$Pérdida\ Acumulada\ (t) = Pérdida_{t-1 \rightarrow t} + \sum_{i=1}^{t-1} Pérdida_{i-1 \rightarrow i} \quad (4.8)$$

$$M(t)_{CORR} = M(t) + Pérdida\ Acumulada\ (t) \quad (4.9)$$

siendo la pérdida acumulada a tiempo  $t$  (*Pérdida Acumulada* ( $t$ )) la suma de las pérdidas en cada paso de tiempo desde el tiempo cero (momento de apertura de la cámara) hasta tiempo  $t$ . La Figura 4.8 muestra un ejemplo del cálculo de la constante de pérdidas totales de aerosol  $k_{TOT}$  a partir del cierre de cámara (tiempo cero) con los datos de TEOM (rojo) y SMPS (azul) y del efecto de la corrección en la concentración de aerosol medido con TEOM (líneas rojas) y SMPS (líneas azules) para el experimento 141009.



**Figura 4.8.** Cálculo de la constante de pérdida total de aerosol  $k_{TOT}$  a partir de los datos de TEOM (rojo) y SMPS (azul), siendo el tiempo cero el momento de cierre de la cámara (gráfica interior) y efecto de la corrección en la concentración de aerosol medido por TEOM y SMPS ( $\rho$ ) para el experimento 141009 (inferior).

En el caso del experimento 141009, los datos de concentración másica de SMPS están calculados considerando una densidad de aerosol de  $1.2 \text{ g cm}^{-3}$  (según el valor experimental de la Tabla 4.5). En las medidas de TEOM, se observa un pico de concentración previo a la apertura de la cámara, dado por el depósito en la balanza de partículas de agua pulverizada introducidas para generar los niveles de humedad relativa requeridos en el experimento. Esta campana se produce para todos los experimentos en los que se introdujo agua pulverizada. La corrección de los datos experimentales de TEOM y SMPS se realizó de forma análoga para el resto de experimentos, y se muestra en el Anexo B, donde puede observarse que los datos corregidos de TEOM y SMPS son similares en la mayoría de los experimentos. Es importante tener en cuenta que ambas técnicas presentan limitaciones en sus medidas. Así, en el caso del TEOM, puede producirse una evaporación de compuestos semivolátiles si la temperatura de la balanza es elevada y por tanto medir una menor formación de aerosol. Esta menor formación ya fue comentada por *Martín-Reviejo and Wirtz (2005)* y se observa en el experimento 051009. En el experimento 240609, sin embargo, la medida de aerosol con TEOM fue inusualmente alta con respecto a la medida de SMPS y, comparada con las medidas de TEOM de otros experimentos en los que se introdujeron concentraciones de reactivos similares (141009 o 261009), la concentración medida fue el doble. El SMPS, por su parte, al realizar medidas volumétricas tiene una gran dependencia del valor de densidad de aerosol elegido al hacer la conversión a concentraciones másicas, por lo que se encuentra condicionada por la fiabilidad del cálculo de la densidad. No obstante, dado que generalmente los perfiles de SMPS y TEOM son similares, y que la técnica común en todos los experimentos fue el SMPS, esta técnica fue la elegida de aquí en adelante para la representación de la formación de los AOS en los experimentos, realizando en cada uno de ellos la conversión de concentraciones volumétricas a másicas según el valor de densidad de aerosol mostrado en la Tabla 4.5.

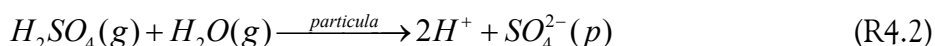
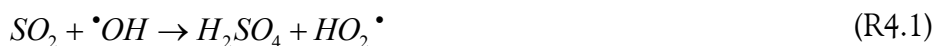
## 4.4.2.3 Caracterización química del aerosol

En algunos de los experimentos realizados se recogieron muestras de aerosol secundario con el fin de caracterizar su composición química. El grupo del Dr. Miguel Sánchez de la División de Química de CIEMAT fue el encargado de realizar el análisis inorgánico de las muestras de aerosol trasladadas al CIEMAT. El contenido en porcentajes de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) en cada uno de los filtros recogidos se muestra en la Tabla 4.7, así como el restante, que puede considerarse como contenido orgánico.

Tabla 4.7. Contenido en nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) de los filtros (%)

%	250608			240609			051009			271009			111109		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F1	F2	F3	F1	F2	F3	
$\text{NO}_3^-$	5.3	5.3	5	6.7	8.6	5.7	7.5	7.6	12.6	7.6	8.8	1.2	2.6	6.4	
$\text{SO}_4^{2-}$	0.4	0.4	0.4	1.2	1.9	1.2	1.8	1.8	1.7	1.2	3.3	13.3	15.5	10	
$\text{NH}_4^+$				0.7	1.1	1.1	1.5	1.5	0.2	0.1	0.2	0.3	0.6	1.2	
Resto	94.3	94.3	94.7	91.4	88.4	92	89.2	89.1	85.6	91.1	87.7	85.2	81.3	82.4	

La contribución inorgánica al aerosol secundario producido en los experimentos fue generalmente baja, siendo la más alta la del experimento 111109, en el que se introdujo una gran concentración inicial de  $\text{SO}_2$  (aproximadamente 500 ppb). Una vez introducido en la cámara, el  $\text{SO}_2$  reacciona mayoritariamente con los radicales  $\bullet\text{OH}$  formados a partir de la fotólisis del HONO, para formar ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y radicales  $\text{HO}_2\bullet$ . Este ácido sulfúrico, en presencia de vapor de agua, es capaz de ser absorbido y disociarse para dar lugar a iones sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Estos iones propician la formación de sulfatos inorgánicos, uno de los tipos de aerosol secundario más importantes. Las reacciones (R4.1) y (R4.2) muestran este proceso.



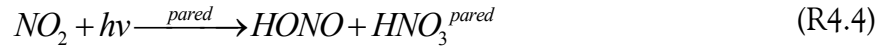
En el resto de experimentos, el bajo contenido en sulfatos y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) recogido en los filtros se debió a la propia composición de los filtros, cuya degradación durante el análisis produjo las pequeñas cantidades encontradas. En general, el contenido en nitratos encontrado en los filtros puede deberse a reacciones de los óxidos

de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y del HONO que conllevan la formación de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y una formación final de nitratos en fase partícula una vez que dicho ácido condensa. Los porcentajes restantes (Resto) obtenidos una vez descontadas las cantidades de nitratos, sulfatos y amonio del total de aerosol producido, se aplicaron a la concentración másica de aerosol secundario de los experimentos analizados con el fin de estimar la concentración de los AOS. Así, el aerosol orgánico secundario representa aproximadamente el 90 – 95 % del aerosol secundario total producido en los experimentos en ausencia de SO<sub>2</sub> (250608, 240609, 051009 y 271009) y alrededor de un 80 – 85 % en el caso del 111109. Para la estimación de los AOS en el resto de experimentos en los que no hubo recogida de filtros, se ha estimado un porcentaje de AOS del 90 % del aerosol total en experimentos sin SO<sub>2</sub> (141009, 261009, 291009 y 170611) y un 80 % en el caso del experimento 070610. Los perfiles de AOS y de aerosol total secundario medidos con SMPS para cada experimento se muestran en el Anexo A.

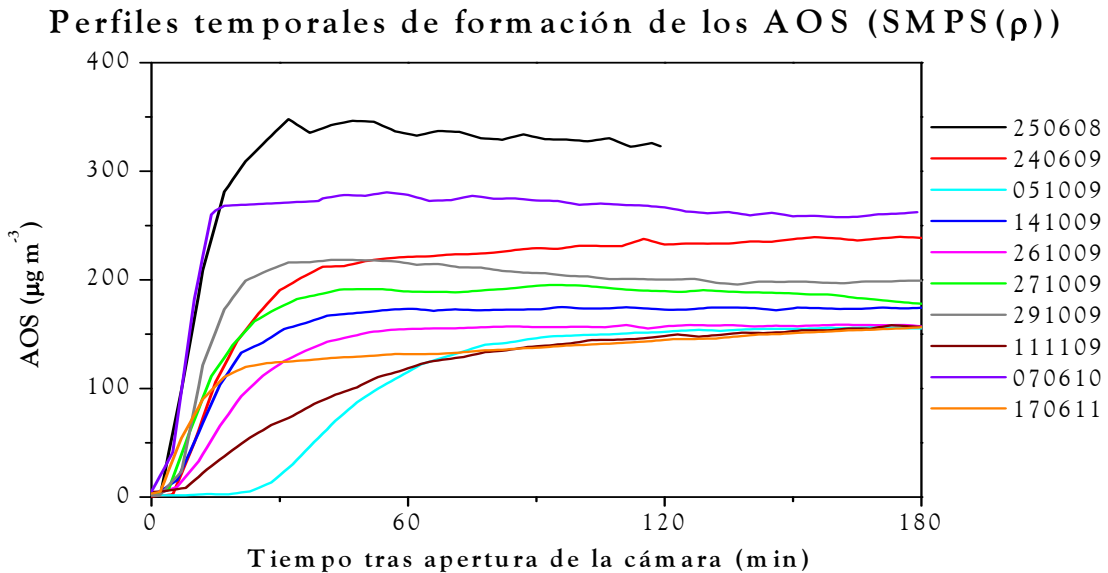
#### 4.4.2.4 Rendimientos de formación de AOS (Y)

La Figura 4.9 muestra la comparación de los perfiles de los AOS calculados a partir de los datos de SMPS para el conjunto de experimentos, utilizando la densidad de aerosol propia de cada experimento dadas en la Tabla 4.5. Los perfiles de la mayoría de los experimentos muestran concentraciones finales similares, en torno a 150 – 200 µg m<sup>-3</sup>. En términos absolutos, los experimentos 250608, 240609 y 070610 son los que muestran una mayor formación de AOS. Por otro lado, en el experimento 051009 se observó un intervalo de unos 20 minutos entre la apertura de la cámara y el comienzo en la formación de los AOS. Como se vio en la Tabla 4.3, en ese experimento no se introdujo HONO como agente oxidante, sino que se introdujo la mezcla de COVs en presencia de NO y NO<sub>2</sub>. A diferencia del resto de experimentos, en los que la fotólisis de HONO genera una gran cantidad de radicales •OH que comienzan la oxidación de los COVs de forma instantánea, en el experimento 051009 la oxidación de los COVs se produce en los primeros momentos por medio del O<sub>3</sub>, generado por la fotólisis del NO<sub>2</sub>, y por medio de los •OH producidos por la fotólisis heterogénea del NO<sub>2</sub> en las paredes de la cámara:





Según transcurre el experimento, la reacción de los COVs con ozono (R4.6) incrementa la concentración de radicales  $\bullet OH$  en el medio. Sin embargo, estas vías de formación de radicales son considerablemente más lentas que la fotólisis del HONO, por lo que la oxidación global de los COVs fue lenta durante los primeros momentos del experimento y por tanto la formación de AOS se vio ralentizada.



**Figura 4.9.** Comparación de los perfiles temporales de AOS calculados a partir de los datos de SMPS utilizando la densidad de aerosol propia de cada experimento MAOS (Tabla 4.5).

La cantidad de AOS formada no ofrece suficiente información del potencial de formación de los AOS de cada experimento, ya que dicha formación se encuentra condicionada por la concentración inicial de los COVs que reaccionan. Por esta razón, se utiliza en su lugar el rendimiento de formación de AOS ( $Y$ ), un indicador muy utilizado para evaluar el potencial de formación de los AOS a partir de la oxidación de un determinado compuesto o, en este caso, de una mezcla de compuestos (*Odum et al.*, 1996). Como se mostró en el Capítulo 1, se trata de una relación entre la cantidad de AOS formada ( $M_o$ ,  $\mu g m^{-3}$ ) y la cantidad de COV reaccionado ( $\Delta ROG$ ,  $\mu g m^{-3}$ ).

$$Y = \frac{Mo}{\Delta ROG} \quad (1.1)$$

Para el cálculo de Y se ha considerado la concentración de los AOS en el momento de estabilización de su curva de formación, una vez que su formación ha cesado y los COVs precursores se han consumido. La concentración de COVs consumida ( $\Delta ROG$ ) representa la suma de las concentraciones individuales de los COVs consumidos ( $\alpha$ -pineno, limoneno e isopreno), medidas en cada experimento con las técnicas analíticas disponibles y mostradas en las gráficas del Anexo A. Para obtener la estimación de concentración de los AOS ( $Mo$ ), se han utilizado los perfiles de concentración de AOS medidos con SMPS mostrados en la Figura 4.9, calculados a la densidad de aerosol propia de cada experimento dadas en la Tabla 4.5 (excluyendo aquellos valores fuera del rango  $1.1 - 1.5 \text{ g cm}^{-3}$ ). Los resultados se resumen en la Tabla 4.8, y en la Figura 4.10.

**Tabla 4.8.** Rendimientos de formación de AOS (Y) de los experimentos MAOS y las concentraciones de COVs consumidas ( $\Delta ROG$ ) y de AOS producido ( $Mo$ )

Exp	$\Delta ROG$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$Mo$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Y
250608	1610.5	341.8	0.21
240609	999.8	238.9	0.24
051009	992.3	158.9	0.16
141009	807.7	176.6	0.22
261009	944.3	157.8	0.17
271009	710.8	189.2	0.27
291009	896.2	206.3	0.23
111109	979.1	154	0.16
070610	1077.6	261.1	0.24
170611	840.5	156.3	0.19

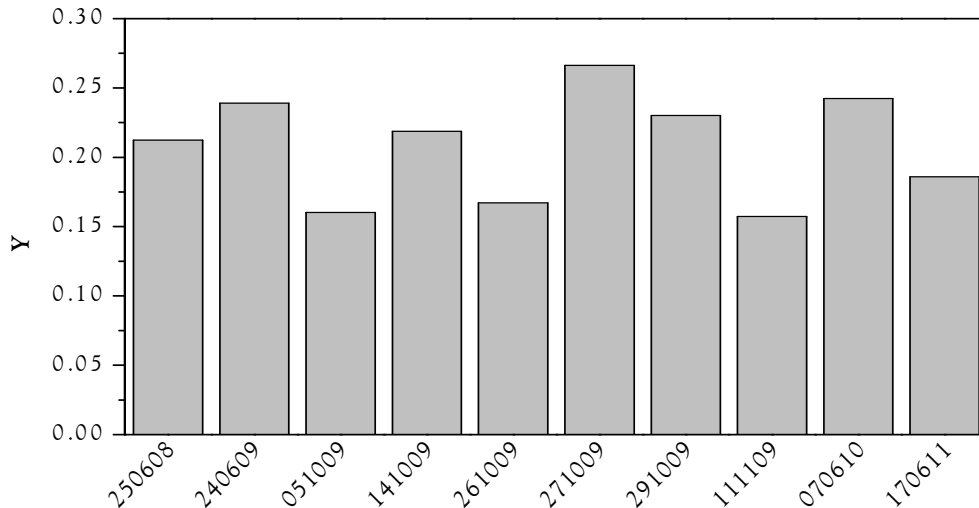


Figura 4.10. Rendimientos de formación de AOS (Y) del conjunto de experimentos MAOS

Es importante recordar que la foto-oxidación del isopreno presenta rendimientos de AOS inferiores a los de foto-oxidación de los monoterpenos de la mezcla, alrededor de 0.2 y 0.4 para  $\alpha$ -pineno y limoneno, respectivamente (Carlton *et al.*, 2009; Griffin *et al.*, 1999a). El hecho de que el experimento 271009, en el cual sólo se introdujeron  $\alpha$ -pineno y limoneno como COVs precursores, presente el mayor rendimiento de AOS parece estar relacionado con este hecho, ya que en el resto de experimentos la presencia de isopreno genera una disminución de Y, al aumentar la concentración de COVs reaccionada ( $\Delta$ ROG) a un mayor ritmo que la cantidad de AOS generada ( $M_0$ ), debido a la alta reactividad del isopreno con los radicales  $\bullet$ OH y a su baja capacidad de formación de AOS. El efecto del isopreno parece ser la razón de los bajos rendimientos de los experimentos 250608, 261009 y 111109, ya que las concentraciones iniciales de este COV introducidas en los experimentos fue elevada (190 ppb, 122 ppb y 120 ppb respectivamente). En el caso del experimento 051009, la posible influencia de la alta concentración de isopreno (121 ppb) se junta con la ausencia de HONO como oxidante, lo cual puede generar cambios en el sistema oxidativo que se traduzcan en una menor formación de AOS, lo que explicaría que el rendimiento de dicho experimento sea más bajo.

En cuanto al experimento 170611, con una humedad relativa del 70 % en el momento de inicio del experimento, la causa del bajo rendimiento encontrado no está

clara. Generalmente, se ha argumentado que un aumento de la humedad relativa en el medio conlleva un aumento en el rendimiento de AOS debido a la absorción de agua en la fase aerosol, lo cual favorece la condensación de compuestos semivolátiles (*Pun and Seigneur, 2007; Seinfeld et al., 2001*). Sin embargo, en el experimento 170611 la humedad relativa no muestra el aumento de rendimiento teóricamente esperado. Hay que tener en cuenta que en dicho experimento sólo se dispuso de la técnica GCMS para la medición de caída de los COVs, por lo que no se pudo comparar las mediciones con otras técnicas y, por tanto, los datos utilizados para el cálculo de  $\Delta$ ROG pueden contener incertidumbres que afecten al valor final del rendimiento Y.

Respecto al efecto del SO<sub>2</sub>, numerosos estudios han resaltado el efecto potenciador que produce un medio ácido en la formación de los AOS a partir de diferentes COVs como el isopreno o el  $\alpha$ -pineno, al actuar los protones H<sup>+</sup> como catalizadores de reacciones en la fase partícula que conllevan la formación de compuestos de baja volatilidad (*Offenberg et al., 2009; Surratt et al., 2007*). En el caso de los experimentos 111109 y 070610, en los que se introdujeron altas concentraciones de SO<sub>2</sub> (513 ppb y 461 ppb respectivamente) la mezcla de COVs empleada no parece ser muy sensible a la acidez del medio, siendo el rendimiento más dependiente de la concentración de isopreno introducida en los experimentos. En sus experimentos de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno en presencia de NO<sub>x</sub>, *Offenber et al. (2009)* encontraron que la sensibilidad del  $\alpha$ -pineno a la acidez del medio era 8 veces menor que la del isopreno lo cual, teniendo en cuenta que la formación de AOS en la mezcla utilizada en estos experimentos se debe mayormente a la oxidación del  $\alpha$ -pineno y limoneno (por su alto Y con relación al isopreno), puede explicar los resultados observados.

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo se han descrito los experimentos MAOS realizados en la cámara de simulación atmosférica EUPHORE del Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM, Valencia). El objetivo de los experimentos fue evaluar el potencial de formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de una mezcla de COVs de origen biogénico (isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno) bajo diferentes condiciones experimentales. Si bien las cámaras de simulación atmosférica, como EUPHORE, ofrecen la oportunidad única de disponer de un medio aislado para el estudio de la formación de los AOS en condiciones controladas, también conllevan una serie de limitaciones y requerimientos al diseñar los experimentos y tratar los datos experimentales. Las principales limitaciones han sido:

- **Concentraciones de reactivos bastante superiores a las encontradas en la atmósfera.** Debido a los procesos de pérdida que ocurren dentro de la cámara y a los límites de detección de los instrumentos de medida. Asimismo, no es sencillo conseguir una reproducibilidad absoluta de las concentraciones iniciales en dos experimentos distintos.
- **Discrepancias entre las medidas de diferentes técnicas.** Como en el caso de las medidas de isopreno (FTIR frente a GC) o en la formación de aerosol (TEOM frente a SMPS), por lo se han descartado aquellas que ofrecían un comportamiento anómalo.
- **Pérdidas de concentración por los procesos de dilución y de depósito en las paredes de la cámara.** Para cuya contabilización se requiere la corrección de las medidas experimentales.

En cuanto a la formación de aerosol en cada experimento, las principales conclusiones han sido:

- El análisis inorgánico determinó que, en los experimentos en los que se introdujo  $\text{SO}_2$  como reactivo, alrededor del 80 – 85 % del aerosol recogido fue de tipo

orgánico (AOS). En el resto de experimentos, el porcentaje estuvo en el rango 90 – 95 %.

- La evaluación del potencial de formación de AOS de cada experimento, expresado como rendimiento de formación de AOS (Y), demostró que la concentración inicial de isopreno y la ausencia de HONO como agente oxidante son los factores que mayor variación de rendimiento de AOS provocan. Factores como la concentración inicial de SO<sub>2</sub> o el nivel de humedad relativa no parecen afectar notablemente al rendimiento.

Los experimentos presentados en este capítulo representan la base experimental sobre la cual se estudia la formación de los AOS simulada por el modelo de calidad del aire CMAQv4.7 en los sucesivos capítulos.



## 5. SIMULACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS MAOS CON CMAQ<sub>v</sub>4.7

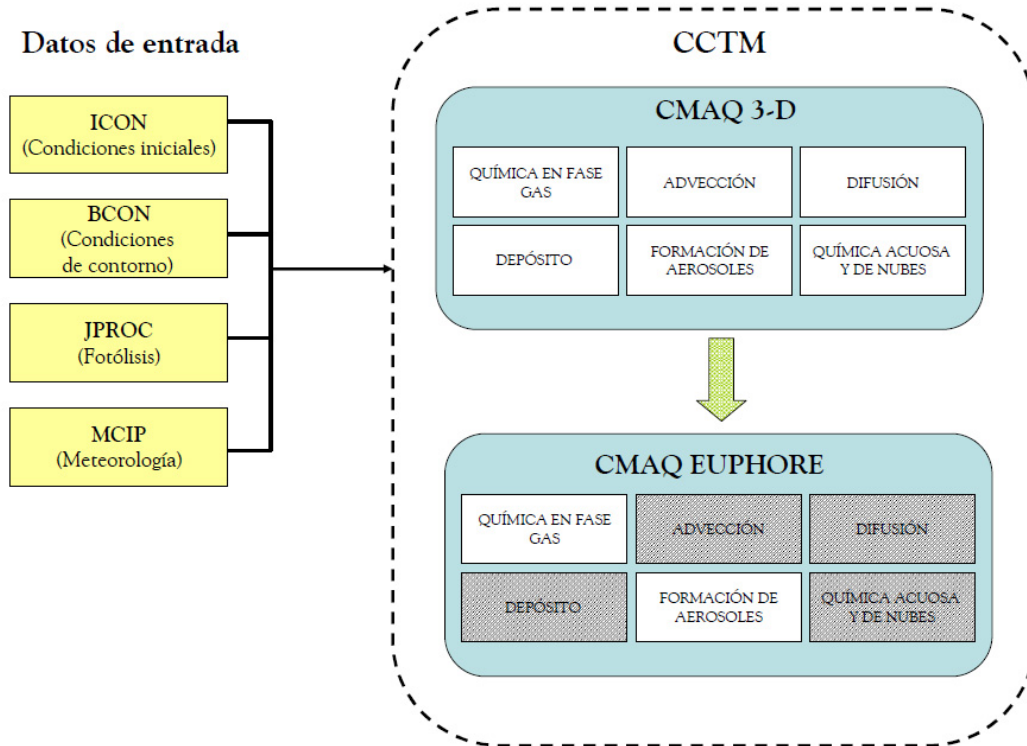
---



## 5.1 Adaptación de CMAQ a la cámara EUPHORE

La simulación de los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE utilizando un modelo de calidad del aire como CMAQ requiere de una representación lo más fidedigna posible del sistema de estudio. Esto implica la adaptación de la versión 3-D del modelo CMAQv4.7 a las características que definen los experimentos realizados (Santiago *et al.*, 2011). La cámara EUPHORE representa un sistema cerrado en el cual, gracias a la ventilación, existe una mezcla homogénea de los compuestos introducidos y no hay un depósito apreciable en el suelo de la misma. Al estar la cámara aislada de la atmósfera exterior, los compuestos en su interior no experimentan fenómenos de transporte ni de difusión.

Para adaptar el modelo CMAQv4.7 a un sistema cerrado y homogéneo, se desactivaron en el código del modelo aquellos procesos que no tienen lugar en la cámara EUPHORE. Esta desactivación se realizó en el procesador principal de CMAQv4.7, el CCTM (CMAQ Chemical Transport Model). La Figura 5.1 muestra la adaptación del procesador del modelo 3-D CMAQ a las características de la cámara EUPHORE (los procesos desactivados se muestran sombreados). El resultado de la adaptación fue una versión reducida de CMAQv4.7, que de aquí en adelante llamaremos versión EUPHORE, en la que sólo se consideran los procesos químicos que tienen lugar en fase gas y la formación de aerosoles. Una vez definidas las características principales del sistema, a continuación se muestra la implementación de las condiciones de los experimentos en cada uno de los preprocesadores de datos de entrada de la versión EUPHORE de CMAQv4.7 (mostrados en amarillo en la Figura 5.1).



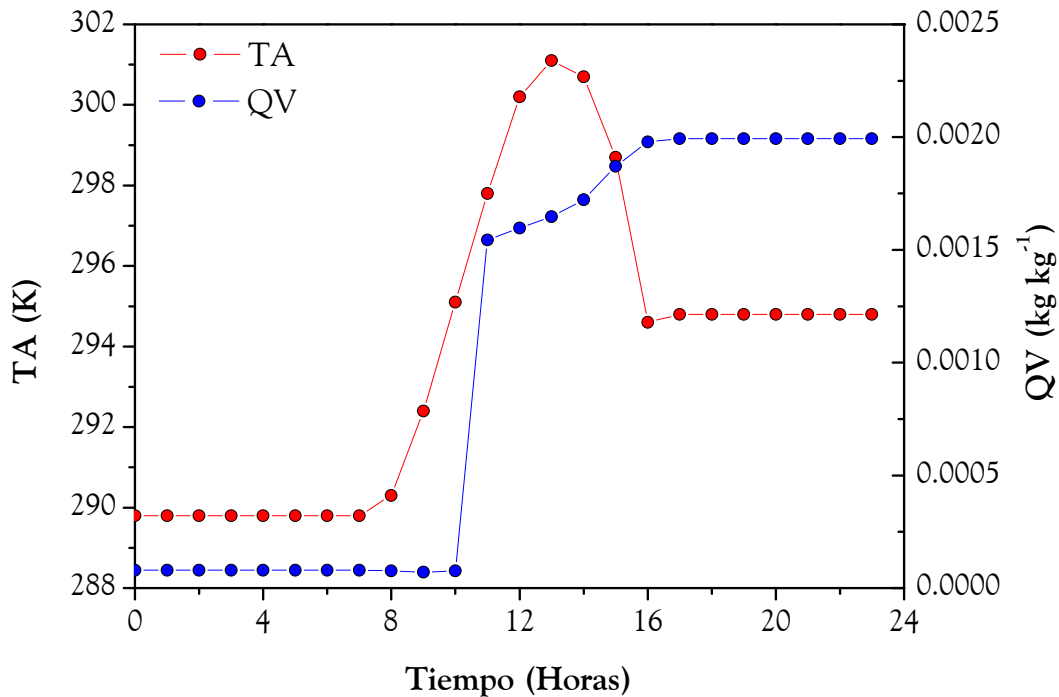
**Figura 5.1.** Adaptación del procesador CCTM del modelo CMAQv4.7 a las características de la cámara EUPHORE. Los procesos desactivados se muestran sombreados. Los preprocesadores de datos de entrada se muestran en amarillo.

### 5.1.1 Definición del dominio y meteorología

El dominio utilizado para las simulaciones fue una malla cuadrada con 4 filas y 4 columnas (4 x 4 celdas) y un único nivel de altura. Al no considerarse ningún fenómeno de transporte en la versión EUPHORE, la evolución de los contaminantes a lo largo de las simulaciones es idéntica en cada una de las celdas. Para la localización del dominio, se utilizaron las coordenadas aproximadas de la cámara EUPHORE, localizada en Paterna (Valencia): latitud 39° N y longitud 0°. La información sobre las dimensiones y la posición del dominio es necesaria para la construcción de los datos de entrada meteorológicos del modelo mediante el preprocesador meteorológico MCIP de CMAQv4.7. De todas las variables requeridas por el modelo, sólo se definieron las que están relacionadas con los procesos considerados en la versión EUPHORE: temperatura,

presión atmosférica y humedad relativa. Para el resto de variables se definió un valor cero.

Para definir las variables meteorológicas de una forma realista, se introdujeron valores horarios tanto de temperatura como de humedad relativa medidos en la cámara EUPHORE en cada experimento. Para la presión atmosférica se utilizaron valores constantes medios para cada experimento, ya que la variación de esta variable a lo largo de los experimentos no es significativa. La Figura 5.2 muestra un ejemplo de los perfiles de temperatura y humedad relativa para el experimento 271009. Los tramos constantes durante las primeras y las últimas horas del día corresponden a tramos en los que no se midieron las variables, por lo que se utilizaron el primer y el último valor medidos respectivamente.



**Figura 5.2.** Perfiles de temperatura (TA) y humedad específica (QV) implementados en la versión EUPHORE de CMAQv4.7 para la simulación del experimento 271009

La nomenclatura  $TA$  y  $QV$  es la utilizada por CMAQv4.7 para designar la temperatura (K) y la humedad específica, entendida como kg de agua por kg de mezcla atmosférica. Ya que la humedad relativa como tal no es una variable meteorológica considerada por el modelo, fue necesario convertirla a humedad específica antes de

introducirla en los archivos meteorológicos mediante la siguiente conversión (Gill, 1982):

$$e_a(Pa) = (HR)10^{[(0.7859+0.03477T(K))/(1+0.00412T(K))+2]} \quad (5.1)$$

$$QV(kg \text{ agua} / kg \text{ mezcla}) = 0.622e_a / (P(Pa) - 0.378e_a) \quad (5.2)$$

Donde la humedad específica (QV) es función de la presión atmosférica (P, Pa) y la presión de vapor de agua ( $e_a$ , Pa), que a su vez es calculada a partir de las condiciones de humedad relativa (HR, %) y temperatura (T, K)

### 5.1.2 Condiciones iniciales, de contorno y de fotólisis

Las concentraciones iniciales de cada experimento se introdujeron como datos de entrada para el preprocesador ICON de CMAQv4.7. Este preprocesador requiere de la clasificación de los compuestos de acuerdo con su denominación en el mecanismo químico RADM2 (Stockwell *et al.*, 1990) para convertirlos posteriormente a las nomenclaturas de los mecanismos CB05 y SAPRC99 (Carter, 2000; Yarwood *et al.*, 2005). La Tabla 5.1 muestra la relación entre cada especie en RADM2 y su correspondiente en CB05 y SAPRC99.

**Tabla 5.1.** Denominación de las especies utilizadas en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE en los mecanismos RADM2, CB05 y SAPRC99

Especie	RADM2	CB05	SAPRC99
Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	NO2	NO2	NO2
Monóxido de nitrógeno (NO)	NO	NO	NO
Ácido nitroso (HONO)	HONO	HONO	HONO
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	SO2	SO2	SO2
Isopreno (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	ISO	ISOP	ISOPRENE
$\alpha$ -pineno (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	TERP	TERP	TRP1
Limoneno (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	TERP	TERP	TRP1

Al ser los COVs  $\alpha$ -pineno y limoneno ambos de la familia de los monoterpenos, en el mecanismo RADM2 se agruparon dentro de la especie genérica TERP, cuya concentración en los experimentos fue la suma de ambos compuestos. En el caso del

isopreno, así como del oxidante HONO y demás compuestos iniciales (NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>) la conversión fue directa, ya que cada especie en RADM2 tiene su correspondiente en CB05 y SAPRC99. En la Tabla 5.2 se muestran las concentraciones iniciales de cada uno de los experimentos realizados en el formato RADM2 requerido por el preprocesador ICON.

**Tabla 5.2.** Concentraciones iniciales de los experimentos MAOS en el formato RADM2 (ppm)

	TERP	ISO	HONO	NO	NO2	SO2
250608	2.00E-01	1.90E-01	1.70E-01	2.30E-02	0.00E+00	0.00E+00
240609	1.24E-01	1.07E-01	9.88E-02	3.38E-02	1.28E-01	0.00E+00
051009	1.20E-01	1.21E-01	0.00E+00	4.30E-02	2.61E-02	0.00E+00
141009	1.01E-02	9.19E-02	8.69E-02	4.80E-02	0.00E+00	0.00E+00
261009	1.12E-01	1.22E-01	5.33E-02	4.08E-02	0.00E+00	0.00E+00
271009	1.28E-01	0.00E+00	1.01E-01	3.23E-02	0.00E+00	0.00E+00
291009	1.12E-01	9.91E-02	3.07E-01	1.50E-01	0.00E+00	0.00E+00
111109	1.16E-01	1.20E-01	4.02E-02	2.44E-01	8.90E-02	5.13E-01
070610	1.55E-01	8.77E-02	1.65E-01	1.98E-01	0.00E+00	4.61E-01
170611	1.15E-01	7.28E-02	7.79E-02	4.72E-02	0.00E+00	0.00E+00

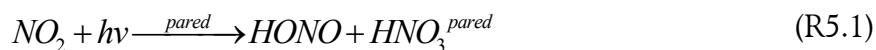
Además de las concentraciones iniciales de los compuestos mostradas en la Tabla 5.2, fue necesario introducir valores de semilla de aerosol orgánico primario (denominado AORGPA en la nomenclatura del mecanismo RADM2) para simular cada uno de los experimentos. Como se indicó en el Capítulo 3, el módulo AERO5 de formación de los AOS de CMAQv4.7 no considera los procesos de nucleación de partículas, por lo que para la formación de los AOS es necesaria la existencia en el medio de una concentración de materia orgánica que sirva como base sobre la cual comience la condensación de las especies semivolátiles que generan los AOS. Por tanto, para que el módulo AERO5 simule la formación de aerosol en las condiciones de la cámara, fue necesaria la introducción de valores de semilla que iniciaran la formación de AOS. Se utilizaron valores en el rango de 5 – 12  $\mu\text{g m}^{-3}$ , en función de los requerimientos de cada experimento.

Al ser la cámara un sistema cerrado en el que no hay fenómenos de transporte, las condiciones de contorno no tienen importancia en la versión EUPHORE de CMAQv4.7, por lo que en el preprocesador BCON se consideraron condiciones de

contorno en las que la concentración de los contaminantes fueran cero. Las constantes de fotólisis, obtenidas a partir del preprocesador JPROC y que gobiernan las reacciones fotolíticas de los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99, se calcularon para cada día de experimento y para las coordenadas del dominio.

### 5.1.3 Caracterización de las reacciones de pared

A la hora de aplicar un mecanismo químico condensado, del tipo de CB05 o SAPRC99, a los procesos que tienen lugar en una cámara de simulación atmosférica, es necesario añadir una serie de reacciones auxiliares al mecanismo principal de modo que se representen los procesos que tienen lugar en las paredes de la cámara, conocidos como reacciones de pared. En una de las primeras caracterizaciones de reacciones de pared en cámara, *Carter et al. (1982)* determinaron un aporte de radicales  $\bullet\text{OH}$  extra en sus experimentos además del formado a partir de la fotólisis de HONO. En su estudio, propusieron que la reacción heterogénea del  $\text{NO}_2$  con las paredes de la cámara suponía una fuente continua de radicales  $\bullet\text{OH}$  (*Carter et al., 1982*):



donde  $\text{HNO}_3^{\text{pared}}$  representa el ácido nítrico depositado en la pared y la posterior fotólisis de HONO es la causante del aporte extra de radicales  $\bullet\text{OH}$ . Estudios posteriores han caracterizado también la formación de radicales (tanto  $\bullet\text{OH}$  como  $\text{HO}_2\bullet$ ) a partir de reacciones de pared más o menos complejas (*Jeffries et al., 2000; Killus and Whitten, 1990*). En su caracterización de la cámara EUPHORE, *Becker (1996)* demostró que la reacción R5.1 propuesta por *Carter et al. (1982)* proporciona una descripción fiable del aporte de radicales por parte de las paredes de la cámara (*Becker, 1996*), por lo que varios estudios llevados a cabo en EUPHORE han utilizado esta reacción en sus mecanismos auxiliares (*Bloss et al., 2005; Zádor et al., 2005*). Además de la generación de radicales, el depósito en las paredes de la cámara es un sumidero de compuestos gaseosos como el  $\text{O}_3$  o el  $\text{HNO}_3$ , por lo que estos procesos deben considerarse a la hora de construir el mecanismo auxiliar (*Bloss et al., 2005; Hynes et al., 2005; Pinho et al., 2005*).

La Tabla 5.3 muestra las reacciones que se utilizaron en el mecanismo auxiliar añadido a los mecanismos CB05 y SAPRC99 en la versión EUPHORE del modelo CMAQv4.7.

**Tabla 5.3.** Mecanismo auxiliar añadido a los mecanismos químicos CB05 y SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv.47. Los rangos de las constantes cinéticas han sido adaptados de *Becker (2006)*

Reacción	$k$ ( $s^{-1}$ )	Rangos de $k$ ( $s^{-1}$ )
<W1> $NO_2 = 0.5HONO + 0.5wHNO_3$	$1.15 \times 10^{-5}$	$0.7 - 1.6 \times 10^{-5}$
<W2> $O_3 = wO_3$	$3.00 \times 10^{-6}$	$1.5 - 6 \times 10^{-6}$
<W3> $HNO_3 = wHNO_3$	$1.00 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-5} - 1.6 \times 10^{-4}$

La reacción W1 representa la reacción heterogénea de  $NO_2$  con las paredes de la cámara para producir HONO (y posteriormente radicales  $\bullet OH$ ), mientras que las reacciones W2 y W3 representan el depósito en las paredes de ozono y ácido nítrico respectivamente (para formar las especies terminales  $wO_3$  y  $wHNO_3$ , que representan el  $O_3$  y el  $HNO_3$  depositados en las paredes de la cámara).

#### 5.1.4 Agrupación de los precursores de AOS

En el Capítulo 3 se mostró que los parámetros que definen la formación de los AOS a partir del grupo genérico de los monoterpenos corresponden a una agrupación de los parámetros cinco compuestos distintos ( $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno, sabineno y limoneno) obtenidos a partir de los experimentos Hoffmann/Griffin. Sin embargo, estos parámetros no resultan apropiados para representar la formación de los AOS en los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE, ya que los únicos monoterpenos utilizados fueron  $\alpha$ -pineno y limoneno. Por tanto, fue necesario recalcular los parámetros de formación de los AOS a partir de la oxidación de los monoterpenos, con el fin de considerar una representación realista en el modelo de los compuestos introducidos en la cámara.

Para redefinir la especie de los monoterpenos de forma que represente la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno utilizada en los experimentos realizados en la cámara, se utilizó el mismo método de agrupación de compuestos utilizado en el módulo AERO5 de CMAQ v4.7 y mostrado en las ecuaciones 3.7, 3.8 y 3.9 del Capítulo 3 (*Bian and Bowman, 2002*). La única diferencia consistió en reducir el número de especies implicadas

mediante una redistribución de los factores de contribución másica ( $f_i$ ) a 0.5 para el  $\alpha$ -pineno, 0.5 para el limoneno (basado en la relación media de concentración de ambos en los experimentos) y cero para el resto de especies. La Tabla 5.4 muestra un resumen de los parámetros utilizados para el cálculo de la mezcla binaria  $\alpha$ -pineno/limoneno en las dos versiones del módulo AERO5.

**Tabla 5.4.** Parámetros empleados en el cálculo del grupo precursor de los monoterpenos para la mezcla binaria  $\alpha$ -pineno/limoneno en el módulo AERO5 (v4.7 y v5.0) de la versión EUPHORE de CMAQv4.7

	AERO5 v4.7		AERO5 v5.0	
	$\alpha$ -pineno	limoneno	$\alpha$ -pineno	limoneno
Factor másico ( $f_i$ )	0.5	0.5	0.5	0.5
$\alpha_1$	0.038	0.239	0.027	0.582
$K_{OM,1}(313K)$ ( $m^3 \mu g^{-1}$ )	0.171	0.055	0.272	0.021
$\alpha_2$	0.326	0.363	0.309	
$K_{OM,2}(313K)$ ( $m^3 \mu g^{-1}$ )	0.004	0.0053	0.0064	
$\Delta H_{vap}$ ( $kJ mol^{-1}$ )		40		40
$\rho$ ( $g cm^{-3}$ )		1.3		1.3
$Mo$ ( $\mu g m^{-3}$ )		10		10

Se utilizaron los mismos valores de entalpía de vaporización ( $\Delta H_{vap}$ ), densidad de aerosol ( $\rho$ ) y concentración de masa absorbente en el medio ( $Mo$ ) utilizados en AERO5. Los parámetros obtenidos para la mezcla binaria  $\alpha$ -pineno/limoneno en cada versión se muestran en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5.** Parámetros del grupo precursor de los monoterpenos recalculado (mezcla binaria  $\alpha$ -pineno/limoneno) para las dos versiones de AERO5 (v4.7 y v5.0) de la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

	SVOL <sub>1,TRP</sub> (SVTRP1/ATRP1J)		SVOL <sub>2,TRP</sub> (SVTRP2/ATRP2J)	
	$\alpha_1$	$C^*_1(298 K)$ ( $\mu g m^{-3}$ )	$\alpha_2$	$C^*_2(298 K)$ ( $\mu g m^{-3}$ )
	AERO5v4.7	0.1801	7.68	0.4479
AERO5v5.0	0.3044	20.7	0.1544	76.18

En el módulo AERO5 el aerosol orgánico proveniente de los monoterpenos se encuentra definido por dos especies. Así,  $\alpha_1$  y  $C^*_1(298K)$  gobiernan la formación y

condensación de la especie semivolátil TRP1 (denominada SVTRP1 en fase gas y ATRP1J en forma de partícula), mientras que la especie TRP2 está definida por  $\alpha_2$  y  $C^*_2(298K)$ . Estos parámetros recalculados se utilizaron para sustituir los valores originales del grupo de los monoterpenos del módulo AERO5 (mostrados en la Tabla 3.3 del Capítulo 3). Con respecto a la formación de AOS del isopreno, se han mantenido los parámetros originales del módulo AERO5 mostrados en la Tabla 3.5 del Capítulo 3 (Henze and Seinfeld, 2006).

## 5.2 Resultados de las simulaciones

En este apartado se muestran los resultados de las simulaciones de los experimentos MAOS con la versión EUPHORE de CMAQv4.7. Cada simulación requiere de la elección de un mecanismo químico y de un módulo de aerosol y, por tanto, para cada uno de los experimentos se han realizado 4 simulaciones, combinando los dos mecanismos químicos del modelo (CB05 y SAPRC99) con las dos versiones del módulo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0).

### 5.2.1 Simulaciones de la química en fase gas con SAPRC99 y CB05

En el Anexo C se muestran los resultados de la evolución de los principales compuestos gaseosos simulados con los mecanismos químicos CB05 (línea roja) y SAPRC99 (línea azul) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7. Los compuestos simulados incluyen los reactivos introducidos en la cámara (monoterpenos, isopreno, HONO y  $SO_2$ ), así como productos de oxidación orgánicos como metilglioxal, peroxiacetilnitrato (PAN), metacroleína y metilvinilacetona (MVK). También se muestra la evolución de compuestos inorgánicos como el ozono ( $O_3$ ), óxidos de nitrógeno (NO y  $NO_2$ ) y ácido nítrico ( $HNO_3$ ). En cada caso, las simulaciones de los mecanismos se compararon con las medidas experimentales disponibles para cada compuesto (FTIR, GC, GCMS o monitores). Los mecanismos de CMAQv4.7 no varían su química en función de la versión del módulo de aerosol al que se acoplen, por lo que para cada experimento la simulación de la fase gas realizada por cada mecanismo

químico es independiente de la versión del módulo de aerosol que se utilice para simular la formación de los AOS. Antes de pasar a comparar las simulaciones de los mecanismos con las medidas experimentales, hay que recordar que los instrumentos de medición utilizados en la cámara EUPHORE tienen asociada su incertidumbre, mostradas en las gráficas del Anexo C como barras de error, por lo que no pueden considerarse como valores absolutos sino más bien como valores aproximados. Además, como se comentó en el Capítulo 4, algunos instrumentos de medida mostraron anomalías en la medición de determinados compuestos en algunos experimentos (como por ejemplo las medidas de GC para el isopreno en los experimentos 261009, 291009 o 070610), por lo que hay que considerar el error asociado a cada una de las medidas experimentales mostradas.

Se han introducido en ambos mecanismos las reacciones de pared mostradas en la Sección 5.1.3. El efecto de estas reacciones de pared se muestra en el Anexo D para el mecanismo SAPRC99, comparando la simulación del mecanismo original (línea roja) y del mecanismo con las reacciones de pared (línea azul), que es el utilizado en el resto de simulaciones. La comparación de ambas versiones de SAPRC99 con los datos experimentales muestra ligeras reducciones en la concentración de  $\text{NO}_2$  y ozono, producidas por la inclusión de las reacciones W1 y W2. Especialmente importante es la reducción observada en la evolución del  $\text{HNO}_3$ , en el cual la inclusión de la reacción de deposición W3 produce una representación muy mejorada del comportamiento observado en la cámara.

Finalmente, a la hora de evaluar las simulaciones realizadas por los dos mecanismos químicos hay que tener en cuenta las limitaciones que conlleva el uso de mecanismos de tipo condensado como son CB05 y SAPRC99. Este tipo de mecanismos realizan una simplificación del conjunto de reacciones que ocurren en la atmósfera, basada en el agrupamiento de compuestos según su reactividad y su composición en especies genéricas. Esta agrupación se utiliza frecuentemente para representar compuestos cuyas vías de oxidación no se conocen totalmente, por lo que no pueden representarse explícitamente y pueden presentar incertidumbres importantes. Además, las reacciones de estos mecanismos se encuentran parametrizadas en base a experimentos realizados en cámaras de simulación bajo unas condiciones determinadas y, por tanto, necesitan ser reevaluadas utilizando datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones. En este sentido, el sistema químico aquí estudiado es complejo,

ya que representa la oxidación simultánea de una mezcla de tres COVs, por lo que es de esperar que los mecanismos muestren algunas limitaciones en sus simulaciones.

### 5.2.1.1 Reactivos (HONO, SO<sub>2</sub> y COVs)

Los resultados del Anexo C muestran que, para el ácido nitroso (HONO), ambos mecanismos dan resultados similares entre sí y a las medidas experimentales. Aunque las constantes de fotólisis de HONO empleadas por los mecanismos SAPRC99 (Carter, 2000) y CB05 (Atkinson *et al.*, 2004) son distintas, en realidad no difieren en exceso, por lo que la caída simulada es muy similar en ambos casos. En las simulaciones de los monoterpenos (suma de  $\alpha$ -pineno y limoneno) y del isopreno también se observa un comportamiento bastante similar entre los dos mecanismos químicos, y en general en concordancia con las medidas experimentales realizadas en la cámara EUPHORE. El hecho de que la evolución simulada por ambos mecanismos sea tan parecida se debe a la similitud entre las constantes cinéticas que definen la oxidación de los COVs con los radicales  $\bullet$ OH en cada mecanismo. Debido a la elevada velocidad de reacción de los COVs con  $\bullet$ OH comparada con la oxidación con O<sub>3</sub> o radicales  $\bullet$ NO<sub>3</sub>, así como la alta concentración de radicales  $\bullet$ OH en el medio, la reacción con estos radicales gobierna la caída de los COVs en los procesos de foto-oxidación. La Tabla 5.6 resume las velocidades de reacción en cada mecanismo.

**Tabla 5.6.** Constantes cinéticas de las reacciones de oxidación de isopreno y monoterpenos con radicales  $\bullet$ OH en los mecanismos CB05 y SAPRC99

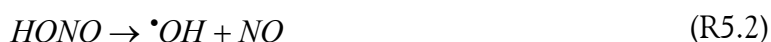
Reacción	$k(T)$ en CB05 (cm <sup>3</sup> moléculas <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k(T)$ en SAPRC99 (cm <sup>3</sup> moléculas <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Isopreno + $\bullet$ OH	2.54E-11*EXP(407.6/T)	2.5E-11*EXP(408/T)
Monoterpenos + $\bullet$ OH	1.5E-11*EXP(449/T)	1.83E-11*EXP(449/T)

Las reacciones de oxidación de los monoterpenos y del isopreno con los radicales  $\bullet$ OH tienen una importancia capital en las simulaciones, ya que determinan la formación de los compuestos semivolátiles que posteriormente formarán las especies de AOS. En consecuencia, al ser la respuesta de los dos mecanismos químicos tan similar al representar la degradación de los COVs, la elección de uno u otro no condicionará de forma apreciable la posterior formación de los AOS en el módulo AERO5.

En cuanto a la simulación de la evolución del dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) introducido en los experimentos 111109 y 070610, ésta es idéntica en ambos mecanismos. La degradación del SO<sub>2</sub> está gobernada por su oxidación con los radicales •OH presentes en el medio y en el caso del experimento 111109 se encuentra fielmente representada por los dos mecanismos. En el experimento 070610 tanto CB05 como SAPRC99 subestiman la caída del SO<sub>2</sub> en la cámara, lo cual puede deberse a un mayor depósito de las moléculas de SO<sub>2</sub> en las paredes de la cámara durante ese experimento.

### 5.2.1.2 Óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>), O<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub>

La química de los óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>) y la del ozono (O<sub>3</sub>) están muy relacionadas. El monóxido de nitrógeno (NO) se forma en un primer momento en la cámara como consecuencia de la fotólisis de HONO, pero rápidamente desaparece debido a su reacción con los radicales peróxidos (RO<sub>2</sub>•) formados tras la oxidación de los COVs, dando como resultado de esta reacción dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), cuya fotólisis produce ozono:



El resultado de estas reacciones es una gran caída inicial del NO formado en (R5.2) como consecuencia de las reacciones (R5.3) y (R5.4), acompañada de un pico inicial de formación de NO<sub>2</sub> que a continuación decae a medida que comienza a formarse ozono como consecuencia de su fotólisis (R5.5). Mientras que la representación de la caída de NO en ambos mecanismos se asemeja bastante a los datos experimentales, la formación de NO<sub>2</sub> y su posterior caída difiere visiblemente en varios experimentos. En algunos de ellos la caída de NO<sub>2</sub> tras el pico de formación está sobreestimada (250608, 240609, 141009 o 261009), mientras que en otros existe una subpredicción (070610) o sobreestimación (170611) en la formación de NO<sub>2</sub> o el pico de formación se encuentra desfasado (051009). Sin embargo, y a pesar de las diferencias encontradas, de forma general se observa que, comparado con el CB05, el mecanismo

SAPRC99 produce una mayor formación de  $\text{NO}_2$ . En cuanto a la formación de ozono, aunque en algunos casos se observan sobreestimaciones importantes por parte de los mecanismos (experimento 291009 o 111109), generalmente las simulaciones se aproximan a las medidas de la cámara. En general la formación de  $\text{O}_3$  es mayor en el mecanismo SAPRC99 (en parte por la mayor formación de  $\text{NO}_2$ ), traduciéndose en mayores sobreestimaciones en algunos casos (291009 o 070610) o en mejores ajustes en otros (261009 o 170611).

Por su parte, el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) puede formarse a partir de la reacción de  $\text{NO}_2$  con radicales  $\bullet\text{OH}$  y también a partir de los nitratos orgánicos ( $\text{RONO}_2$ ) formados a partir de la reacción (R5.4). Aunque la reacción predominante de los radicales  $\text{RO}_2\bullet$  con  $\text{NO}$  es la (R5.3) (Arey *et al.*, 2001), los nitratos orgánicos formados en (R5.4) pueden reaccionar con los radicales  $\bullet\text{OH}$  para formar  $\text{HNO}_3$ . La desaparición del  $\text{HNO}_3$  se debe principalmente a su fotólisis para formar de nuevo  $\text{NO}_2$  y  $\bullet\text{OH}$  y a su depósito en las paredes. Es por esto último que introduciendo las reacciones de pared en los mecanismos químicos se mejora bastante la predicción de  $\text{HNO}_3$ , aunque en algunos casos sigue habiendo cierta subpredicción (250608) y sobreestimación (240609).

### 5.2.1.3 Productos orgánicos de oxidación

Las simulaciones de la evolución de productos de oxidación intermedios como el peroxiacetilnitrato (PAN) y el metil-glioxal muestran resultados variables. Si bien en algunos experimentos las simulaciones se aproximan a los datos de cámara, no siempre se obtuvieron simulaciones fiables. Ambos mecanismos químicos han mostrado dificultades a la hora de simular las reacciones intermedias de formación de estos compuestos, lo cual puede deberse a causas tales como una parametrización errónea de los coeficientes estequiométricos de formación de estos compuestos o de las constantes cinéticas. Otra posible causa es una mala simulación de los reactivos a partir de los cuales se forman estos compuestos, lo cual arrastraría el error a su simulación. A diferencia del mecanismo CB05, SAPRC99 permite las simulaciones de la metacroleína y la metilvinilacetona (MVK), ambos productos de la oxidación del isopreno, ya que estas especies dicarbonílicas se encuentran definidas como especies explícitas (no forman parte de ningún grupo genérico). Al igual que ocurre con las simulaciones de

PAN y metilglioxal, los resultados de las simulaciones fueron bastante diversos de un experimento a otro.

## 5.2.2 Simulaciones de la formación de los AOS con AERO5

### 5.2.2.1 Simulaciones iniciales

Como se ha mostrado en la Sección 5.2.1, la simulación de la degradación de los COVs precursores (isopreno y monoterpenos) es muy similar en CB05 y SAPRC99. Por esta razón, la formación de los compuestos semivolátiles capaces de formar los AOS es muy similar en ambos mecanismos químicos, por lo que los resultados aquí mostrados para las dos versiones de AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0) pueden considerarse como independientes del mecanismo químico empleado en la simulación. Los resultados de las simulaciones realizadas con la versión EUPHORE de CMAQv4.7 y su comparación con los perfiles de los experimentos MAOS se muestran en la Figura 5.3. Para representar las medidas experimentales de los AOS se convirtieron las medidas volumétricas de SMPS a concentraciones máscas utilizando la densidad de aerosol propia de cada experimento (línea negra). El AOS total representado por AERO5v4.7 (línea azul) y AERO5v5.0 (línea verde) es la suma de las especies individuales de AOS semivolátil (ATRP1J + ATRP2J + AISO1J + AISO2J) y no volátil (AISO3J + AOLGBJ) en cada uno de los módulos. En cada gráfica, el tiempo cero representa el momento de apertura de la cámara en cada experimento, momento en el cual la formación de los AOS comienza.

En general, en la Figura 5.3 se observa una sobreestimación de la formación de los AOS por parte de los módulos del modelo con respecto a los valores experimentales. La versión 4.7 del módulo AERO5 (AERO5v4.7, línea azul) muestra mayores sobreestimaciones que la versión 5.0 (AERO5v5.0, línea verde).

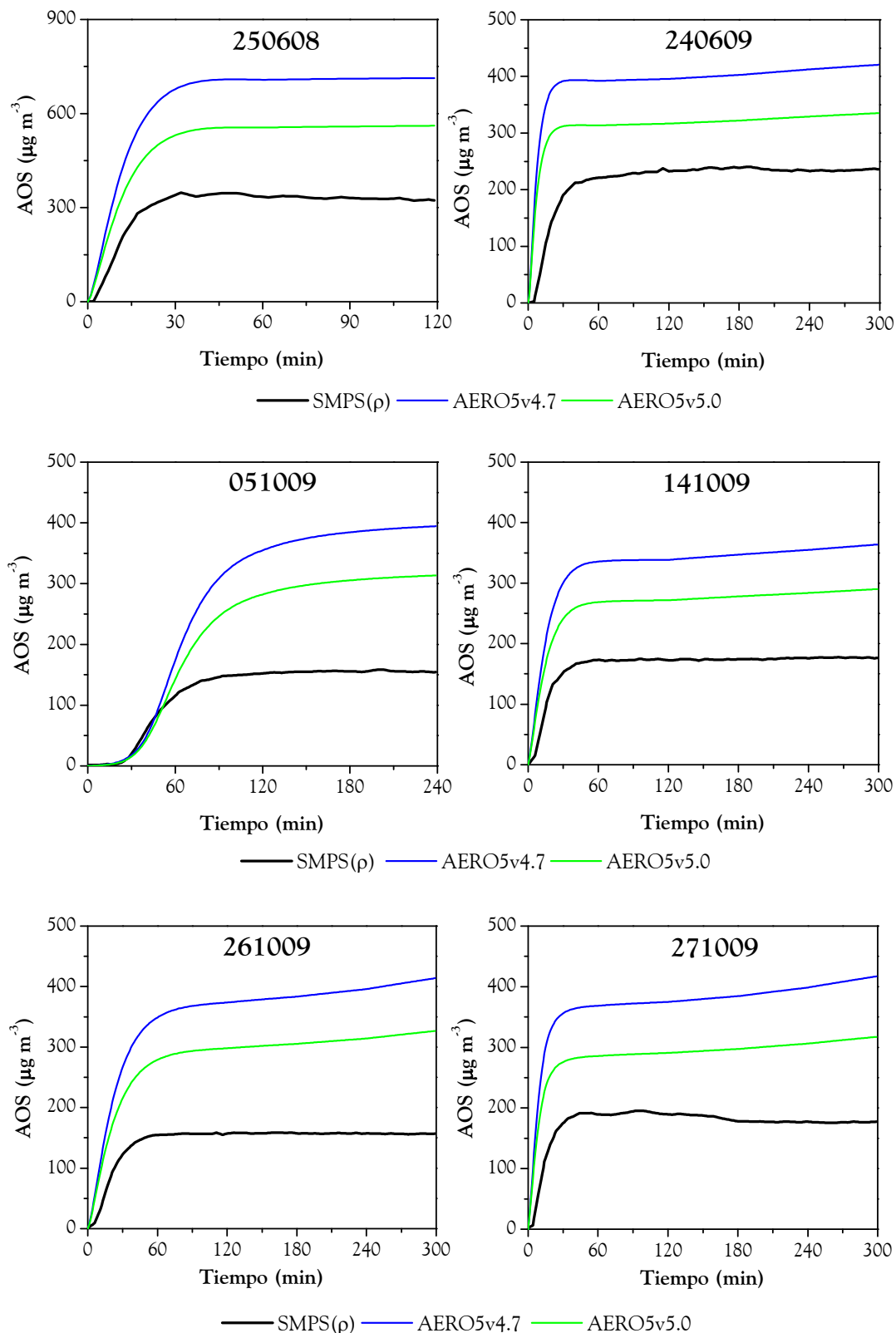
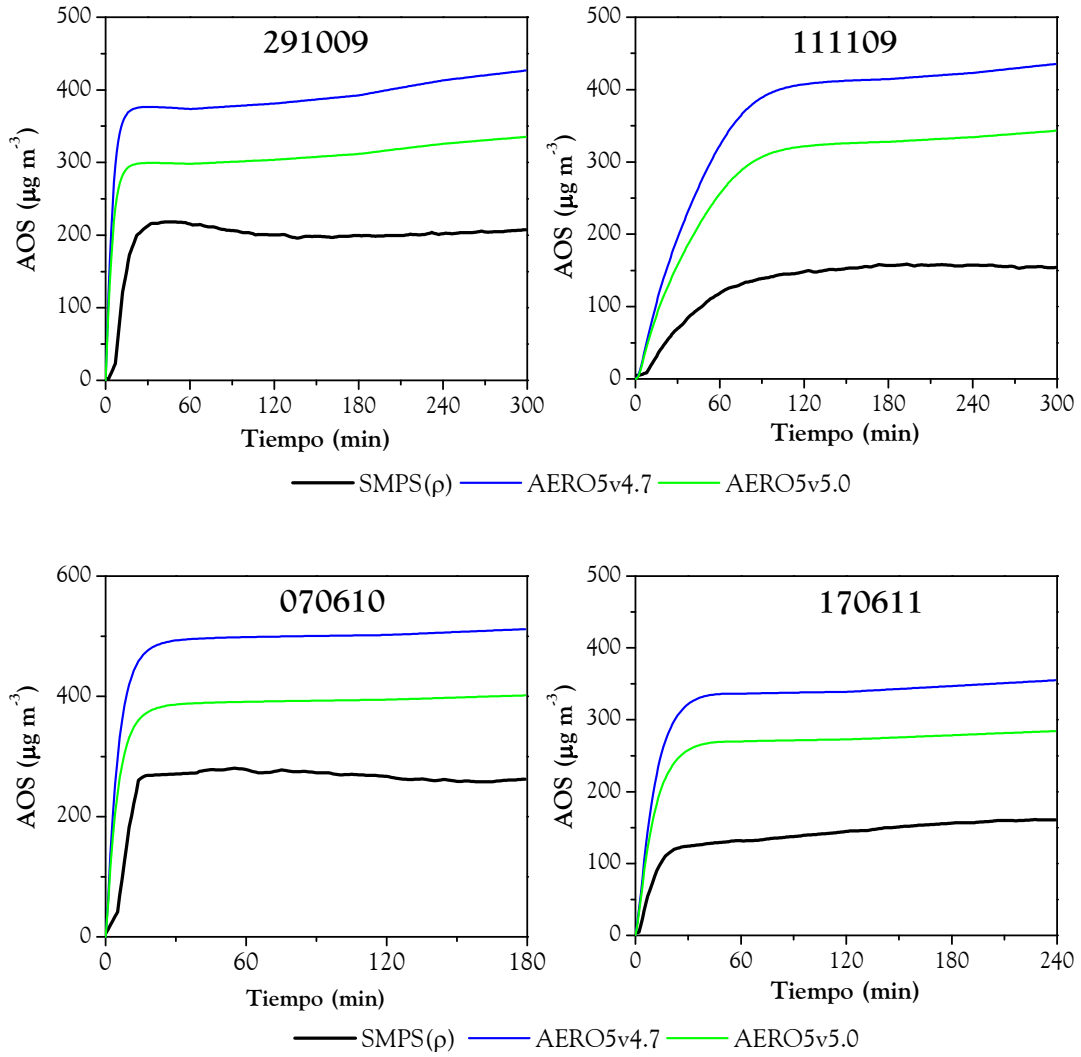


Figura 5.3. Comparación de las medidas experimentales de AOS (SMPS ( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de los módulos de formación de aerosol AERO5v4.7 (línea azul) y AERO5v5.0 (línea verde) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.



**Figura 5.3 (cont.).** Comparación de las medidas experimentales de AOS (SMPS ( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de los módulos de formación de aerosol AERO5v4.7 (línea azul) y AERO5v5.0 (línea verde) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

La Tabla 5.7 muestra la magnitud de las sobreestimaciones para cada experimento en forma de bias medio normalizado (NMB) (Eder *et al.*, 2003), entendido como:

$$NMB(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{M,i} - C_{O,i})}{\sum_{i=1}^n C_{O,i}} \times 100 \quad (5.3)$$

Donde  $C_{M,i}$  y  $C_{O,i}$  representan las concentraciones máscas de AOS simulada por el modelo y medida experimentalmente mediante SMPS para cada minuto  $i$ , respectivamente.

**Tabla 5.7.** Bias medio normalizado (NMB, %) de cada uno de AERO5v4.7 y AERO5v5.0 para los experimentos simulados.

	NMB <sub>AERO5v4.7</sub> (%)	NMB <sub>AERO5v5.0</sub> (%)
250608	111.3	66.1
240609	80.2	44.1
051009	123.7	78.5
141009	96.5	56.9
261009	142.6	93.4
271009	112.5	64.1
291009	97.2	56.5
111109	173.3	116.3
070610	89.6	48.9
170611	136.0	89.6

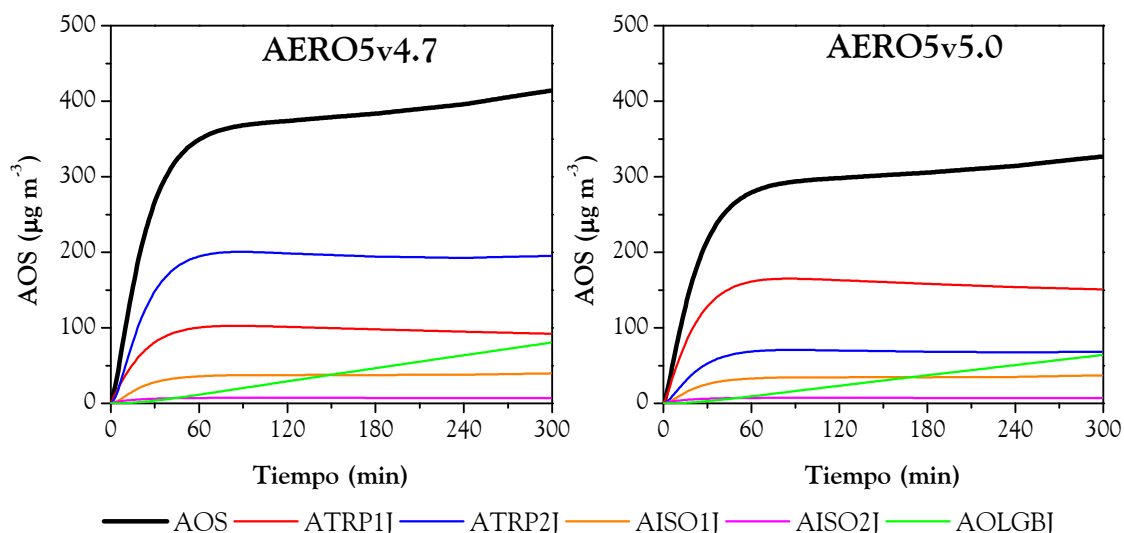
De todos los experimentos presentados en la Figura 5.3, es de especial importancia el 271009. En dicho experimento la mezcla de COVs se redujo a  $\alpha$ -pineno y limoneno, por lo que presenta un sistema simplificado en el cual se pueden comparar las parametrizaciones para la mezcla binaria de monoterpenos ( $\alpha$ -pineno/limoneno) en las dos versiones de AERO5 (Tabla 5.5). Como se indicó en el Capítulo 3, en la versión 4.7 del módulo AERO5 (AERO5v4.7) los coeficientes estequiométricos máscicos  $\alpha_i$  originales de los experimentos Hoffmann/Griffin fueron multiplicados por 1.3 para considerar el cambio en la densidad de los AOS desde el valor de  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ , considerado originalmente por dichos autores, al valor de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  recomendado por varios estudios más recientes (Alfarra *et al.*, 2006; Bahreini *et al.*, 2005). Posteriormente, Carlton *et al.* (2010) indicaron en su descripción del módulo AERO5 que esta multiplicación no representa la forma más adecuada de considerar el cambio en la densidad de los AOS, ya que los parámetros de los experimentos Hoffmann/Griffin están calculados a partir de datos experimentales en los que se considera una densidad de  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$  para la conversión de las medidas volumétricas de SMPS a medidas máscicas. Esto implica que tanto los coeficientes estequiométricos  $\alpha_i$  como las constantes de partición  $K_{\text{OM},i}(T)$  de esos experimentos, obtenidos a partir de curvas de rendimiento de AOS ( $Y$  vs  $Mo$ ) en las que la masa de aerosol está calculada a partir de una densidad de  $1.0 \text{ g cm}^{-3}$ , no tienen por qué ser válidos para ajustar curvas en las que la masa de AOS considera una densidad de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$ . La consecuencia de este procedimiento son las altas

sobreestimaciones encontradas para el módulo AERO5v4.7 (80 – 173 %). En AERO5v5.0, *Carlton et al. (2010)* utilizaron un procedimiento más adecuado para considerar el cambio en la densidad, recalculando las medidas de SMPS originales de los experimentos Hoffmann/Griffin según el valor de densidad  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  y generando nuevos ajustes de las curvas de  $Y$  vs  $Mo$  resultantes para cada uno de los monoterpenos utilizando para ello el modelo de Odum. Finalmente calcularon los parámetros del grupo genérico de los monoterpenos agrupando los parámetros individuales de cada una de las especies, siguiendo el método de *Bian and Bowman (2002)*. El resultado es una reducción notable en la sobreestimación de los datos experimentales, en el rango del 44 – 116 %, así como la representación más cercana a los datos medidos en el experimento 271009.

En cuanto a la simulación del resto de experimentos, hay que tener en cuenta los parámetros que gobiernan la formación de AOS a partir del isopreno. Estos parámetros, adaptados del estudio de *Henze and Seinfeld (2006)*, representan la formación de AOS a partir de la oxidación de isopreno en condiciones de bajo  $\text{NO}_x$ , que suponen el régimen más favorable de formación de AOS para este COV (*Kroll et al., 2006*). Esto supone que los parámetros implementados en AERO5 consideran el caso de máxima producción de AOS a partir del isopreno reaccionado, algo que no necesariamente se cumple en los experimentos producidos en la cámara EUPHORE, por lo que parte de la sobreestimación observada puede atribuirse al efecto de la parametrización del AOS proveniente del isopreno.

#### 5.2.2.2 Efecto del proceso de oligomerización en AERO5

El módulo AERO5, en sus dos versiones, tiende a producir un aumento en la concentración de los AOS con el tiempo en la mayoría de los experimentos simulados. Este aumento se observa particularmente bien en algunos experimentos, como el 261009, 271009 o 291009. En gran medida, este aumento se debe al efecto del proceso de oligomerización introducido en el módulo AERO5 (mostrado en el Capítulo 3). La Figura 5.4 muestra la formación de los AOS simulada por AERO5v4.7 y AERO5v5.0 para el experimento 261009, así como la evolución temporal de cada una de las especies individuales que lo componen. En este experimento no existe especie AISO3J ya que no se introdujo  $\text{SO}_2$  capaz de acidificar el medio.

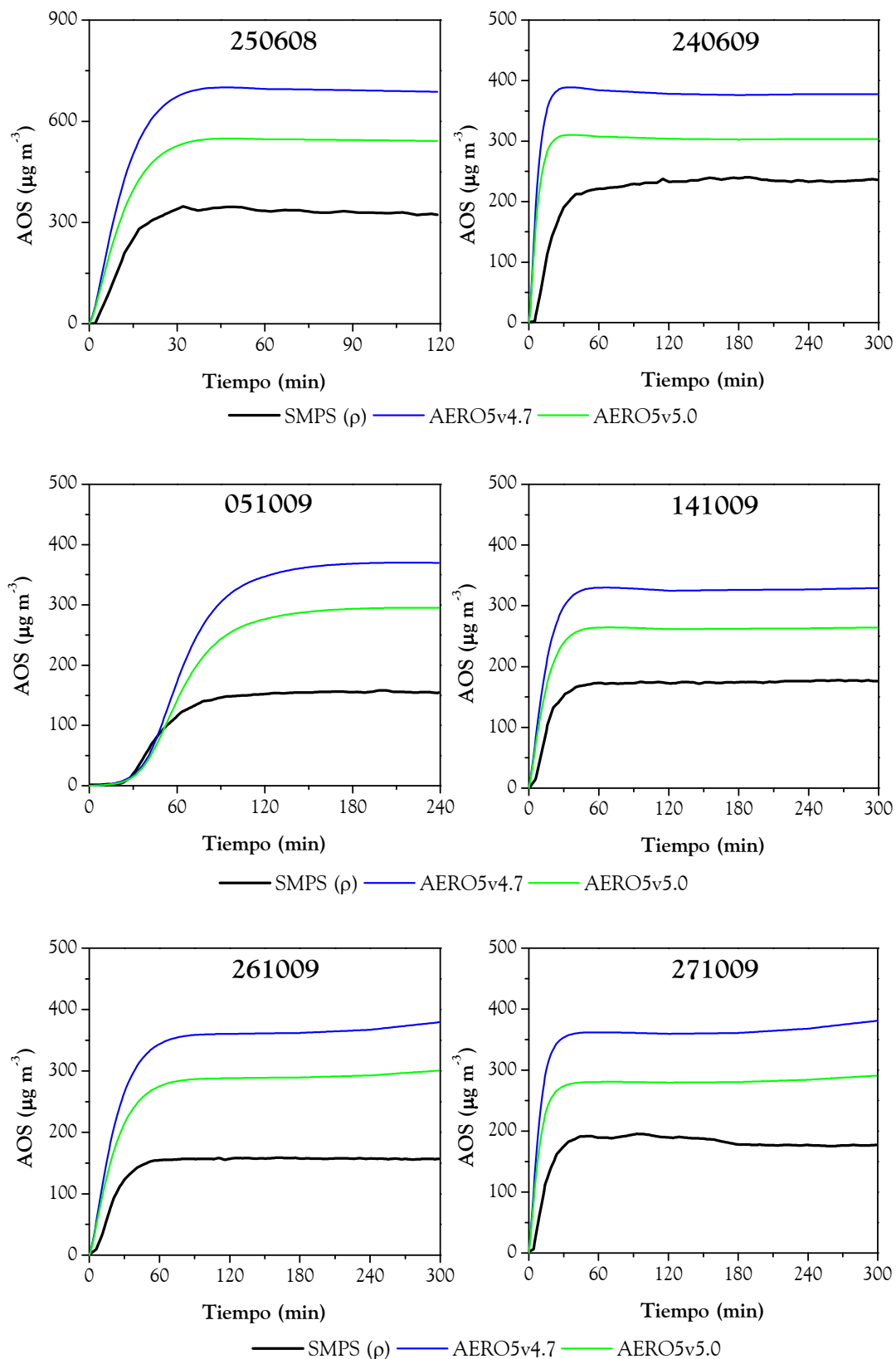


**Figura 5.4.** Simulación del experimento 261009 con AERO5v4.7 y AERO5v5.0 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7. El AOS total (línea negra) representa la suma de todas las especies individuales (ATRP1J + ATRP2J + AISO1J + AISO2J + AOLGBJ)

En ambas versiones, la especie que representa la oligomerización de las especies de AOS semivolátiles (AOLGBJ, línea verde) es la única que aumenta de forma continua con el tiempo. En el Capítulo 3 se describió el proceso de oligomerización de AERO5 como una reacción de primer orden por la cual las especies semivolátiles se transforman en una especie no volátil (AOLGBJ en el caso de especies de origen biogénico). El resultado de esta conversión se observa en la Figura 5.4, en la que se puede apreciar un aumento progresivo de AOLGBJ que repercute en un aumento de la concentración total de AOS simulado (línea negra).

La oligomerización de los aerosoles es un proceso de gran importancia en la atmósfera, muy relacionado con el envejecimiento y la pérdida de volatilidad de los AOS (Jimenez *et al.*, 2009). Sin embargo, para experimentos en cámara, Pun and Seigneur (2007) indicaron que la contribución de la oligomerización en la formación de AOS en un sistema está relacionado con el efecto de las condiciones experimentales en la condensación de los compuestos semivolátiles, de forma que en un sistema en el que las condiciones favorezcan la formación de AOS semivolátil (tales como altas concentraciones de material absorbente  $M_0$ , altas concentraciones de AOS o bajas temperaturas) la contribución de la oligomerización a la concentración total de AOS será pequeña. Estas condiciones se cumplen en los experimentos MAOS realizados en la

cámara EUPHORE, en los que se utilizaron grandes concentraciones de COVs precursores (que producen altas concentraciones de AOS) y temperaturas relativamente bajas que favorecen la condensación de semivolátiles (294 – 300K). Además, la constante cinética de oligomerización implementada en AERO5 corresponde a estudios realizados por *Kalberer et al. (2004)* para la formación de AOS a partir de la oxidación de 1,3,5-trimetilbenceno, por lo que se trata de una parametrización que no tiene por qué representar de forma adecuada la oligomerización de los AOS procedentes de COVs biogénicos como los aquí estudiados. Por todas estas razones, el proceso de oligomerización se desactivó en las simulaciones con el módulo AERO5, mediante la modificación de la velocidad de oligomerización  $k_{OLIG}$  desde su valor original a  $0 \text{ s}^{-1}$ . La Figura 5.5 muestra los resultados de las simulaciones con la oligomerización desactivada en el módulo AERO5 (en sus dos versiones AERO5v4.7 y AERO5v5.0) y su comparación con los datos experimentales medidos con SMPS en la cámara. Los resultados de AERO5v4.7 y AERO5v5.0 sin oligomerización muestran una menor sobreestimación de las medidas experimentales. La desactivación de la oligomerización rebaja notablemente el aumento progresivo de AOS simulado observado en las dos versiones del módulo AERO5 en la Figura 5.5. La Tabla 5.8 muestra el bias medio normalizado (NMB) de las nuevas simulaciones sin oligomerización (calculado siguiendo la expresión 5.3), así como la reducción que supone con respecto a la sobreestimación de las simulaciones en las que se consideró la oligomerización.



**Figura 5.5.** Comparación de las medidas experimentales de AOS (SMPS ( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de las dos versiones del módulo AERO5 sin oligomerización (v4.7 línea azul y v5.0 línea verde) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7

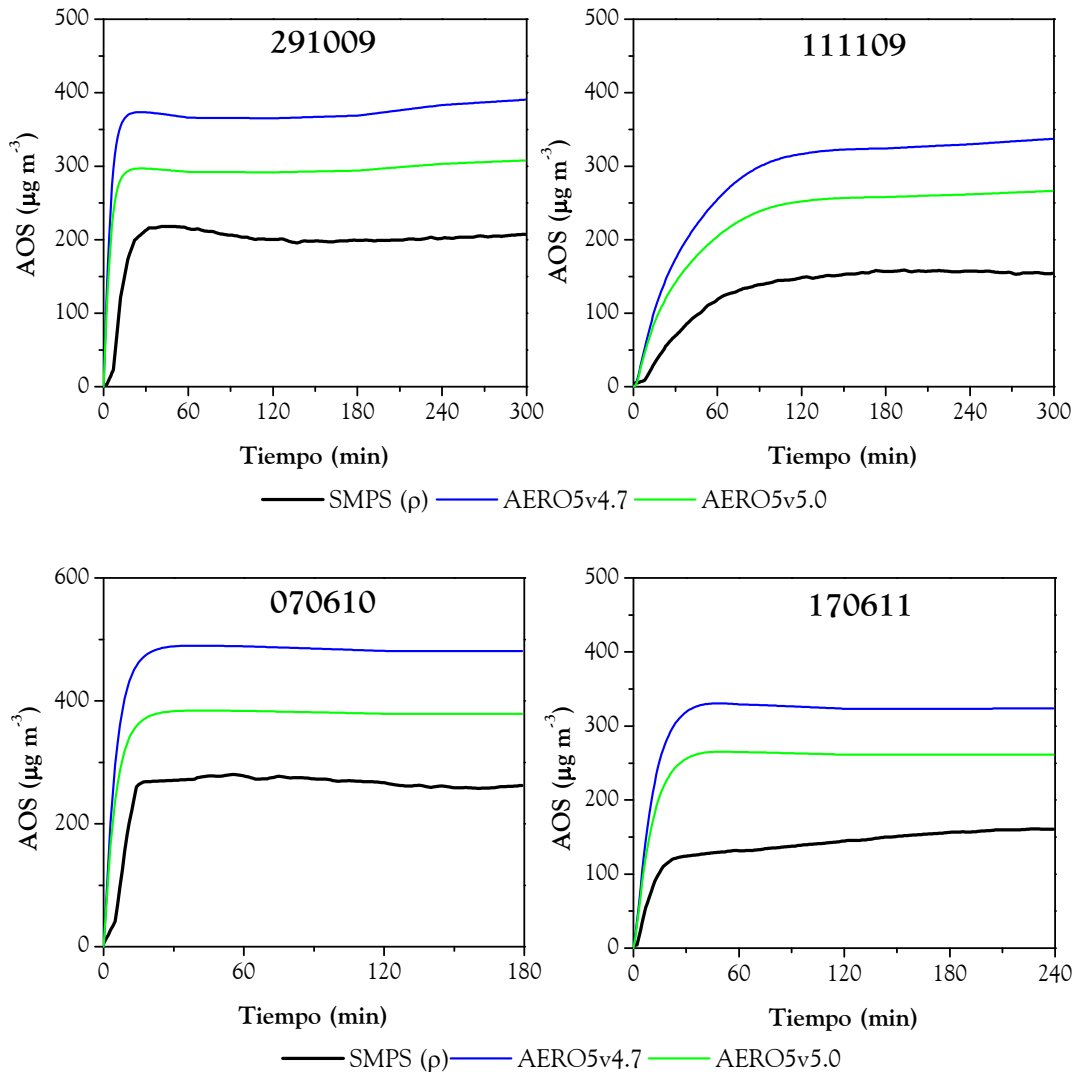


Figura 5.5. (cont.) Comparación de las medidas experimentales de AOS (SMPS ( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de las dos versiones del módulo AERO5 sin oligomerización (v4.7, línea azul y v5.0, línea verde) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

**Tabla 5.8.** Bias medio normalizado (NMB) de las simulaciones con AERO5v4.7 y AERO5v5.0 con y sin oligomerización, así como la reducción que supone en la sobreestimación la desactivación de la oligomerización.

	CON OLIGOMERIZACIÓN		SIN OLIGOMERIZACIÓN		Reducción en la sobreestimación	
	NMB <sub>AERO5v4.7</sub> (%)	NMB <sub>AERO5v5.0</sub> (%)	NMB <sub>AERO5v4.7</sub> (%)	NMB <sub>AERO5v5.0</sub> (%)	AERO5v4.7 (%)	AERO5v5.0 (%)
250608	111.3	66.1	107.4	63.2	3.5	4.4
240609	80.2	44.1	70.3	36.8	12.3	16.6
051009	123.7	78.5	116.2	73	6.1	7.0
141009	96.5	56.9	86.2	49.3	10.7	13.4
261009	142.6	93.4	130.8	84.6	8.2	9.4
271009	112.5	64.1	101.8	56.3	9.5	12.2
291009	97.2	56.5	87.6	49.2	9.9	12.9
111109	173.3	116.3	161.6	107.8	6.8	7.3
070610	89.6	48.9	83.7	44.5	6.6	9
170611	136	89.6	125	81.6	8.1	8.9

La desactivación del proceso de oligomerización en la formación de los AOS en el módulo AERO5 reduce la sobreestimación en la versión AERO5v4.7 en un 3 – 12 %, mientras que en AERO5v5.0 se rebaja en un 4 – 17 %. Así, las sobreestimaciones de cada uno de los módulos quedan en los rangos del 70 – 160 % y 37 – 108 % para AERO4v4.7 y AERO5v5.0 respectivamente. La menor sobreestimación encontrada en las simulaciones de AERO5v5.0 hace que esta versión del módulo AERO5 sea la más adecuada para representar la formación de AOS en los experimentos realizados en la cámara EUPHORE. Sin embargo, los rangos de sobreestimación fueron muy elevados, por lo que en los próximos capítulos se realiza un estudio de las posibles causas que propiciaron esta alta simulación de AOS, así como de posibles modificaciones que ayuden a rebajar dichas simulaciones.

### 5.3 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito la adaptación de la versión 3-D del modelo de calidad del aire CMAQv4.7 a las condiciones de la cámara de simulación atmosférica EUPHORE, con el fin de simular la evolución de los contaminantes gaseosos y la formación de los AOS en los experimentos realizados en dicha cámara. El resultado fue una versión reducida del modelo (versión EUPHORE) en la que se desactivaron los procesos físicos de transporte, el depósito de contaminantes y la química acuosa y de nubes.

Los resultados de las simulaciones de la química en fase gas muestran las limitaciones de mecanismos condensados como CB05 y SAPRC99 a la hora de representar la evolución de contaminantes formados en un sistema químico complejo como es la oxidación de una mezcla de COVs. No obstante, ambos mecanismos realizan un ajuste bastante bueno de la degradación de los COVs introducidos en la cámara (isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno) por lo que la formación de los productos semivolátiles capaces de condensar fue similar y por tanto el uso de uno u otro no afectó sensiblemente a los resultados de las simulaciones de la formación de AOS.

Por su parte, las simulaciones de la formación de los AOS realizadas con las dos versiones del módulo de formación de aerosol AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0) resultaron en una sobreestimación general de las medidas experimentales. Dado que las condiciones experimentales de la cámara EUPHORE fomentan la formación inicial de los AOS, no se espera que los procesos de oligomerización tengan relevancia en la cámara, por lo que dicho proceso se desactivó. Las mayores sobreestimaciones se encontraron con el módulo AERO5v4.7, lo cual avala las mejoras realizadas por *Carlton et al.* (2010) en la versión 5.0 al recalcular los parámetros asociados al AOS de origen monoterpénico para considerar el cambio en la densidad de partículas de AOS (de 1.0 a 1.3 g cm<sup>-3</sup>). Por esta razón, en las simulaciones que se realizan en los sucesivos capítulos se utilizó la versión AERO5v5.0 del módulo.

Es importante resaltar que las sobreestimaciones encontradas en estas simulaciones contrastan con la subestimación general encontrada en estudios en los que se han utilizado CMAQ y otros modelos 3D de calidad del aire para la simulación del PM2.5 orgánico atmosférico (*Foley et al.*, 2010; *Griffin et al.*, 2005; *Liao et al.*, 2007; *Yu et*

*al.*, 2007). En estos estudios, se utilizaron versiones completas de los modelos de calidad del aire para realizar las simulaciones, de modo que no es sencillo dilucidar si las subestimaciones encontradas están causadas con los cálculos y parámetros que gobiernan la formación de los AOS en los modelos o si por el contrario se deben otras causas. En este sentido, *Griffin et al.* (2005) señalan factores como la infraestimación de las emisiones de aerosol primario o la existencia de COVs precursores de AOS en la atmósfera no considerados en los modelos como posibles causas de las subestimaciones. En cambio, las simulaciones mostradas en este capítulo representan la respuesta del modelo CMAQv4.7 en un sistema cerrado en el que los datos de entrada y los COVs precursores de AOS son bien conocidos y están incluidos en el modelo, por lo que podemos afirmar que las sobreestimaciones encontradas están relacionadas con los parámetros que gobiernan la formación de los AOS simulada por el modelo a partir de la oxidación de los COVs introducidos. En los próximos capítulos se estudiará en detalle la formación de AOS a partir de las dos especies de COVs (isopreno y monoterpenos) en el módulo AERO5v5.0, de modo que se identifiquen las posibles causas y soluciones de la sobreestimación encontrada. En sucesivas simulaciones se utilizará, además del módulo AERO5v5.0 sin oligomerización, el mecanismo químico SAPRC99.



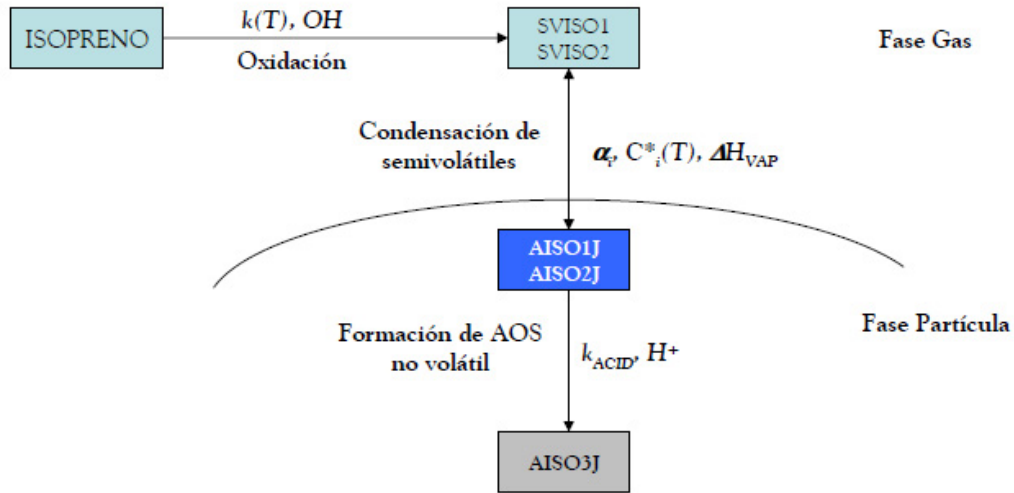
## 6. PARAMETRIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS AOS A PARTIR DEL ISOPRENO EN AERO5

---



## 6.1 El isopreno como precursor de AOS en AERO5

Los resultados de las simulaciones realizadas en el anterior capítulo utilizando las parametrizaciones existentes en el módulo AERO5 mostraron una sobreestimación importante de los AOS medidos en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE. Teniendo en cuenta que la cámara representa un sistema cerrado en el que las condiciones experimentales son conocidas, parece claro que esta sobreestimación está relacionada con los parámetros utilizados en el módulo AERO5 para representar la formación de los AOS a partir de la oxidación de los COVs empleados y mostrados en el Capítulo 3 (isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno). Aunque el potencial de formación de aerosol del isopreno es significativamente menor que el de los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno (*Carlton et al.*, 2009), se trata del compuesto que se introduce en mayor cantidad en los experimentos MAOS (en concentraciones generalmente superiores a 100 ppb) y por tanto no puede despreciarse su posible efecto en la sobreestimación observada. Por esta razón, es necesario conocer los parámetros que rigen su formación de AOS en el módulo AERO5. Como se vio en el Capítulo 3, en el módulo AERO5 la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno se encuentra gobernada por la formación de dos productos semivolátiles según los parámetros de *Henze and Seinfeld* (2006). Además de la formación de las dos especies de AOS semivolátil, denominadas AISO1J y AISO2J, el módulo también considera la inducción de la formación de aerosol en condiciones ácidas, mediante la formación de la especie no volátil AISO3J, utilizando para ello los parámetros desarrollados por *Surratt et al.* (2007). La Figura 6.1 muestra el esquema de formación de las especies de AOS a partir de la oxidación del isopreno en el módulo AERO5 (la oligomerización no se muestra ya que ha sido desactivada).

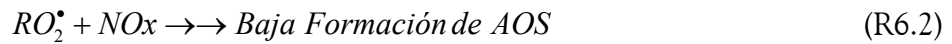
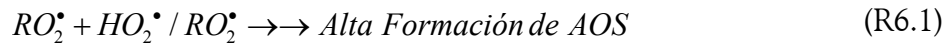


**Figura 6.1.** Esquema de la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno en el módulo AERO5 (oligomerización desactivada).

En este capítulo se muestra el efecto de las parametrizaciones implementadas en el módulo AERO5 para la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno en las simulaciones de los experimentos MAOS. Primeramente, se compara el efecto que producen parametrizaciones de formación de especies semivolátiles bajo diferentes condiciones oxidativas (niveles alto y bajo de NOx) en la formación de los AOS en el módulo. Para tal fin, se comparan los resultados obtenidos en el Capítulo 5 en las simulaciones de la formación de los AOS de los experimentos utilizando la parametrización implementada en el módulo AERO5 (obtenida por *Henze and Seinfeld, 2006* para condiciones de bajo NOx) con nuevas simulaciones en las que la parametrización original del módulo ha sido sustituida por otra que representa condiciones de alto NOx (*Carlton et al., 2009*). Posteriormente, se evalúa la parametrización implementada a partir del estudio de *Surratt et al. (2007)* para la formación de AOS no volátil en presencia de un medio ácido, utilizando para ello los datos de los experimentos 111109 y 070610, en los cuales se introdujo una alta concentración inicial de SO<sub>2</sub>.

## 6.2 Condiciones de alto y bajo NO<sub>x</sub> para la formación de los AOS a partir del isopreno

Como se mostró en la descripción de la química de formación de los AOS en el Capítulo 1, los radicales alquilperóxido (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>), formados como consecuencia de la oxidación de los COVs, experimentan varias reacciones de oxidación competitivas en la atmósfera. La importancia de estas reacciones en el consumo de RO<sub>2</sub><sup>•</sup> está directamente relacionada con la concentración de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en el medio. De forma simplificada, estas reacciones se pueden expresar de la siguiente forma:



Como se vio en el Capítulo 1, la reacción (R6.1) resume las reacciones de oxidación de los radicales alquilperóxido (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) con otros radicales, ya sean hidropéroxido (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) u otros alquilperóxido (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>), precursoras de productos de volatilidad muy baja capaces de formar AOS con facilidad. La reacción (R6.2) engloba varias reacciones de RO<sub>2</sub><sup>•</sup> con NO y NO<sub>2</sub>, que generan una distribución de productos con una mayor volatilidad que los formados en (R6.1), por lo que presentan un menor potencial de formación de AOS. Como se mostró en el Capítulo 3, en el módulo AERO5 la formación de los AOS a partir del isopreno se rige por la parametrización de dos productos de *Henze and Seinfeld* (2006), basada en los experimentos realizados por *Kroll et al.* (2006) para estudiar la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación del isopreno en condiciones de bajo NO<sub>x</sub>. Estas condiciones favorecen la formación de los AOS en el sistema, ya que la baja concentración de NO<sub>x</sub> hace que predominen las reacciones agrupadas en (R6.1) sobre las agrupadas en (R6.2) y por tanto la formación de compuestos de baja volatilidad capaces de condensar y formar los AOS.

Las condiciones de bajo NO<sub>x</sub> utilizadas por *Kroll et al.* (2006) fueron consideradas como representativas de la atmósfera real por *Henze and Seinfeld* (2006) (concentraciones de NO<sub>x</sub> inferiores a 1 ppb y bajas temperaturas) para simular en su estudio la formación de los AOS en la atmósfera a partir del isopreno, por lo que derivaron un conjunto de parámetros  $\alpha_i$  y  $K_{OM,i}(T)$ , basados en el modelo de Odum, a

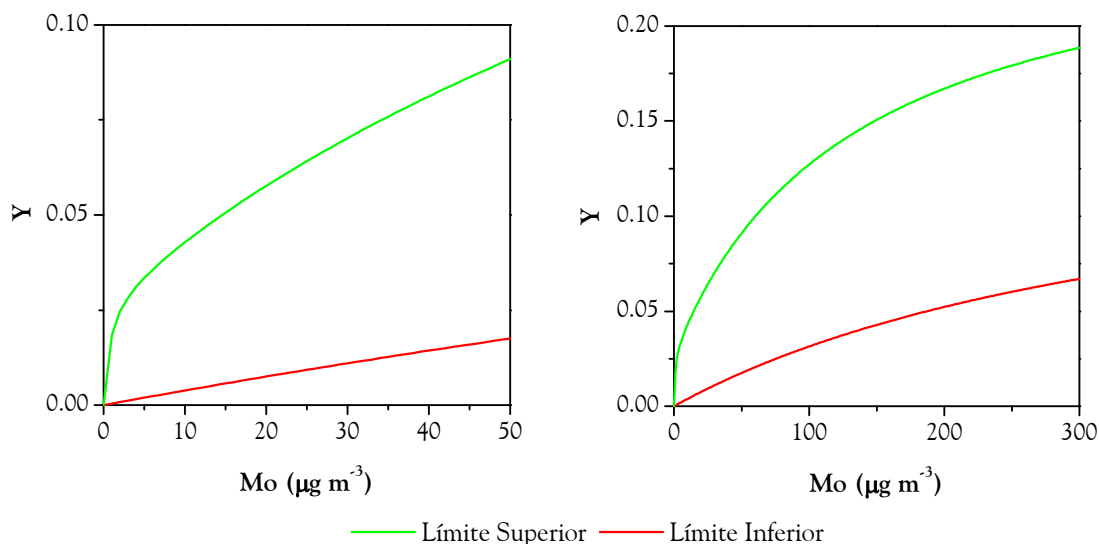
partir de los experimentos originales de *Kroll et al. (2006)*. Sin embargo, las condiciones de los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE no se asemejan a los experimentos a bajos niveles de NO<sub>x</sub> realizados por *Kroll et al. (2006)*, ya que las concentraciones iniciales de NO<sub>x</sub> son bastante superiores a 1 ppb (como se observa en la Tabla 4.3 en el Capítulo 4). Esto sugiere que los parámetros utilizados en AERO5 para representar la formación de los AOS a partir del isopreno puedan estar sobrevalorando dicha formación en los experimentos MAOS, ya que corresponden a las condiciones experimentales de máxima formación de AOS a partir del isopreno reaccionado (bajo NO<sub>x</sub>).

Basándose en los resultados de experimentos de cámara realizados por distintos autores, *Carlton et al. (2009)* definieron parametrizaciones, basadas en el modelo de Odum, para los dos casos límite de formación de AOS a partir del isopreno: un límite superior en el que predominan las reacciones de (R6.1) (condiciones de bajo NO<sub>x</sub>) y un límite inferior en el que predominan las reacciones de (R6.2) (condiciones de alto NO<sub>x</sub>). El límite superior de máxima formación de los AOS fue definido a partir de los experimentos a bajos niveles de NO<sub>x</sub> de *Kroll et al. (2006)* (parámetros implementados en AERO5 de *Henze and Seinfeld, 2006*), mientras que para el límite inferior utilizaron datos experimentales de otros autores obtenidos en condiciones de alto NO<sub>x</sub> (*Edney et al., 2005; Pandis et al., 1991*). Las parametrizaciones para ambos casos límite a 298 K se muestran en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1.** Parametrizaciones para los dos casos límite de formación de AOS a partir de la oxidación del isopreno.

		Límite Superior	Límite Inferior
		Bajo NO <sub>x</sub>	Alto NO <sub>x</sub>
		( <i>Henze and Seinfeld, 2006</i> )	( <i>Carlton et al., 2009</i> )
SVOL <sub>1,ISO</sub>	$\alpha_1$	0.232	0.154
(SVISO1 / AISO1J)	$K_{OMP1}(T) (m^3 \mu g^{-1})$	0.0086	0.0026
	$C^*_1(298K) (\mu g m^{-3})$	116.01	389.5
SVOL <sub>2,ISO</sub>	$\alpha_2$	0.0288	
(SVISO2 / AISO2J)	$K_{OM,2}(T) (m^3 \mu g^{-1})$	1.62	
	$C^*_2(298K) (\mu g m^{-3})$	0.617	

La parametrización para el caso de bajo NO<sub>x</sub> (Límite Superior) representa el tratamiento de la formación de los AOS a partir del isopreno en el módulo AERO5 de CMAQv4.7, con la formación de los dos productos semivolátiles, SVOL<sub>1,ISO</sub> y SVOL<sub>2,ISO</sub>, en equilibrio gas/partícula (SVISO1/AISO1J y SVISO2/AISO2J). En el caso de alto NO<sub>x</sub>, la parametrización propuesta por *Carlton et al. (2009)* es más sencilla, ya que los parámetros de un solo semivolátil SVOL<sub>1,ISO</sub> (SVISO1J/AISO1J) son suficientes para representar la formación de los AOS en esas condiciones. La diferencia entre ambos casos límite en la formación de los AOS a partir del isopreno se muestra en las curva de rendimiento frente a la concentración de masa orgánica absorbente ( $Y$  vs  $M_o$ , Figura 6.2). Recordemos que el rendimiento de formación de AOS representa el cociente entre las concentraciones máscas de AOS formado y de COV oxidado.



**Figura 6.2.** Curvas de rendimiento de formación de AOS a partir del isopreno en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> (Límite Superior, línea verde) y alto NO<sub>x</sub> (Límite Inferior, línea roja). A la izquierda se muestran las curvas a los niveles de material orgánico absorbente en las que fueron calculadas experimentalmente ( $M_o$  hasta  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y a la derecha la extrapolación a los niveles de los experimentos MAOS ( $M_o$  hasta  $300 \mu\text{g m}^{-3}$ )

A la izquierda de la Figura 6.2 se muestran las curvas en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> (Límite Superior, línea verde) y alto NO<sub>x</sub> (Límite Inferior, línea roja) a los niveles de masa orgánica absorbente en las que fueron calculadas experimentalmente ( $M_o = 0 - 50 \mu\text{g m}^{-3}$ ). La gráfica de la derecha muestra las curvas extrapoladas a los niveles de masa

absorbente de los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE ( $M_0 = 0 - 300 \mu\text{g m}^{-3}$ ). La concentración de masa absorbente, que en los experimentos en cámara puede considerarse igual a la concentración de los AOS, es muy alta en los experimentos MAOS debido a las elevadas concentraciones iniciales de COVs y oxidante introducidas.

La diferencia entre los rendimientos de formación de los AOS en ambos casos límite es apreciable. A los niveles originales de  $M_0$  ( $M_0 = 0 - 50 \mu\text{g m}^{-3}$ ) el rendimiento a bajo  $\text{NO}_x$  (*Límite Superior*) llega hasta 0.08, mientras que a altos niveles de  $\text{NO}_x$  (*Límite Inferior*) el rendimiento apenas llega al 0.008. En los niveles de masa absorbente de los experimentos MAOS los rendimientos llegan hasta 0.18 y 0.06 para condiciones de bajo y alto  $\text{NO}_x$  respectivamente. No obstante, tanto los parámetros de *Henze and Seinfeld (2006)* como los de *Carlton et al. (2009)* fueron calculados por los autores para niveles de  $M_0$  menores que los alcanzados en los experimentos MAOS realizados en la cámara EUPHORE, por lo que la gráfica de la derecha de la Figura 6.2 representa una extrapolación de los ajustes originales que conlleva una cierta incertidumbre.

Con el fin de evaluar el efecto de estos dos casos límite (*Límite Superior* de bajo  $\text{NO}_x$  y *Límite Inferior* de alto  $\text{NO}_x$ ) en la simulación de la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno en AERO5, se sustituyeron en el módulo los parámetros originales de *Henze and Seinfeld (2006)* (mostrados en la Tabla 3.5 del Capítulo 3) por los obtenidos por *Carlton et al. (2009)* para condiciones de alto  $\text{NO}_x$  (*Límite Inferior*, Tabla 6.1). Una vez introducidos en el módulo, se simularon los experimentos MAOS llevados a cabo en la cámara EUPHORE utilizando esta nueva parametrización y se comparó con las simulaciones realizadas con la parametrización original de *Henze and Seinfeld (2006)*, mostradas en el Capítulo 5. La Figura 6.3 muestra los resultados de las simulaciones de formación de los AOS utilizando los parámetros originales de AERO5 para bajo  $\text{NO}_x$  (*Límite Superior*, línea verde) y los introducidos en este capítulo para condiciones de alto  $\text{NO}_x$  (*Límite Inferior*, línea roja). Los AOS simulados en cada experimento representan la suma de las especies  $\text{ATRP1J} + \text{ATRP2J} + \text{AISO1J} + \text{AISO2J} + \text{AISO3J}$ . Ambas simulaciones se han comparado con los datos experimentales de SMPS medidos en cámara (línea negra). El experimento 271009 se ha excluido de las simulaciones, al no contener isopreno como COV inicial.

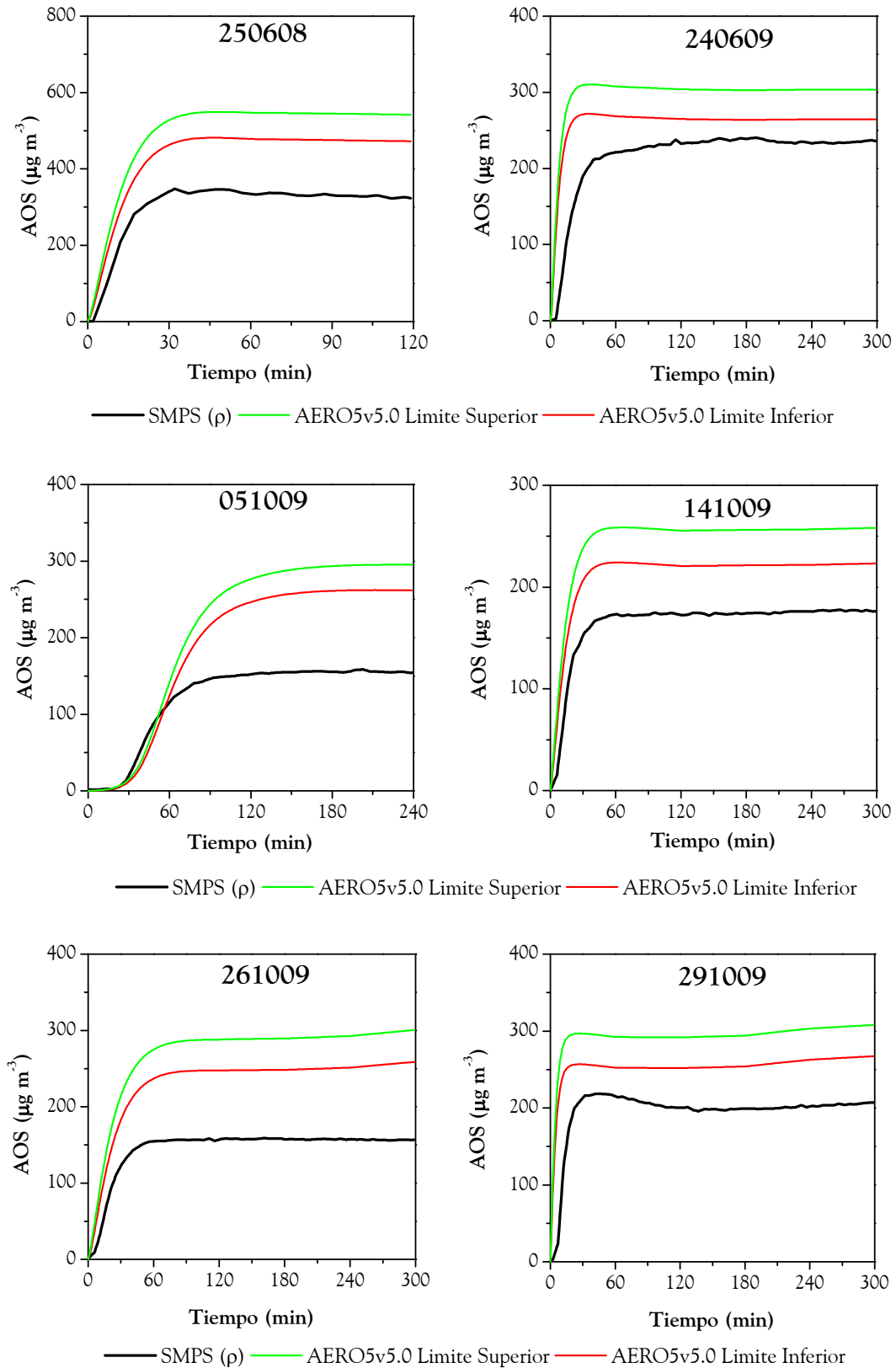
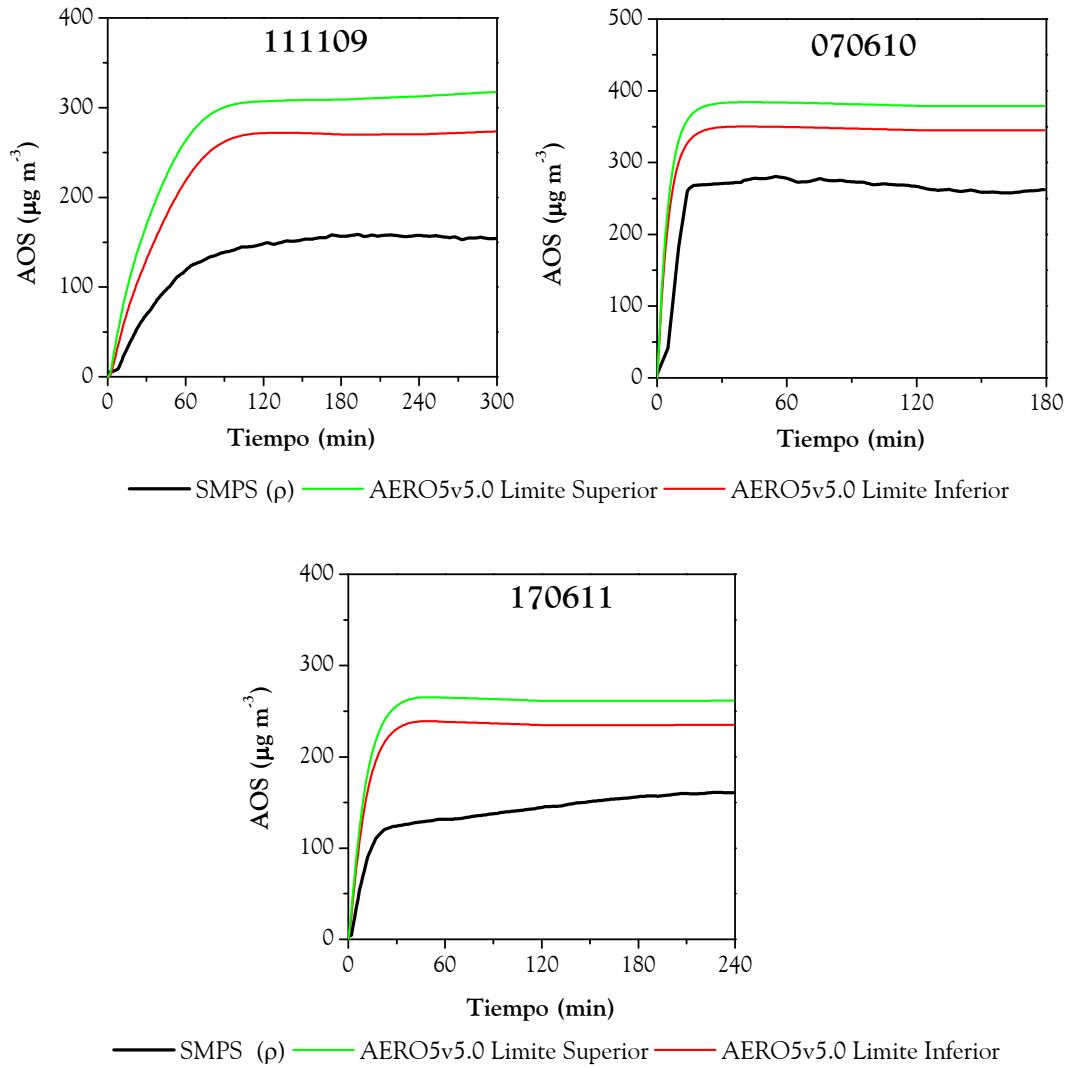


Figura 6.3. Comparación de las medidas experimentales de los AOS (línea negra) con los resultados de las simulaciones con AERO5v5.0 considerando los límites superior (línea verde) e inferior (línea roja) de formación de AOS derivado del isopreno en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.



**Figura 6.3. (cont.)** Comparación de las medidas experimentales de los AOS (línea negra) con los resultados de las simulaciones con AERO5v5.0 considerando los límites superior (línea verde) e inferior (línea roja) de formación de AOS derivado del isopreno en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

El cambio en la parametrización de formación de los AOS derivados del isopreno produce una disminución en la sobreestimación del AOS total en los experimentos, tal y como era de esperar al pasar de una parametrización basada en un régimen de bajo  $\text{NO}_x$  a otra basada en alto  $\text{NO}_x$  (Figura 6.2). La magnitud de esta reducción se muestra en la Tabla 6.2, en la que se muestra el bias medio normalizado (NMB, calculado según la ecuación 5.3 mostrada en el Capítulo 5) de las simulaciones considerando las parametrizaciones de los dos casos límite.

**Tabla 6.2.** Bias medio normalizado (NMB) de las simulaciones con AERO5v5.0 considerando los límites superior e inferior de formación de AOS derivado del isopreno, así como la reducción en la sobreestimación que supone la modificación de la parametrización estándar de AERO5v5.0

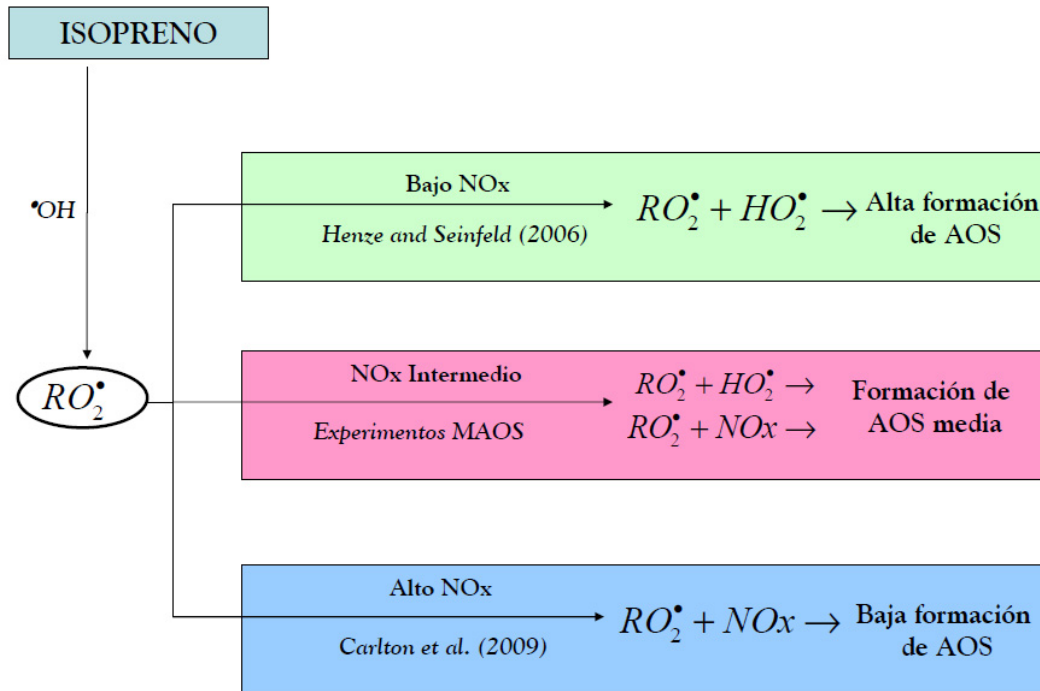
	AERO5v5.0	AERO5v5.0	Reducción
	Límite Superior	Límite Inferior	en la sobreestimación
	(%)	(%)	(%)
250608	63.2	42.4	32.9
240609	36.7	19.2	47.7
051009	73	56.6	22.5
141009	49.3	29	41.2
261009	84.6	58.4	31.0
291009	49.2	29	41.1
111109	107.8	78.8	26.9
070610	44.6	31.6	29.1
170611	81.6	63.2	22.6

La reducción de la sobreestimación es sustancial en todos los experimentos, del orden del 20 – 50 %. Como consecuencia, en algunos experimentos la sobreestimación de la simulación de los AOS se rebaja hasta niveles aceptables al considerar la parametrización de alto NO<sub>x</sub> (NMB = 20 % aproximadamente). En cambio, en la mayoría de los experimentos la sobreestimación sigue siendo notable aún cuando la formación de los AOS derivados del isopreno se minimiza, con máximos de hasta el 79 % en el caso del experimento 111109.

Al igual que ocurre con la parametrización de bajo NO<sub>x</sub> implementada por defecto en AERO5, la parametrización de alto NO<sub>x</sub> que representa el límite inferior de formación de los AOS utilizada en estas simulaciones no representa exactamente las condiciones de los experimentos MAOS. En los experimentos de *Pandis et al. (1991)* y *Edney et al., (2005)*, a partir de los cuales *Carlton et al. (2009)* parametrizaron la formación de los AOS derivados del isopreno en condiciones de alto NO<sub>x</sub>, la oxidación del isopreno se realizó utilizando NO<sub>x</sub> en lugar de HONO. La ausencia de HONO produce cambios en el sistema oxidativo, al producirse una menor formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  en el medio. Como consecuencia, en los experimentos de *Pandis et al. (1991)* y *Edney et al., (2005)* el O<sub>3</sub>, formado a partir de la fotólisis de NO<sub>2</sub>, gana importancia en la oxidación del isopreno (la contribución de los radicales  $\bullet\text{OH}$  a la oxidación del isopreno es menor que en los experimentos MAOS, ya que su

concentración en el medio es menor) y por tanto la formación de AOS es menor, debido a la volatilidad de los productos formados por la reacción de oxidación del isopreno con  $O_3$  (Kleindienst *et al.*, 2007b). Por otro lado, en los experimentos de Pandis *et al.* (1991) y Edney *et al.* (2005) el NO introducido no se consume por completo, por lo que la formación de los AOS puede verse impedida por la reacción  $RO_2^\bullet + NO$  a lo largo de los experimentos, mientras que en los experimentos MAOS el NO introducido se consume por completo. Estas diferencias sugieren que la formación real de los AOS a partir del isopreno en la cámara puede ser mayor que la simulada por la parametrización de alto NOx de Carlton *et al.* (2009), por lo que la reducción en la sobreestimación general indicada en la Tabla 6.2 puede ser demasiado optimista.

Para concluir, conviene recordar que el sistema de estudio de los experimentos MAOS, en los que además de isopreno se introducen  $\alpha$ -pineno y limoneno, es más complejo que el de los experimentos de bajo NOx (Kroll *et al.*, 2006) y alto NOx (Edney *et al.*, 2005 y Pandis *et al.*, 1991). En los experimentos MAOS se produce la oxidación competitiva de los tres COVs introducidos, de modo que resulta complejo discernir la relación real isopreno/NOx a lo largo de los experimentos. Esto hace más compleja la química de las reacciones competitivas de los radicales  $RO_2^\bullet$  con NO y  $HO_2^\bullet$  y por tanto no existen indicios claros de que ninguna de las dos predomine claramente. En consecuencia, los resultados de las simulaciones mostrados en la Figura 6.3 se han tomado como límites de la formación de AOS a partir del isopreno, dentro de los cuales se encuentra la formación de los AOS real en los experimentos MAOS, como se muestra esquematizado en la Figura 6.4. En condiciones oxidativas que representan niveles intermedios de NOx, como es el caso de los experimentos MAOS, una correcta simulación de la formación de los AOS pasa por el desarrollo de parametrizaciones más flexibles que consideren la influencia de los NOx en la química de los radicales  $RO_2^\bullet$  (Carlton *et al.*, 2009).



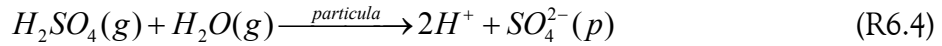
**Figura 6.4.** Esquema con la comparación de los regímenes de los casos límite considerados por Henze and Seinfeld (2006) (Límite Superior de alta formación de AOS), por Carlton et al. (2009) (Límite Inferior de baja formación de AOS) y el escenario real intermedio de los experimentos MAOS.

### 6.3 Efecto de la acidez del medio en la formación de los AOS del isopreno

Como se mostró en el Capítulo 3, además de la formación de especies de AOS semivolátiles, el módulo AERO5 considera la formación de AOS no volátil derivado del isopreno en presencia de un medio ácido, según los resultados del estudio de Surratt et al. (2007). El resultado de este proceso es la especie no volátil AISO<sub>3</sub>J, cuya formación está directamente relacionada con la concentración de protones en el medio ( $\text{H}^+$ ). Dadas las altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  empleadas en dos de los experimentos llevados a cabo en la cámara EUPHORE (111109 y 070610), fue posible estudiar el efecto de un medio ácido sobre la formación de los AOS simulada por el módulo AERO5.

El  $\text{SO}_2$  reacciona mayoritariamente con los radicales  $\bullet\text{OH}$  presentes en el medio, para formar ácido sulfúrico capaz de condensar y disociarse. Esto produce la formación

de partículas de sulfato, uno de los tipos de aerosol inorgánico secundario más importantes. Las reacciones (R6.3) y (R6.4) muestran este proceso.



En el módulo AERO5, la concentración total de partículas finas (PM2.5) de tipo inorgánico (como las partículas de sulfato  $SO_4^{2-}(p)$  formada como consecuencia de R4) se dividen en dos grupos en función de su diámetro de partícula ( $D_p$ ): partículas tipo Aitken ( $D_p \leq 0.1 \mu m$ ) y tipo Acumulación ( $0.1 < D_p \leq 2.5 \mu m$ ), de modo que la concentración total es la suma de ambas. Recuperando las simulaciones realizadas en el Capítulo 5 para los experimentos 111109 y 070610 con el módulo AERO5v5.0, en la Figura 6.5 se muestra la formación de las dos especies de sulfato (Aitken y Acumulación), así como la formación de AOS no volátil inducido por el medio ácido (AISO3J) en cada uno de los experimentos. El sulfato de tipo Aitken se representa en AERO5 como ASO4I y el de tipo Acumulación como ASO4J.

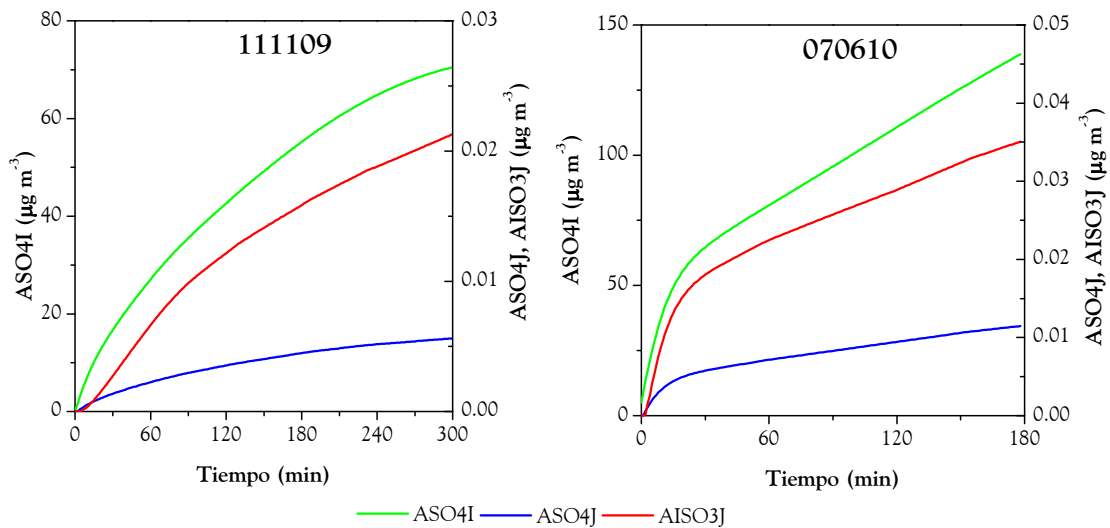


Figura 6.5. Evolución de las partículas de sulfato ASO4I (tipo Aitken, línea verde) y ASO4J (tipo Acumulación, línea azul), así como de la especie de AOS no volátil AISO3J (línea roja) simuladas con la versión EUPHORE de CMAQv4.7 para los experimentos 111109 y 070610.

La baja formación de AISO3J (0.02 y 0.035  $\mu\text{g m}^{-3}$  en 111109 y 070610 respectivamente) resulta extraña teniendo en cuenta las altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  introducidas en ambos experimentos, que en teoría deberían generar en el sistema una concentración elevada de  $\text{H}^+$  y potenciar la formación de AISO3J de forma apreciable. También resulta extraña la ínfima formación de partículas de sulfato de tipo Acumulación (ASO4J), cuando la tendencia natural en la atmósfera es la coagulación de las partículas más finas (tipo Aitken) para formar otras más grandes (Binkowski and Roselle, 2003).

Desde el punto de vista químico, el proceso de formación de AISO3J no está definido adecuadamente en el módulo AERO5. Más allá de posibles problemas del módulo a la hora de transferir las partículas de sulfato desde el modo Aitken (ASO4I, línea verde) al modo Acumulación (ASO4J, línea azul) por procesos de coagulación, el cálculo de protones  $\text{H}^+$  en el módulo es incompleto, ya que se limita a contabilizar las aniones inorgánicos de tipo Acumulación. Como se vio en el Capítulo 3, las ecuaciones de cálculo de  $\text{H}^+$  y de AISO3J utilizadas en AERO5 son las siguientes:

$$H^+_i \text{ (nmol m}^{-3}\text{)} = \left( 2 \frac{ASO4J_i}{96} + \frac{ANO3J_i}{62} + \frac{ACIJ_i}{35} - \frac{ANH4J_i}{18} - \frac{ANaJ_i}{23} \right) \times 1000 \quad (3.13)$$

$$AISO3J_{i+1} = AISO3J_i + k_{ACID} H^+_i (AISO1J_i + AISO2J_i) \quad (3.14)$$

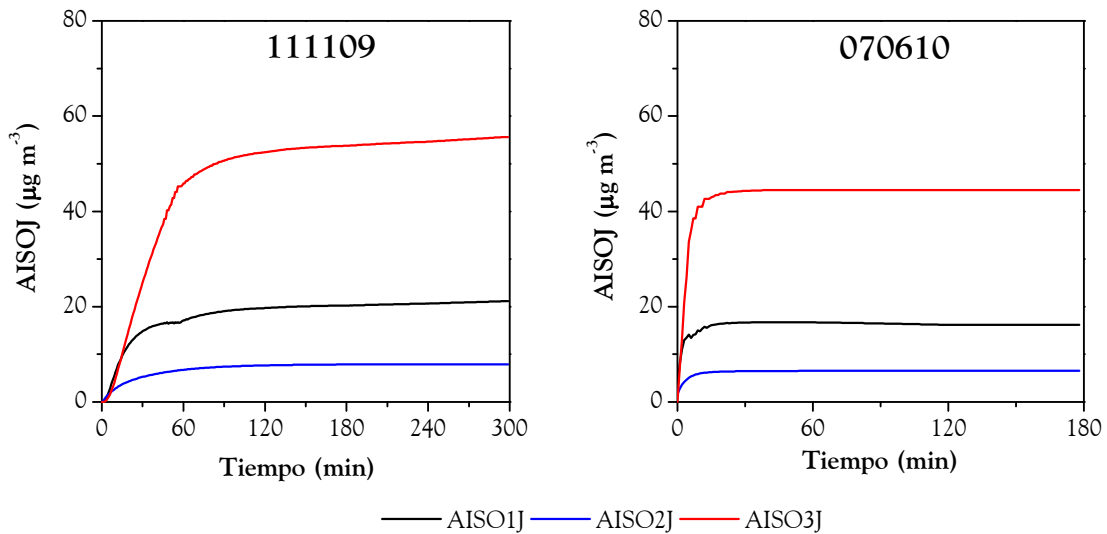
la concentración de  $\text{H}^+$  derivada de la ecuación 3.13 provoca que la formación de AISO3J se vea condicionada por la formación de ASO4J, que es prácticamente nula por la falta de transferencia de partículas desde el modo Aitken (ASO4I). Sin embargo, realmente los protones  $\text{H}^+$  se forman como consecuencia de la disociación de las especies involucradas en el balance de cargas, independientemente del tamaño de partícula en el que se encuentren sus aniones. Químicamente, dicho balance queda de la siguiente forma:

$$H^+ = 2 \left( \frac{SO_4^{2-}}{96} \right) + \left( \frac{NO_3^-}{62} \right) + \left( \frac{Cl^-}{35} \right) - \left( \frac{NH_4^+}{18} \right) - \left( \frac{Na^+}{23} \right) \quad (6.1)$$

Para solucionar este problema, la ecuación 3.13 se modificó para incluir el sulfato de tipo Aitken (ASO4I), de modo que se considere la concentración total de protones formados en el sistema:

$$H^+_i \text{ (nmol m}^{-3}\text{)} = \left( \begin{aligned} &2 \frac{ASO4J_i}{96} + 2 \frac{ASO4I_i}{96} + \frac{ANO3J_i}{62} + \\ &+ \frac{ACIJ_i}{35} - \frac{ANH4J_i}{18} - \frac{ANaJ_i}{23} \end{aligned} \right) \times 1000 \quad (6.2)$$

al introducir el término referente a ASO4I se introduce en el cómputo de protones los formados a partir de la disociación del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> total, en lugar de limitarse a la disociación asociada a partículas de tipo Acumulación. Los resultados de la ecuación modificada 6.2 en las simulaciones de la formación de los AOS derivados del isopreno en los experimentos 111109 y 070610 se muestran en la Figura 6.6.

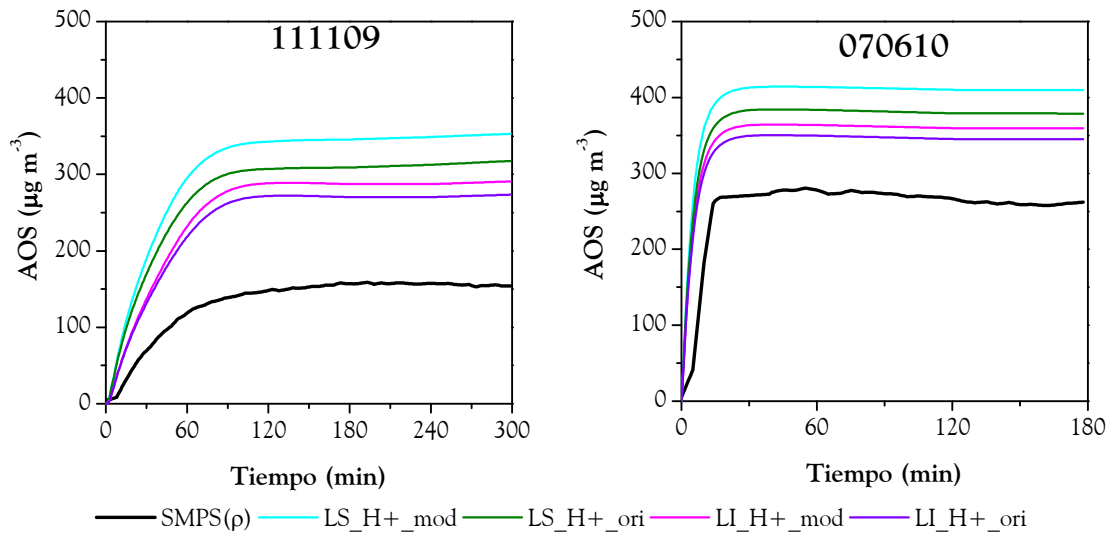


**Figura 6.6.** Evolución temporal de las tres especies individuales de AOS proveniente del isopreno (AISO1J, AISO2J y AISO3J) utilizando la modificación mostrada en la ecuación 6.2 para el cálculo de H<sup>+</sup> en el módulo AERO5v5.0.

El efecto de la ecuación modificada 6.2 en la formación de AISO3J (línea roja) es claramente visible, siendo los valores máximos de esta especie entorno a 60 µg m<sup>-3</sup> y 40 µg m<sup>-3</sup> en 111109 y 070610 respectivamente. Comparado con la formación de esta especie en las simulaciones realizadas en el Capítulo 5 para ambos experimentos con el

cómputo original de  $H^+$  (mostradas en la Figura 6.5) el efecto de la modificación es claro. Como se vio en el Capítulo 3, AISO3J es una especie no volátil que se produce a partir las especies de AOS semivolátil AISO1J y AISO2J en función de la concentración de protones en el medio, según la ecuación 3.14. Teniendo en cuenta las altas concentraciones de  $SO_2$  introducidas en los experimentos ( $515$  y  $461 \mu\text{g m}^{-3}$  en 111109 y 070610 respectivamente), parece lógico que la especie inducida por el ambiente ácido del medio domine los AOS provenientes de la oxidación del isopreno en ambos experimentos, como se observa en la Figura 6.6.

Finalmente, el efecto de la modificación de la ecuación 6.2 en las simulaciones de formación de los AOS totales los experimentos 111109 y 070610 con AERO5v5.0 se muestra en la Figura 6.7, tanto para la parametrización de bajo  $NO_x$  de *Henze and Seinfeld (2006)* implementada en AERO5 por defecto (Límite Superior, *LS*), como para la parametrización para alto  $NO_x$  desarrollada por *Carlton et al. (2009)* (Límite Inferior, *LI*) y empleada en la Sección 6.2.



**Figura 6.7.** Comparación de las medidas experimentales de SMPS para los AOS (línea negra) con las simulaciones de AERO5v5.0 para los experimentos 111109 y 070610, utilizando las parametrizaciones de Límite Superior (*LS*) y Límite Inferior (*LI*) de nivel de  $NO_x$  con el cómputo de  $H^+$  original del módulo ( $H^+_{ori}$ ) y modificado según la ecuación 6.2 ( $H^+_{mod}$ ).

La mayor formación de AISO3J de las versiones con el cálculo de  $H^+$  modificado en ambas parametrizaciones ( $LS\_H^+_{mod}$  y  $LI\_H^+_{mod}$ ) aumenta la sobreestimación

de las simulaciones con respecto a los datos experimentales. Como consecuencia, el bias medio normalizado (NMB) en los experimentos es más elevado, como se muestra en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** Bias medio normalizado (NMB) de las simulaciones de los experimentos 111109 y 070610 con AERO5v5.0 con el cálculo original y el cálculo modificado de  $H^+$ , así como el aumento en la sobreestimación que supone en cada parametrización

Límite Superior (Henze and Seinfeld, 2006)			
	$H^+$ original (LS_H+_ori) (%)	$H^+$ modificado (LS_H+_mod) (%)	Aumento (%)
111109	107.8	132	22.4
070610	44.6	56.2	26.1
Límite Inferior (Carlton et al., 2009)			
	$H^+$ original (LI_H+_ori) (%)	$H^+$ modificado (LI_H+_mod) (%)	Aumento (%)
111109	78.8	89.7	13.9
070610	31.6	37	16.9

Si bien la modificación realizada en la estimación de la especie AISO3J produce aumentos en las sobreestimaciones del 14 – 26 % y una mayor desviación de las simulaciones con respecto a los datos experimentales, dicha modificación resulta una representación más adecuada del sistema de estudio, ya que se realiza un cálculo de la concentración de protones total. Por esta razón, la ecuación modificada de  $H^+$  para el cálculo de AISO3J (ecuación 5.1) se ha incorporado a sucesivas simulaciones de los experimentos 111109 y 070610.

## 6.4 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno en el módulo AERO5 de la versión EUPHORE del modelo CMAQv4.7, con el fin de identificar posibles causas de las sobreestimaciones encontradas en las simulaciones del Capítulo 5. La comparación de las simulaciones realizadas en el Capítulo 5 con los parámetros por defecto del módulo AERO5 (Henze and Seinfeld, 2006) con las realizadas en este capítulo sustituyendo dichos parámetros por los obtenidos por Carlton *et al.* (2009), ponen de manifiesto la influencia de las condiciones experimentales en la formación de los AOS total simulada por CMAQv4.7 en los experimentos MAOS. Ambas parametrizaciones representan condiciones extremas de formación de AOS, en las que predominan claramente las reacciones de los radicales peróxido ( $\text{RO}_2^\bullet$ ) con  $\text{HO}_2^\bullet$  (bajo  $\text{NO}_x$ , Henze and Seinfeld, 2006) y con  $\text{NO}_x$  (alto  $\text{NO}_x$ , Carlton *et al.*, 2009). Ninguna de estas condiciones límite representan fielmente las condiciones experimentales de la cámara EUPHORE, por lo que las simulaciones realizadas con estas parametrizaciones pueden considerarse como límites superior (bajo  $\text{NO}_x$ ) e inferior (alto  $\text{NO}_x$ ) de formación de los AOS derivados del isopreno en nuestros experimentos. Para una correcta simulación de condiciones intermedias entre alto y bajo  $\text{NO}_x$ , se requeriría el uso de parametrizaciones que reflejen la dependencia de la química de los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  con los niveles de  $\text{NO}_x$  (Carlton *et al.*, 2009). Las previsiones más optimistas de reducción de la sobreestimación al utilizar la parametrización de Carlton *et al.* (2009) dejan claro que existe aún una sobreestimación importante en la mayoría de los experimentos.

Por otro lado, las simulaciones realizadas con el módulo AERO5v5.0 para los experimentos 111109 y 070610 han mostrado que la parametrización propuesta por Surratt *et al.* (2007) para la formación de la especie AISO3J (AOS de isopreno inducido por el medio ácido) no se encuentra implementada adecuadamente en el módulo. La inclusión de partículas Aitken (en este caso las de sulfato, ASO4I, responsables de la acidez en el medio) es una forma sencilla de considerar el total de  $\text{H}^+$  formados en el sistema, independientemente de la transferencia de partículas que realice el módulo entre los modos Aitken y Acumulación. El resultado de la modificación en el cálculo de

$H^+$  produjo aumentos en la sobreestimación en los experimentos 111109 y 070610 del orden del 14 – 26 %.

En el siguiente capítulo se estudiará la formación de los AOS a partir de los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno en el módulo AERO5v5.0, con el fin de encontrar causas adicionales de la sobreestimación así como posibles soluciones.

## 7. PARAMETRIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE LOS AOS A PARTIR DEL $\alpha$ -PINENO Y LIMONENO EN AERO5

---



## 7.1 Influencia de los parámetros de AERO5 en la sobreestimación

Las simulaciones realizadas en el Capítulo 6 han mostrado una persistencia en la sobreestimación de la formación de los AOS por parte del módulo AERO5, con sobreestimaciones entorno al 20 – 90 %, aún en el caso más optimista de mínima producción de AOS a partir de la oxidación del isopreno. Estos resultados implican que los parámetros que representan la formación de los AOS a partir de la oxidación del  $\alpha$ -pineno y limoneno contribuyen significativamente a la sobreestimación encontrada. Este hecho ya se observó por primera vez en el Capítulo 5, donde las simulaciones del experimento 271009 (en el que sólo se introdujeron como COVs precursores  $\alpha$ -pineno y limoneno) mostraron sobreestimaciones de más del 50 % (Figura 5.3 del Capítulo 5).

Como se vió en el Capítulo 3, en el módulo AERO5 la formación de AOS a partir de los monoterpenos se trata mediante la formación de dos especies semivolátiles ( $SVOL_{1,TRP}$  y  $SVOL_{2,TRP}$ ) comunes en las tres posibles vías de oxidación ( $\bullet OH$ ,  $O_3$  y  $\bullet NO_3$ ) y parametrizadas según los estudios de foto-oxidación de *Hoffmann et al. (1997)* y *Griffin et al. (1999a)*. Este enfoque trata la formación de los AOS como un conjunto y no permite conocer el efecto de cada oxidante en la formación de los AOS de forma individual. Por tanto, cambios en las condiciones oxidativas de los experimentos MAOS con respecto a los experimentos Hoffmann/Griffin pueden ser las causas de la sobreestimación encontrada.

En este capítulo se estudió esta sobreestimación asociada a los parámetros que regulan la formación de los AOS a partir de la oxidación del  $\alpha$ -pineno y del limoneno en el módulo AERO5. Primeramente, se exponen las posibles causas por las cuales los parámetros implementados en el módulo para la formación de los AOS a partir de la oxidación de  $\alpha$ -pineno y limoneno no simulan adecuadamente los experimentos MAOS. Posteriormente, se desarrollaron nuevas parametrizaciones, basadas en el modelo de Odum, para la mezcla binaria  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones oxidativas de los experimentos Hoffmann/Griffin y de los experimentos MAOS con el fin de comparar la formación de los AOS en ambos casos. Finalmente, se evalúan las parametrizaciones obtenidas, en especial la que representa la formación de los AOS en las condiciones

MAOS, frente a diferentes experimentos, algunos de ellos realizados dentro de esta tesis y otros llevados a cabo por distintos autores en diferentes cámaras.

## 7.2 Comparación de las condiciones oxidativas de los experimentos Hoffmann/Griffin y MAOS

Como se vio en el Capítulo 3, los experimentos de foto-oxidación de Hoffmann/Griffin representan la base de la parametrización de la formación de AOS a partir de los monoterpenos en el módulo AERO5 de CMAQv4.7. Estos experimentos fueron realizados en la cámara de simulación atmosférica CALTECH (*California Institute of Technology*) con el fin de evaluar el potencial de formación de AOS a partir de la oxidación de diferentes especies de monoterpenos (tales como  $\alpha$ -pineno, limoneno o sabineno entre otros) bajo unas condiciones experimentales determinadas. La formación de los AOS a partir de cada una de las especies fue parametrizada utilizando el modelo de Odum, mediante el ajuste de sus curvas experimentales de rendimiento de AOS ( $Y$  vs  $Mo$ ). Finalmente, en el módulo AERO5 se agrupan los parámetros  $\alpha_i$  y  $K_{OM,i}(T)$  obtenidos en cada especie para generar los parámetros del grupo genérico de los monoterpenos, mediante el método de agrupamiento de *Bian and Bowman (2002)*.

Las parametrizaciones de formación de los AOS basadas en el modelo de Odum se obtienen mediante el ajuste matemático de curvas de rendimiento calculadas bajo unas condiciones experimentales determinadas. El carácter empírico de este tipo de parámetros hace que puedan presentar limitaciones a la hora de representar la formación de los AOS en condiciones diferentes a aquellas empleadas para su cálculo, al poder afectar los cambios en el sistema oxidativo a la distribución de productos semivolátiles capaces de condensar. La Tabla 7.1 muestra la comparación entre las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin de la cámara CALTECH, y las de los experimentos MAOS llevados a cabo en la cámara EUPHORE como parte de esta tesis.

Tabla 7.1. Comparación de las condiciones experimentales empleadas en los experimentos Hoffmann/Griffin de la cámara CALTECH y en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE

Condiciones experimentales	Hoffmann/Griffin (AERO5)	MAOS
Relación COVs/NOx (ppb C/ppb NOx)	7 – 15	4 – 26
Masa Absorbente Mo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0 – 200	0 – 350
Humedad Relativa (%)	< 5 %	< 30 % <sup>a</sup>
Partículas iniciales	Partículas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Partículas de fondo
Relación inicial NO/NO <sub>2</sub>	1.5	No NO <sub>2</sub> <sup>b</sup>
Agente iniciador de radicales •OH	Propeno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )	Ácido Nitroso (HONO) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> excepto 170611 (HR > 70 %), <sup>b</sup> excepto 240609, 051009 y 111109, <sup>c</sup> excepto 051009

La relación inicial COV/NOx es un indicador de la importancia relativa de las reacciones competitivas de los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$ , generados tras la oxidación de los COVs, con los radicales  $\text{HO}_2^\bullet/\text{RO}_2^\bullet$  (a niveles bajos de NOx) y con NO/NO<sub>2</sub> (a niveles altos de NOx). En ambos experimentos este indicador se encuentra en una situación intermedia entre las condiciones extremas de alto NOx ( $\text{COVs/NOx} \leq 1 \text{ ppbC/ppbNOx}$ ) y bajo NOx ( $\text{NOx} < 1 - 2 \text{ ppb}$ ) definidas por varios autores (Kroll *et al.*, 2006; Ng *et al.*, 2007; Pye *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2007). Por tanto, es de esperar que en los sistemas oxidativos de ambos experimentos las reacciones competitivas tengan una importancia similar. Los rangos de masa orgánica absorbente (Mo) son en ambos experimentos muy superiores a los encontrados habitualmente en la atmósfera ( $\text{Mo} = 0 - 10 \mu\text{g m}^{-3}$ ), dadas las altas concentraciones de reactivos empleados. Ambos grupos de experimentos pueden considerarse como mayoritariamente secos (con la excepción del experimento 170611), por lo que no se espera que los procesos de oligomerización o de crecimiento higroscópico tengan relevancia (Pun and Seigneur, 2007). Los experimentos Hoffmann/Griffin se llevaron a cabo utilizando partículas de sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), que actúan como sustrato inicial para favorecer la formación de los AOS, mientras que en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE no se introdujeron estas partículas. No obstante, en todos los experimentos MAOS se midieron, tanto con TEOM como con SMPS, concentraciones residuales de partículas de  $2 - 5 \mu\text{g m}^{-3}$  antes de la introducción de los reactivos, que representan probablemente restos de los experimentos de días anteriores, por lo que es posible que estas partículas de fondo realicen en los experimentos MAOS la misma función que el sulfato de amonio en los experimentos Hoffmann/Griffin. Además, dadas las altas concentraciones de COVs

empleadas en los experimentos, no se espera que la adición de partículas de semilla para fomentar la formación de los AOS sea relevante, ya que ésta ya se encuentra muy favorecida. Por tanto, las diferencias en las condiciones de ambos grupos de experimentos que pueden contribuir a la sobreestimación encontrada son el tipo de agente oxidante utilizado y la relación inicial NO/NO<sub>2</sub>. Estas diferencias se traducen en cambios en la oxidación inicial de los COVs y en la química de los radicales RO<sub>2</sub><sup>•</sup>, que se discuten a continuación.

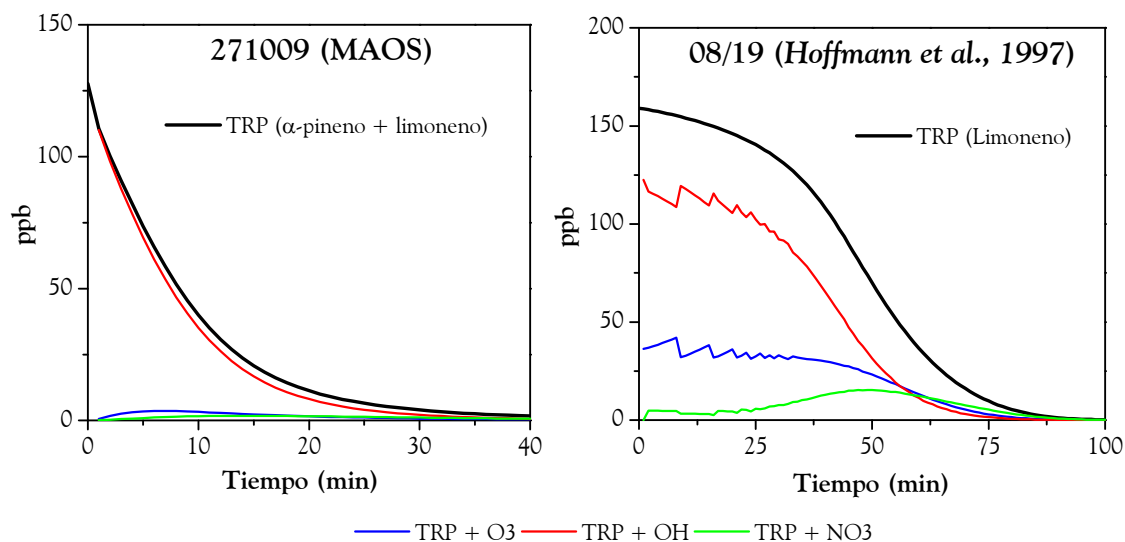
### 7.2.1 Cambios en la oxidación inicial de los COVs

En los experimentos Hoffmann/Griffin se utilizó propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) como agente oxidante iniciador de radicales <sup>•</sup>OH, a diferencia de los experimentos MAOS, en los que se empleó ácido nitroso (HONO). El propeno proporciona radicales <sup>•</sup>OH al sistema mediante su reacción con O<sub>3</sub>, a una velocidad significativamente menor que la que supone la fotólisis del HONO en los experimentos MAOS. Como consecuencia de la menor disponibilidad de radicales <sup>•</sup>OH en los experimentos Hoffmann/Griffin, la importancia relativa del O<sub>3</sub> como oxidante de los COVs precursores en estos experimentos es mayor que en los experimentos MAOS. Además, la baja relación NO/NO<sub>2</sub> en los experimentos Hoffmann/Griffin muestra una concentración importante de NO<sub>2</sub> en el NO<sub>x</sub> total introducido en dichos experimentos. Esta baja relación NO/NO<sub>2</sub> ayuda a que el O<sub>3</sub> sea especialmente importante en los primeros momentos de la oxidación, ya que la fotólisis del NO<sub>2</sub> introducido produce un pico de concentración de O<sub>3</sub> en los primeros instantes de la oxidación que reacciona con los COVs precursores.

Esta reacción inicial de los COVs con ozono, propiciada por el menor aporte de radicales <sup>•</sup>OH del propeno con respecto al HONO y por la baja relación NO/NO<sub>2</sub> de los experimentos Hoffmann/Griffin, puede influir sustancialmente en un aumento en la formación de los AOS en estos experimentos con respecto a los experimentos MAOS, dado el alto rendimiento de formación de los AOS de los monoterpenos en presencia de ozono (Griffin *et al.*, 1999a; Hoffmann *et al.*, 1997). El aumento en la formación de los AOS que puede producir la baja relación NO/NO<sub>2</sub> inicial ya fue comentada por Leungsakul *et al.* (2005), los cuales, al comparar los rendimientos de formación de los

AOS de sus experimentos de foto-oxidación de limoneno con los de *Hoffmann et al.* (1997) observaron que estos últimos eran superiores.

Con el fin de corroborar esta hipótesis, se realizaron simulaciones de la oxidación del COV precursor de un experimento representativo de las condiciones experimentales de MAOS (experimento 271009) y de otro representativo de las condiciones de Hoffmann/Griffin (experimento 08/19 de *Hoffmann et al.*, 1997), utilizando para ello el mecanismo químico SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7. Los resultados de las simulaciones se muestran en la Figura 7.1, en la que se muestra la caída en la concentración del COV (TRP) simulada en cada experimento ( $\alpha$ -pineno + limoneno en el experimento 271009 y limoneno en el 08/09 de *Hoffmann et al.*, 1997), así como la contribución de los oxidantes  $\bullet$ OH,  $O_3$  y  $\bullet$ NO $_3$  en la caída de concentración del COV en cada uno de ellos. Los resultados de las simulaciones muestran que, en efecto, la cantidad de COV consumido por su reacción con  $O_3$  (TRP +  $O_3$ , línea azul) es mayor en las condiciones experimentales Hoffmann/Griffin (08/19 de *Hoffmann et al.*, 1997) mientras que, por otro lado, en el experimento MAOS (271009) la práctica totalidad del consumo de los COVs ( $\alpha$ -pineno + limoneno) se produce por su reacción con  $\bullet$ OH (TRP + OH, línea roja). Al representar la oxidación de los monoterpenos con  $\bullet$ OH una vía de menor formación de AOS en comparación con la reacción con  $O_3$ , los resultados de la Figura 7.1 sostienen la hipótesis planteada de una mayor formación de los AOS en los experimentos Hoffmann/Griffin por la mayor importancia del ozono como oxidante de los COVs.



**Figura 7.1.** Simulación de la oxidación de los COVs precursores (TRP) en un experimento MAOS (271009) y un experimento Hoffmann/Griffin (08/19 de *Hoffmann et al., 1997*) utilizando el mecanismo químico SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

La simulación del experimento 08/19 de *Hoffmann et al. (1997)* no se pudo comparar con el perfil del COV en dicho experimento, al no estar disponibles los datos experimentales en el artículo de *Hoffmann et al. (1997)*. No obstante, dadas las buenas simulaciones de los perfiles de los COVs que ofreció el mecanismo SAPRC99 en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE (véase Anexo C), la simulación presentada en la Figura 7.1 puede considerarse como muy aproximada a los datos experimentales.

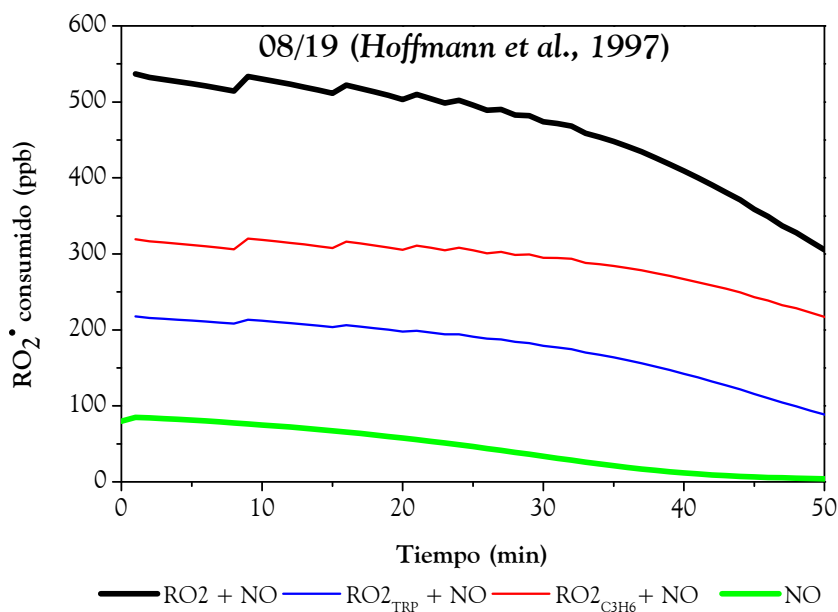
### 7.2.2 Cambios en la química de los radicales $\text{RO}_2^\bullet$

La ozonólisis del propeno, además de radicales  $^\bullet\text{OH}$ , genera radicales alquilperóxido ( $\text{RO}_2^\bullet$ ). Si bien los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  derivados del propeno, a diferencia de los producidos a partir de la oxidación de los monoterpenos, no tienen capacidad para formar AOS, pueden competir en sus reacciones con los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  o  $\text{NO}_x$  presentes en el medio. Esta competición entre los radicales que provienen del propeno y los que provienen de los COVs puede afectar al potencial de formación de los AOS del sistema de estudio, al influir sobre la cantidad de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  de los COVs precursores de AOS que reaccionan con  $\text{NO}$ .

Hay que recordar que, como se mostró en el Capítulo 1, la reacción de  $\text{RO}_2^\bullet$  con NO ( $\text{RO}_2^\bullet + \text{NO}$ ) está muy favorecida cuando existe NO en el medio y que esta reacción, en comparación con las que experimentan los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  en condiciones de bajo  $\text{NO}_x$ , conlleva una baja formación de AOS. En ausencia de propeno, únicamente los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  provenientes de la oxidación de los COVs precursores reaccionan con NO y, mientras no se consuma todo el NO presente en el medio, la reacción  $\text{RO}_2^\bullet + \text{NO}$  conlleva un consumo de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  que no forman AOS, dada la baja capacidad de formación de esta reacción. Simplificando, los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  de los COVs precursores de AOS se distribuyen entre la reacción  $\text{RO}_2^\bullet + \text{NO}$ , con la consiguiente baja formación de AOS, y el resto de reacciones ( $\text{RO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$  y  $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$ ). Sin embargo, en presencia de propeno existen, además de los  $\text{RO}_2^\bullet$  de los COVs precursores, radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  provenientes del propeno, por lo que el total de radicales que reaccionan con NO se distribuye entre los  $\text{RO}_2^\bullet$  que provienen de los precursores y los que provienen del propeno. En conclusión, este aporte de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  por parte del propeno fomenta una mayor formación de los AOS en el sistema, ya que cuando se consume el NO del medio, queda disponible una mayor concentración de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  de los COVs precursores que pueden reaccionar entre sí y con  $\text{HO}_2^\bullet$  y que, por tanto, producen una gran formación de AOS. *Takekawa et al. (2003)* ya apuntaron a este aporte extra de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  por parte del propeno como una posible causa del mayor rendimiento de AOS encontrado en los experimentos de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno en presencia de  $\text{NO}_x$  y propeno de *Hoffmann et al. (1997)* en comparación con los suyos, en los que utilizaron concentraciones similares de  $\alpha$ -pineno y  $\text{NO}_x$  en ausencia de propeno.

De nuevo, con el fin de corroborar esta hipótesis, se realizó una simulación con el mecanismo SAPRC99 de un experimento Hoffmann/Griffin (experimento 08/19 de *Hoffmann et al., 1997*) con el fin de comprobar el consumo de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  formados a partir de la oxidación del propeno ( $\text{RO}_{2\text{C}_3\text{H}_6}$ , línea roja) y del COV precursor (limoneno en este experimento,  $\text{RO}_{2\text{TRP}}$ , línea azul) por reacción con el NO presente en el medio (línea verde). En la Figura 7.2 se muestran los resultados, donde se puede observar que, el total de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  que reaccionan con NO ( $\text{RO}_2 + \text{NO}$ , línea negra), está compuesto tanto por radicales del propeno que reaccionan con NO ( $\text{RO}_{2\text{C}_3\text{H}_6} + \text{NO}$ , línea roja) como por radicales del limoneno que reaccionan con NO ( $\text{RO}_{2\text{TRP}} + \text{NO}$ , línea azul). A lo largo de los 50 minutos que tarda en agotarse el NO presente en el

medio, el consumo de radicales derivados del limoneno ( $\text{RO}_{2\text{TRP}} + \text{NO}$ ) supuso aproximadamente el 40 % del total de radicales  $\text{RO}_2$  requeridos para el consumo de NO. Como consecuencia, el uso de propeno como oxidante se tradujo, en este experimento en concreto, en aproximadamente un 60 % menos de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  derivados del COV precursor que reaccionan con NO, lo cual les permite estar disponibles para reaccionar con  $\text{HO}_2^\bullet$  y entre sí para aumentar la formación de los AOS.



**Figura 7.2.** Simulación del consumo de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  por su reacción con NO ( $\text{RO}_2 + \text{NO}$ ) en un experimento Hoffmann/Griffin (08/19 de Hoffmann et al., 1997) utilizando el mecanismo químico SAPRC99 en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

Al igual que en la anterior sección, la simulación del experimento de Hoffmann et al. (1997) representa una aproximación del proceso real. Sin embargo, resulta útil para ilustrar la hipótesis de la competición de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  en los experimentos de Hoffmann/Griffin. A modo de resumen final, la Figura 7.3 muestra un esquema con los procesos de oxidación de los COVs precursores y la formación de radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  en las condiciones oxidativas de ambos grupos de experimentos.

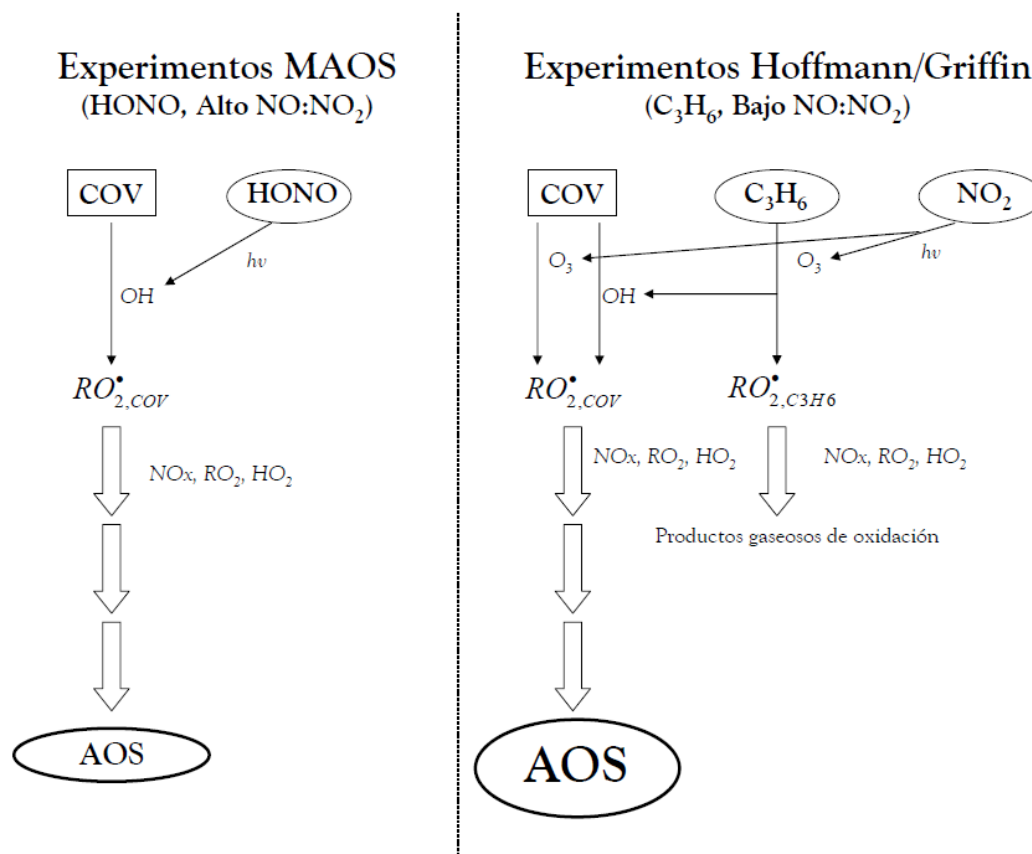


Figura 7.3. Esquema comparativo de los sistemas de oxidación de los COVs en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE (izquierda) y en los experimentos Hoffmann/Griffin en CALTECH (derecha).

### 7.3 Desarrollo de nuevas parametrizaciones para los experimentos Hoffmann/Griffin y MAOS

Como se vio en el Capítulo 2, las parametrizaciones calculadas mediante el modelo de Odum se basan exclusivamente en el ajuste matemático de las curvas de rendimiento de AOS obtenidas bajo determinadas condiciones experimentales. Al definirse la formación de los AOS mediante dos especies semivolátiles genéricas, el cálculo de los parámetros se basa en el mejor ajuste matemático encontrado, sin profundizar en la composición o propiedades de los posibles productos de oxidación que formen parte de dichas especies genéricas. Si bien es conocido que, con las técnicas analíticas disponibles a día de hoy, no es posible identificar la composición total de los AOS derivados de la oxidación de los COVs precursores, existen estudios en los que se

ha hecho un análisis intensivo de muestras de aerosol en experimentos en cámara (Jaoui and Kamens, 2003; Jaoui et al., 2006; Lee et al., 2006). El objetivo de estos estudios era identificar aquellos productos semivolátiles formados durante las primeras fases de la oxidación de los precursores y que, por tanto, se espera que tengan un papel importante en la formación inicial de los AOS.

Siguiendo la línea de estos estudios y con la motivación de las diferencias experimentales encontradas en la anterior sección y su efecto en la formación de los AOS, en esta sección se presentan dos parametrizaciones basadas en el modelo de Odum para la foto-oxidación de la mezcla binaria  $\alpha$ -pineno/limoneno. Una de ellas representa la formación de los AOS a partir de la mezcla en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin, en los que los COVs precursores de AOS se oxidan por reacción con radicales  $\bullet\text{OH}$  y, en menor medida, con  $\text{O}_3$ . Estas condiciones son las consideradas por el módulo AERO5 para simular la formación de los AOS a partir de la oxidación de estos COVs. La otra parametrización representa la formación de los AOS en las condiciones de los experimentos MAOS llevados a cabo en esta tesis en la cámara EUPHORE, en los que la práctica totalidad de los COVs se oxida por reacción con radicales  $\bullet\text{OH}$ .

Con respecto a las diferentes parametrizaciones presente en el módulo AERO5 (en sus versiones 4.7 y 5.0), la novedad de las parametrizaciones que aquí se muestran reside en el cálculo de los parámetros de las dos especies genéricas semivolátiles, para lo que se han tenido en cuenta las volatilidades de los principales productos de oxidación identificados como parte de los AOS de estos COVs ( $\alpha$ -pineno y limoneno) en experimentos de foto-oxidación llevados a cabo por diferentes autores.

### 7.3.1 Identificación de productos de oxidación en la fase partícula

En esencia, los sistemas de oxidación tanto de los experimentos Hoffmann/Griffin como de los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE son similares. Ambos representan la foto-oxidación de los COVs precursores, principalmente mediante los radicales  $\bullet\text{OH}$ , en presencia de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Por tanto, es coherente esperar que los productos constituyentes de los AOS derivados de la oxidación de  $\alpha$ -pineno y limoneno en presencia de  $\text{NO}_x$  identificados por diferentes

estudios se encuentren, en mayor o menor medida, en los AOS generados en ambos grupos de experimentos. Existen diversos compuestos, la mayoría ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, que han sido identificados como constituyentes de los AOS derivados de la foto-oxidación de ambos monoterpenos en estudios analíticos llevados a cabo por diferentes autores. La Tabla 7.2 y la Tabla 7.3 resumen los compuestos identificados durante la oxidación de  $\alpha$ -pineno y limoneno en presencia de luz natural y NOx. También se ha recurrido a estudios analíticos de caracterización de componentes de los AOS derivados de la oxidación de los dos monoterpenos en presencia de O<sub>3</sub>, para considerar posibles compuestos semivolátiles formados por la vía de oxidación con O<sub>3</sub>, más favorecida en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin.

Una vez identificados los compuestos constituyentes de los AOS de ambos COVs, se estimó la volatilidad de cada uno de ellos mediante el cálculo de su constante de partición ( $K_{OM,i}(T)$ ), definida en la teoría de Pankow. A continuación, se recupera la expresión mostrada en el Capítulo 2:

$$K_{OM,i}(T) = \frac{760RT}{PM_{OM} 10^6 \gamma_i p_{L,i}^0(T)} \quad (2.3)$$

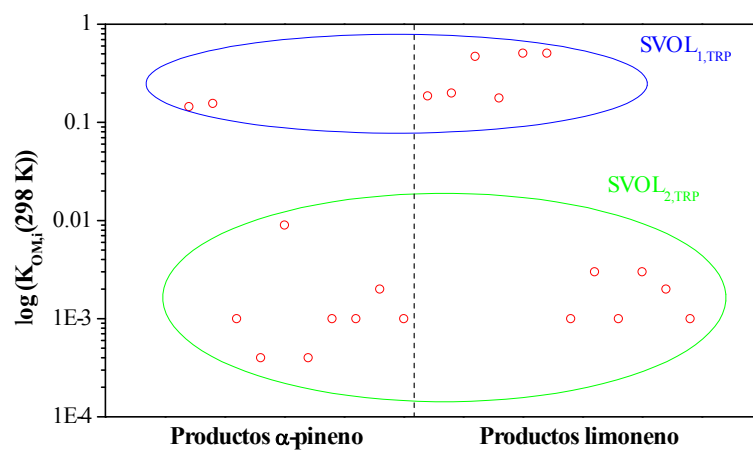
donde  $R$  es la constante ideal de los gases ( $8.026 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $PM_{OM}$  es el peso molecular medio de la masa orgánica absorbente, para la que se eligió el valor utilizado por el módulo AERO5 en sus cálculos internos ( $168 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del compuesto semivolátil  $i$  (generalmente  $\gamma_i = 1$ ) y  $p_{L,i}^0(T)$  es la presión de vapor del compuesto  $i$  a la temperatura  $T$ .

Para el cálculo de la presión de vapor de cada componente de los AOS identificado en las Tablas 7.2 y 7.3, se ha utilizado el método SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008). El método SIMPOL.1 se basa en la contribución de grupos, de modo que para el cálculo de la presión de vapor de cada uno de los compuestos se tiene en cuenta el número y el tipo de grupos funcionales que contiene en su molécula. La ecuación de cálculo de  $p_{L,i}^0(T)$  es la siguiente:

$$\log_{10} p_{L,i}^0(T) = b_0(T) + \sum_{k=1}^n v_{k,i} b_k(T) \quad (7.1)$$

$$b_k(T) = \frac{B_{1,k}}{T} + B_{2,k} + B_{3,k}T + B_{4,k} \ln(T) \quad (7.2)$$

donde  $b_0(T)$  es un parámetro estándar común a todos los compuestos independientemente de su estructura química,  $v_k$  es el número de grupos funcionales de tipo  $k$  que posee el compuesto, cada uno de los cuales se define por el parámetro  $b_k(T)$ , dependiente de la temperatura. El parámetro  $b_k(T)$  de cada grupo funcional se calcula a partir de cuatro parámetros  $B_{i,k}$  que se encuentran tabulados de acuerdo a los resultados de *Pankow and Asher (2008)*. El Anexo E muestra los parámetros tabulados para los grupos funcionales que contienen los compuestos identificados en las Tabla 7.2 y 7.3, así como la distribución de cada uno de ellos en cada compuesto. Se eligieron especies representativas de los nitratos e hidroperóxidos derivados de la oxidación del  $\alpha$ -pineno (APINAOOH y APINANO3) y del limoneno (LIMAOOH y LIMANO3) siguiendo la nomenclatura empleada por el *Master Chemical Mechanism* versión 3.2 (MCMv3.2) de la Universidad de Leeds (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/home.htm>). El resultado final del cálculo se muestra en la Tabla E.IV del Anexo E, en la que se muestran las presiones de vapor a la temperatura de referencia de 298 K ( $p_{L,i}^0(298K)$ ) calculada para cada uno de los compuestos, así como las constantes de partición  $K_{OM,i}(298K)$  calculadas mediante la teoría de condensación de *Pankow (1994)* (ecuación 2.3). Debido a las dificultades que entraña el cálculo experimental de los parámetros utilizados en el método SIMPOL.1, los valores de la Tabla E.IV deben tomarse como valores aproximados. Sin embargo, los resultados mostraron que los productos constituyentes de AOS identificados en la bibliografía en la foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno y limoneno pueden distribuirse claramente en dos grupos según su volatilidad: un primer grupo de compuestos de volatilidad más baja, con constantes de partición  $K_{OM,i}(298K)$  en el rango  $0.1 - 0.5 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ , y otro grupo más volátil, con  $K_{OM,i}(298K)$  en el rango  $0.001 - 0.01 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ , que se utilizaron para representar las especies genéricas semivolátiles  $\text{SVOL}_{1,\text{TRP}}$  (SVTRP1/ATRP1J) y  $\text{SVOL}_{2,\text{TRP}}$  (SVTRP2/ATRP2J), respectivamente. La diferenciación entre estos dos grupos se muestra en la Figura 7.4.



**Figura 7.4.** Distribución de los productos de oxidación constituyentes de los AOS de  $\alpha$ -pineno y limoneno en las dos especies semivolátiles genéricas  $SVOL_{1,TRP}$  (SVTRP1/ATRP1J) y  $SVOL_{2,TRP}$  (SVTRP2/ATRP2J) en función de su constante de partición a 298K ( $K_{OM,i}(298\text{K})$ ).

Tabla 7.2. Productos de oxidación identificados en la fase partícula en experimentos de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno en presencia de NOx.

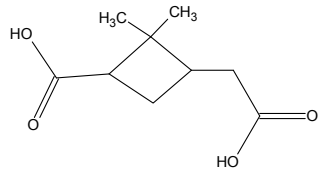
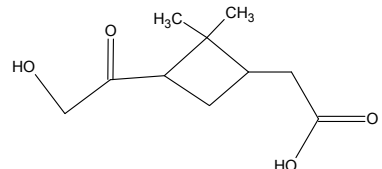
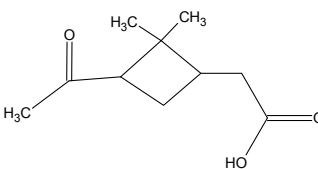
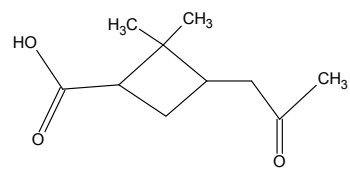
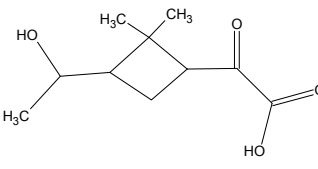
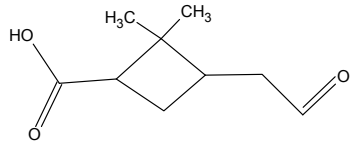
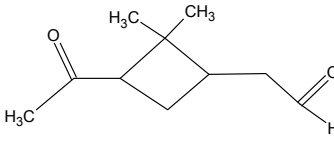
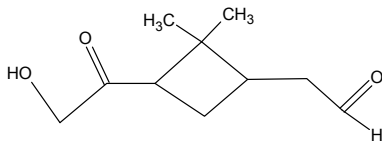
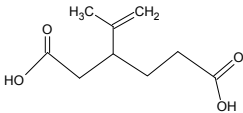
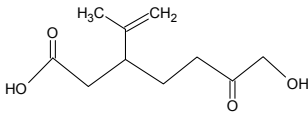
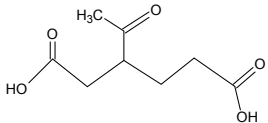
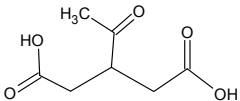
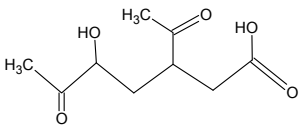
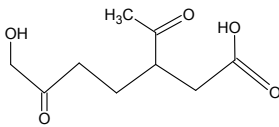
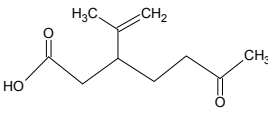
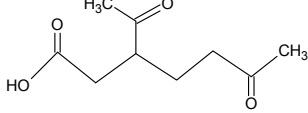
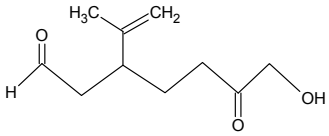
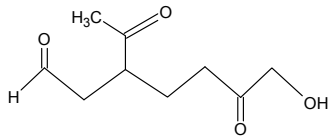
$\alpha$ -pineno + NOx	
<p><b>Ác. Pinico</b></p> <p>(Jaoui and Kamens, 2003; Kamens and Jaoui, 2001; Lee et al., 2006)</p> 	<p><b>Ác. 10-Hidroxipinónico</b></p> <p>(Chen and Griffin, 2005; Jaoui and Kamens, 2001; Jaoui and Kamens, 2003)</p> 
<p><b>Ác. Pinónico</b></p> <p>(Jaoui and Kamens, 2003; Kamens and Jaoui, 2001; Lee et al., 2006)</p> 	<p><b>Ác. Norpinónico</b></p> <p>(Chen and Griffin, 2005; Jaoui and Kamens, 2001; Jaoui and Kamens, 2003)</p> 
<p><b>Ác. 4-Oxopinónico</b></p> <p>(Chen and Griffin, 2005; Jaoui and Kamens, 2001; Jaoui and Kamens, 2003)</p> 	<p><b>Ác. 3-Pinálico</b></p> <p>(Jaoui and Kamens, 2003; Jenkin, 2004)</p> 
<p><b>Pinonaldehído</b></p> <p>(Jaoui and Kamens, 2001; Jenkin, 2004)</p> 	<p><b>10-Hidroxipinonaldehído</b></p> <p>(Chen and Griffin, 2005; Jaoui and Kamens, 2001; Jaoui and Kamens, 2003)</p> 
<p><b>Hidroperóxidos (ROOH)</b></p> <p>(Bonn et al., 2004)</p>	<p><b>Nitratos orgánicos (RONO<sub>2</sub>)</b></p> <p>(Lee et al., 2006)</p>

Tabla 7.3. Productos de oxidación identificados en la fase partícula en experimentos de foto-oxidación de limoneno en presencia de NOx.

<b>Limoneno + NOx</b>	
<p><b>Ác. Limónico</b> (Jaoui et al., 2006)</p> 	<p><b>Ác. 7-Hidroxilimonónico</b> (Jaoui et al., 2006; Larsen et al., 2001; Leungsakul et al., 2005a)</p> 
<p><b>Ác. Acetolimonónico</b> (Jaoui et al., 2006; Larsen et al., 2001)</p> 	<p><b>Ác. Acetonorlimonónico</b> (Jaoui et al., 2006)</p> 
<p><b>Ác. 5-Hidroxiacetolimonónico</b> (Jaoui et al., 2006)</p> 	<p><b>Ác. 7-Hidroxiacetolimonónico</b> (Jaoui et al., 2006; Leungsakul et al., 2005b)</p> 
<p><b>Ác. Limonónico</b> (Chen and Griffin, 2005; Jaoui et al., 2006; Larsen et al., 2001)</p> 	<p><b>Ác. Acetolimonónico</b> (Chen and Griffin, 2005; Jaoui et al., 2006)</p> 
<p><b>7-Hidroxilimononaldehído</b> (Jaoui et al., 2006; Leungsakul et al., 2005a)</p> 	<p><b>7-Hidroxiacetolimononaldehído</b> (Leungsakul et al., 2005a)</p> 
<p><b>Hidroperóxidos (ROOH)</b> (Bonn et al., 2004)</p>	<p><b>Nitratos orgánicos (RONO<sub>2</sub>)</b> (Lee et al., 2006; Leungsakul et al., 2005b)</p>

### 7.3.2 Rendimientos de formación de AOS de la mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno en los experimentos MAOS

Para el cálculo de la parametrización de la formación de los AOS a partir de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones de los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE, se seleccionaron determinados experimentos, mostrados en la Tabla 7.4.

**Tabla 7.4.** Experimentos MAOS seleccionados para el cálculo de la parametrización del modelo de Odum. Los experimentos no considerados se muestran sombreados

Exp.	Iso (ppb)	$\alpha$ -pin (ppb)	Limo (ppb)	HONO (ppb)	NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	SO <sub>2</sub> (ppb)	COVs/NO <sub>x</sub> (ppbC/ppbNO <sub>x</sub> )	T (K)	HR (%)
250608	190	100	100	170	23			15	299	11
240609	107	66	58	99	34	128		7	302	0.5
051009	121	64	56		43	26		26	298	17
141009	92	50	50	87	48			11	298	30
261009	122	71	40	53	41			18	297	19
271009		63	65	101	32			10	294	8
291009	99	59	53	307	150			4	295	8
111109	120	58	58	40	244	89	513	4	294	19
070610	88	79	76	165	198		461	6	302	20
170611	73	40	75	78	47			12	301	70

Se eligieron los experimentos 250608, 141009, 261009, 271009 y 291009 ya que, al emplear HONO como agente oxidante en condiciones de alto NO:NO<sub>2</sub> (ausencia de NO<sub>2</sub>), son aquellos que garantizan que la oxidación de los COVs se produce totalmente por la reacción con radicales  $\bullet$ OH. Previamente al cálculo de la parametrización, fue necesario calcular los rendimientos de formación de AOS de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno en dichos experimentos. Como se vio en el Capítulo 4, en la mayoría

de los experimentos MAOS se introdujo una mezcla de tres COVs (isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno). Por tanto, para el cálculo del rendimiento de la mezcla de monoterpenos  $\alpha$ -pineno/limoneno en los experimentos ( $Y_{TRP}$ ), se descontó la influencia del isopreno en el rendimiento de formación de AOS ( $Y$ ) en cada uno de ellos. La masa de los AOS producidos ( $Mo$ ) en la oxidación de dos o más COVs puede representarse como la suma de la masa de los AOS producidos por cada uno de los COVs individualmente (*Odum et al., 1997; Vivanco et al., 2011b*). Para los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE, la masa total  $Mo$  se representa como:

$$Mo = Mo_{ISO} + Mo_{\alpha-PIN} + Mo_{LIMO} = Mo_{ISO} + Mo_{TRP} \quad (7.3)$$

donde  $Mo_{ISO}$ ,  $Mo_{\alpha-PIN}$  y  $Mo_{LIMO}$  son las concentraciones másicas de los AOS producidas por la oxidación individual del isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno, respectivamente. Para simplificar, la suma de  $Mo_{\alpha-PIN}$  y  $Mo_{LIMO}$  se representa como  $Mo_{TRP}$ . Según la definición de rendimiento de formación de AOS que se mostró en el Capítulo 1, la concentración másica de AOS atribuida a la oxidación de cada COV ( $Mo_i$ ) está relacionada con su rendimiento ( $Y_i$ ):

$$Y_i = \frac{Mo_i}{\Delta ROG_i} \quad (7.4)$$

por tanto, combinando las ecuaciones 7.3 y 7.4 se obtiene:

$$Mo = \Delta ROG_{ISO} \cdot Y_{ISO} + \Delta ROG_{\alpha-PIN} \cdot Y_{\alpha-PIN} + \Delta ROG_{LIMO} \cdot Y_{LIMO} \quad (7.5)$$

donde  $\Delta ROG_{ISO}$ ,  $\Delta ROG_{\alpha-PIN}$  y  $\Delta ROG_{LIMO}$  representan las concentraciones másicas de isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno consumidas durante la oxidación, y sus rendimientos de formación de AOS individuales vienen representados por  $Y_{ISO}$ ,  $Y_{\alpha-PIN}$  e  $Y_{LIMO}$ , respectivamente. Con la combinación de las expresiones 7.5 y 7.3 se calcula la masa de AOS producida por la oxidación de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno ( $Mo_{TRP}$ ), mientras que a partir de la expresión 7.4 se obtiene el rendimiento de formación de AOS de dicha mezcla ( $Y_{TRP}$ ), necesarios para construir la curva de rendimiento  $Y_{TRP}$  vs  $Mo_{TRP}$ .

$$Mo_{TRP} = Mo - \Delta ROG_{ISO} \cdot Y_{ISO} \quad (7.6)$$

$$Y_{TRP} = \frac{Mo_{TRP}}{(\Delta ROG_{LIMO} + \Delta ROG_{\alpha-PIN})} \quad (7.7)$$

Para el cálculo de los valores  $Mo_{TRP}$  e  $Y_{TRP}$  según las expresiones 7.6 y 7.7 se asumió un valor de rendimiento de formación de AOS del isopreno del 5% ( $Y_{ISO} = 0.05$ ), basado en los valores publicados por otros autores para la foto-oxidación del isopreno en condiciones oxidativas similares a las de los experimentos MAOS (Carlton *et al.*, 2009; Dommen *et al.*, 2006; Kroll *et al.*, 2005). Esta consideración representa claramente una simplificación, debido a que los valores publicados antes mencionados fueron calculados por los autores a concentraciones de aerosol inferiores a las de los experimentos aquí presentados ( $Mo = 0 - 50 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Con el fin de considerar las incertidumbres asociadas, para cada valor  $Mo_{TRP}$  e  $Y_{TRP}$  se han calculado unos rangos de error, que representan la variación potencial de los valores en el caso de que  $Y_{ISO}$  variase dentro del rango 0 – 10 %. La Tabla 7.5 resume los resultados del cálculo.

**Tabla 7.5.** Valores de  $Mo_{TRP}$  e  $Y_{TRP}$  calculados a partir de  $Mo$  e  $Y$  considerando  $Y_{ISO} = 0.05$  (los rangos de error indican la variación esperada en el caso de que  $Y_{ISO}$  variara dentro del rango 0 – 0.1). También se muestran las concentraciones de COVs reaccionados ( $\Delta ROG_{ISO}$ ,  $\Delta ROG_{\alpha-PIN}$  y  $\Delta ROG_{LIMO}$ )

Exp.	$\Delta ROG_{ISO}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\Delta ROG_{\alpha-PIN}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\Delta ROG_{LIMO}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$Mo$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$Y$	$Mo_{TRP}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$Y_{TRP}$
250608	527	555	555	342	0.21	$315.4 \pm 26.3$	$0.28 \pm 0.02$
141009	253	275	275	239	0.24	$163.9 \pm 12.6$	$0.30 \pm 0.02$
261009	335	390	220	159	0.16	$141.0 \pm 16.7$	$0.23 \pm 0.03$
271009	0	348	359	177	0.22	189.2	0.27
291009	272	324	291	158	0.17	$192.7 \pm 13.6$	$0.31 \pm 0.02$

## 7.3.3 Cálculo de las nuevas parametrizaciones H/G y M/E

La consideración fundamental que se asumió para el cálculo de las parametrizaciones fue que, bajo las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (bajo NO/NO<sub>2</sub> y propeno como agente oxidante) y de los experimentos MAOS (alto NO/NO<sub>2</sub> y HONO como agente oxidante), se forman los mismos productos semivolátiles identificados en las Tablas 7.2 y 7.3, aunque la cantidad formada de unos u otros varíe. Esta consideración permite utilizar las mismas constantes de partición  $K_{OM,1}(T)$  y  $K_{OM,2}(T)$  en ambos grupos de experimentos, residiendo la diferencia entre las condiciones experimentales de una y otra en los coeficientes estequiométricos másicos de formación  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ . El proceso de cálculo de las parametrizaciones para los experimentos Hoffmann/Griffin y para los experimentos MAOS se resume en la Figura 7.5.

Primeramente, se cálculo la parametrización que define la formación de los AOS en los experimentos Hoffmann/Griffin, que llamaremos parametrización H/G de aquí en adelante. Para ello, el primer paso fue el ajuste de las curvas de rendimiento  $Y$  vs  $Mo$  mostradas por Hoffmann *et al.* (1997) y Griffin *et al.* (1999a) para la foto-oxidación del  $\alpha$ -pineno y del limoneno (Gráfica A y Gráfica B en la Figura 7.5). Para realizar el ajuste, se acotaron los valores de  $K_{OM,i}(T)$  utilizando los rangos de  $K_{OM,i}(298K)$  obtenidos para los dos grupos de compuestos semivolátiles mostrados en la Figura 7.4, corregidos para la temperatura de los experimentos Hoffmann/Griffin (313 K). Estos rangos se muestran en la Tabla 7.6.

**Tabla 7.6.** Rangos de  $K_{OM,1}(T)$  y  $K_{OM,2}(T)$  para las temperaturas de 298 K y 313 K. Éstos últimos fueron los empleados para el ajuste de los datos de Hoffmann *et al.* (1997) y Griffin *et al.* (1999) en la Gráfica A y en la Gráfica B de la Figura 7.5

	Rango de $K_{OM,1}(T)$ ( $m^3 \mu g^{-1}$ )		Rango de $K_{OM,2}(T)$ ( $m^3 \mu g^{-1}$ )	
	298 K	313 K	298 K	313 K
$\alpha$ -pineno (Gráfica A)	0.1 – 0.5	0.05 – 0.25	0.001 – 0.01	0.0005 – 0.005
Limoneno (Gráfica B)	0.1 – 0.5	0.05 – 0.25	0.001 – 0.01	0.0005 – 0.005

Los parámetros individuales obtenidos en el ajuste de las curvas  $Y$  vs  $Mo$  del  $\alpha$ -pineno y el limoneno se muestran en la Gráfica A y en la Gráfica B de la Figura 7.5. Estos parámetros individuales se agruparon según el método de *Bian and Bowman (2002)* (ecuaciones 3.7, 3.8 y 3.9 del Capítulo 3) con el fin de obtener los parámetros que definan la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de una mezcla 50/50 de  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (baja relación NO/NO<sub>2</sub> y propeno como agente oxidante). Los parámetros obtenidos representan la parametrización H/G, y se muestran en la tabla azul de la Figura 7.5.

Los valores  $K_{OM,1}(298K)$  y  $K_{OM,2}(298K)$  obtenidos en la parametrización H/G (0.149 y 0.0061 m<sup>3</sup>  $\mu$ g<sup>-1</sup>, respectivamente) se establecieron como parámetros fijos en el ajuste de la curva  $Y_{TRP}$  vs  $Mo_{TRP}$  obtenida al representar los datos de los experimentos MAOS de la Tabla 7.5 (Gráfica C en la Figura 7.5). En esta Gráfica C, se muestran los rendimientos calculados experimentalmente ( $Y_{TRP}$ ) con su margen de error (Tabla 7.5). El mejor ajuste de los valores de  $Y_{TRP}$  obtenido considerando los  $K_{OM,1}(298K)$  y  $K_{OM,2}(298K)$  de la parametrización H/G representa la parametrización MAOS/EUPHORE (M/E, línea roja). Esta parametrización M/E representa la formación de AOS a partir de la foto-oxidación de una mezcla 50/50 de  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones de los experimentos MAOS (alta relación NO/NO<sub>2</sub> y HONO como agente oxidante). Los parámetros M/E se muestran en la tabla verde de la Figura 7.5. En la Gráfica C, también se muestra el rendimiento  $Y_{TRP}$  que simula la parametrización H/G, claramente superior a los valores experimentales obtenidos en los experimentos MAOS. Es importante tener en cuenta que, debido a las altas concentraciones de COVs empleadas en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE, los rendimientos estimados  $Y_{TRP}$  caen en la región de máxima producción de AOS ( $Y_{TRP} = \alpha_1 + \alpha_2$ ). Por tanto, si bien los parámetros M/E representan bien la formación de los AOS a valores altos de  $Mo_{TRP}$ , conviene tener en cuenta que la fiabilidad del ajuste mejoraría si se dispusiese de datos de  $Y_{TRP}$  a niveles más bajos de  $Mo_{TRP}$ .

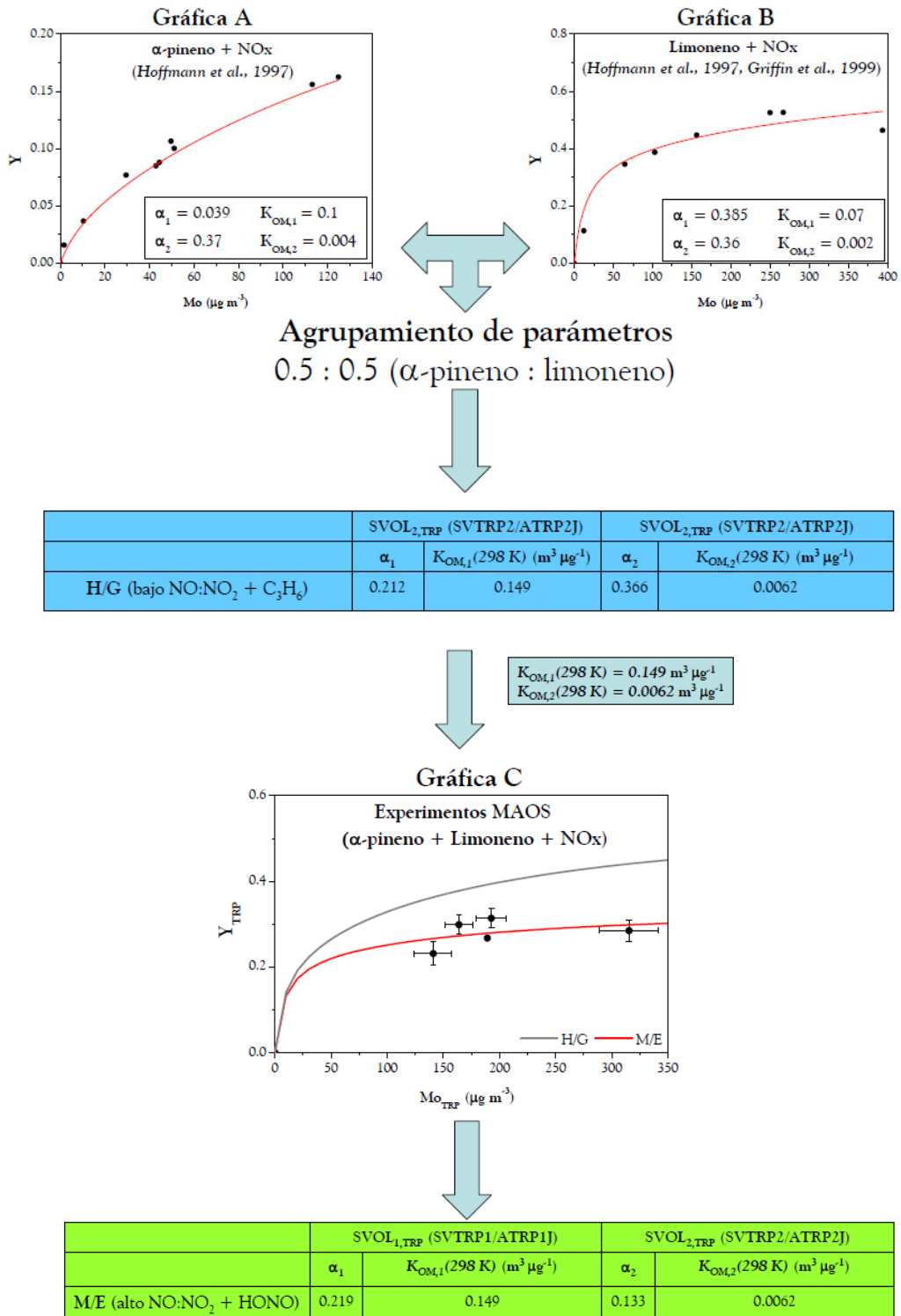


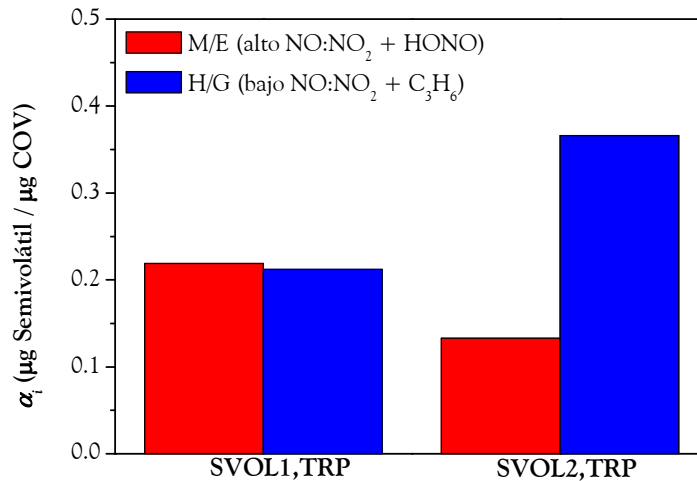
Figura 7.5. Diagrama del cálculo de las parametrizaciones basadas en el modelo de Odum para las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G) y de los experimentos MAOS (M/E)

A modo de resumen, las dos parametrizaciones se muestran en la Tabla 7.7 (las concentraciones de saturación  $C^*_i$  han sido calculadas como la inversa de  $K_{OM,i}$  a 298 K).

**Tabla 7.7.** Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno (50:50) en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G) y MAOS (M/E). Las constantes de partición  $K_{OM,i}$  y las concentraciones de saturación  $C^*_i$  ( $1/K_{OM,i}$ ) se encuentran a 298K.

	SVOL <sub>1,TRP</sub> (SVTRP1/ATRP1J)			SVOL <sub>2,TRP</sub> (SVTRP2/ATRP2J)		
	$\alpha_1$	$K_{OM,1}$	$C^*_1$	$\alpha_2$	$K_{OM,2}$	$C^*_2$
H/G (bajo NO:NO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	0.212	0.149	6.71	0.366	0.0062	161.69
M/E (alto NO:NO <sub>2</sub> , HONO)	0.219	0.149	6.71	0.133	0.0062	161.69

La formación de las dos especies semivolátiles genéricas SVOL<sub>1,TRP</sub> y SVOL<sub>2,TRP</sub> en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin y de los experimentos MAOS se muestra en la Figura 7.6.



**Figura 7.6.** Comparación de la formación de las especies semivolátiles genéricas SVOL<sub>1,TRP</sub> y SVOL<sub>2,TRP</sub> en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G, azul) y de los experimentos MAOS (M/E, rojo).

La comparación de la formación de las dos especies en ambas cámaras muestra que, el paso de las condiciones de alta relación NO:NO<sub>2</sub> y uso de HONO como agente

oxidante de los experimentos MAOS (M/E, rojo), a una relación NO:NO<sub>2</sub> menor y uso de propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) como agente (experimentos Hoffmann/Griffin, H/G, azul), produjo un descenso mínimo de la formación de la especie semivolátil SVOL<sub>1,TRP</sub> (-3%) y un aumento significativo de la formación de SVOL<sub>2,TRP</sub> (175%). Comparando la formación total de las dos especies semivolátiles en ambas condiciones experimentales ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ), el paso de las condiciones de los experimentos MAOS a las de los experimentos Hoffmann/Griffin produjo un aumento en la formación del 64 %. Como hemos visto, este aumento se produce por dos factores: el aumento de la oxidación de los COVs precursores con ozono y la competición en la química de los radicales RO<sub>2</sub>• que produce el uso de propeno como oxidante.

Hay que recordar que la parametrización H/G representa una formación de los AOS similar a la utilizada en el módulo AERO5v5.0 para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno, ya que se ha obtenido a partir de los mismos experimentos Hoffmann/Griffin. Las razones por la que se ha recalculado una nueva parametrización (H/G) para los mismos experimentos son dos: por un lado, al ser las constantes de partición  $K_{OM,1}(T)$  y  $K_{OM,2}(T)$  fijas en las dos parametrizaciones (H/G y M/E), resulta más intuitiva una comparación de los efectos que producen las condiciones de ambos conjuntos de experimentos en la formación de las especies semivolátiles genéricas SVOL<sub>1,TRP</sub> y SVOL<sub>2,TRP</sub> y, por otro lado, estas constantes de partición comunes permiten acotar el ajuste de la curva de rendimiento  $Y_{TRP}$  vs  $M_{O_{TRP}}$  de los experimentos MAOS (Tabla 7.5 y Gráfica C en la Figura 7.5), en la que todos los valores de rendimiento caen dentro de la zona  $Y_{TRP} = \alpha_1 + \alpha_2$ .

#### 7.4 Evaluación de las nuevas parametrizaciones

En esta sección, se realiza una evaluación de las parametrizaciones H/G y, especialmente, M/E, frente a diferentes experimentos de foto-oxidación. Primeramente, se utilizan los experimentos MAOS, tanto los utilizados en el cálculo de la parametrización M/E como los no utilizados, para la evaluación de la parametrización M/E, así como su comparación con la parametrización estándar de AERO5v5.0 (Carlton *et al.*, 2010). El objetivo de esta primera evaluación, en la que se excluye la simulación

con los parámetros H/G dada su similitud con la parametrización de AERO5v5.0, es comprobar si los nuevos parámetros M/E para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno ayudan a reducir la sobreestimación encontrada hasta el momento.

Tras esta primera evaluación, la parametrización M/E, así como la H/G y la estándar de AERO5v5.0 se evalúan frente a los experimentos de foto-oxidación de una mezcla de  $\alpha$ -pineno y limoneno realizados por *Li et al. (2007)* en la cámara UNC (*University of North Carolina*). Finalmente, se evalúan los parámetros individuales de formación de los AOS a partir de la foto-oxidación del  $\alpha$ -pineno y del limoneno en las condiciones de los experimentos MAOS (parámetros extraídos de la parametrización M/E) frente a rendimientos de formación de AOS obtenidos por diferentes autores, y se compara con la formación que predicen los parámetros implementados en AERO5v5.0 por *Carlton et al. (2010)*.

#### 7.4.1 Experimentos de la cámara EUPHORE

La Figura 7.7 muestra la comparación de las simulaciones de los experimentos MAOS con las medidas experimentales tomadas en cada uno de ellos (SMPS( $\rho$ ), línea negra). Se han realizado 4 simulaciones para cada experimento, combinando las parametrizaciones para la mezcla de  $\alpha$ -pineno/limoneno presente en el módulo AERO5v5.0 (v5.0, *Carlton et al., 2010*) y la obtenida en la sección anterior para las condiciones de los experimentos MAOS (M/E) con las que representan diferentes regímenes de formación de los AOS a partir del isopreno vistas en el Capítulo 6: la parametrización de *Henze and Seinfeld (2006)*, que representa el límite superior de formación de los AOS a partir del isopreno en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> (LS), y la parametrización de *Carlton et al. (2009)*, que representa el límite inferior de formación de los AOS a partir del isopreno en condiciones de alto NO<sub>x</sub> (LI). A continuación se muestra la nomenclatura de cada una de las simulaciones realizadas (los parámetros empleados en cada una de ellas se muestran en la Tabla 7.8).

- **v5.0\_LS (línea verde)**: Parámetros para la mezcla de monoterpenos  $\alpha$ -pineno/limoneno de AERO5v5.0 (v5.0, *Carlton et al., 2010*) y parámetros para el isopreno en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> (LS, *Henze and Seinfeld, 2006*).
- **v5.0\_LI (línea roja)**: Parámetros para la mezcla de monoterpenos  $\alpha$ -pineno/limoneno de AERO5v5.0 (v5.0, *Carlton et al., 2010*) y parámetros para el isopreno en condiciones de alto NO<sub>x</sub> (LI, *Carlton et al., 2009*).
- **M/E\_LS (línea azul)**: nuevos parámetros para la mezcla de monoterpenos  $\alpha$ -pineno/limoneno calculados para los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE (M/E, Tabla 6.7) y parámetros para el isopreno en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> (LS, *Henze and Seinfeld, 2006*).
- **M/E\_LI (línea cian)**: nuevos parámetros para la mezcla de monoterpenos  $\alpha$ -pineno/limoneno calculados para las condiciones experimentales de la cámara EUPHORE (M/E, Tabla 6.7) y parámetros para el isopreno en condiciones de alto NO<sub>x</sub> (LI, *Carlton et al., 2009*).

**Tabla 7.8.** Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno (50:50) y del isopreno empleadas en las simulaciones de los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE. Las concentraciones de saturación  $C^*_i$  ( $1/K_{OM,i}$ ) están a la temperatura de referencia de 298 K.

	Parámetros de los monoterpenos ( $\alpha$ -pineno/limoneno)				Parámetros del isopreno			
	SVOL <sub>1,TRP</sub> (SVTRP1/ATRP1J)		SVOL <sub>2,TRP</sub> (SVTRP2/ATRP2J)		SVOL <sub>1,ISO</sub> (SVISO1/AISO1J)		SVOL <sub>2,ISO</sub> (SVISO2/AISO2J)	
	$\alpha_1$	$C^*_1$	$\alpha_2$	$C^*_2$	$\alpha_1$	$C^*_1$	$\alpha_2$	$C^*_2$
v5.0_LS	0.3044	20.7	0.1544	76.18	0.232	116.01	0.0288	0.617
v5.0_LI	0.3044	20.7	0.1544	76.18	0.154	389.5		
M/E_LS	0.219	6.71	0.133	161.69	0.232	116.01	0.0288	0.617
M/E_LI	0.219	6.71	0.133	161.69	0.154	389.5		

Los resultados de las simulaciones muestran un descenso significativo de la sobreestimación en las simulaciones en las que se utilizaron los parámetros calculados para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones de los experimentos MAOS (M/E\_LS y M/E\_LI). En la Figura 7.8 se muestra la desviación de las simulaciones con

respecto a los datos experimentales en forma de bias medio normalizado (NMB). Como se vio en el Capítulo 6, las parametrizaciones *LS* y *LI* definen condiciones extremas de formación de los AOS a partir del isopreno (*LS*, límite superior en condiciones de bajo  $\text{NO}_x$ , y *LI*, límite inferior en condiciones de alto  $\text{NO}_x$ ), por lo que la desviación real con respecto a los datos experimentales de las simulaciones con las parametrizaciones de los monoterpenos (v5.0 y M/E) se encuentra en el rango delimitado por ambas condiciones extremas. Únicamente en el experimento 240609 la desviación estimada por las simulaciones *v5.0\_LS* y *v5.0\_LI* es comparable a la de las simulaciones *M/E\_LS* y *M/E\_LI*, lo cual podría estar relacionado con la baja relación  $\text{NO}/\text{NO}_2$  en dicho experimento ( $\text{NO}/\text{NO}_2 = 0.3$ ), que se asemeja a las condiciones oxidativas de este experimento a las de los experimentos Hoffmann/Griffin.

Es importante recordar que no todos los experimentos llevados a cabo en la cámara fueron utilizados para calcular los parámetros para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones de los experimentos MAOS, por lo que el descenso de la sobreestimación encontrado en los experimentos 051009, 111109, 070610 o 170611 corroboran la validez de la parametrización M/E para el sistema de estudio.

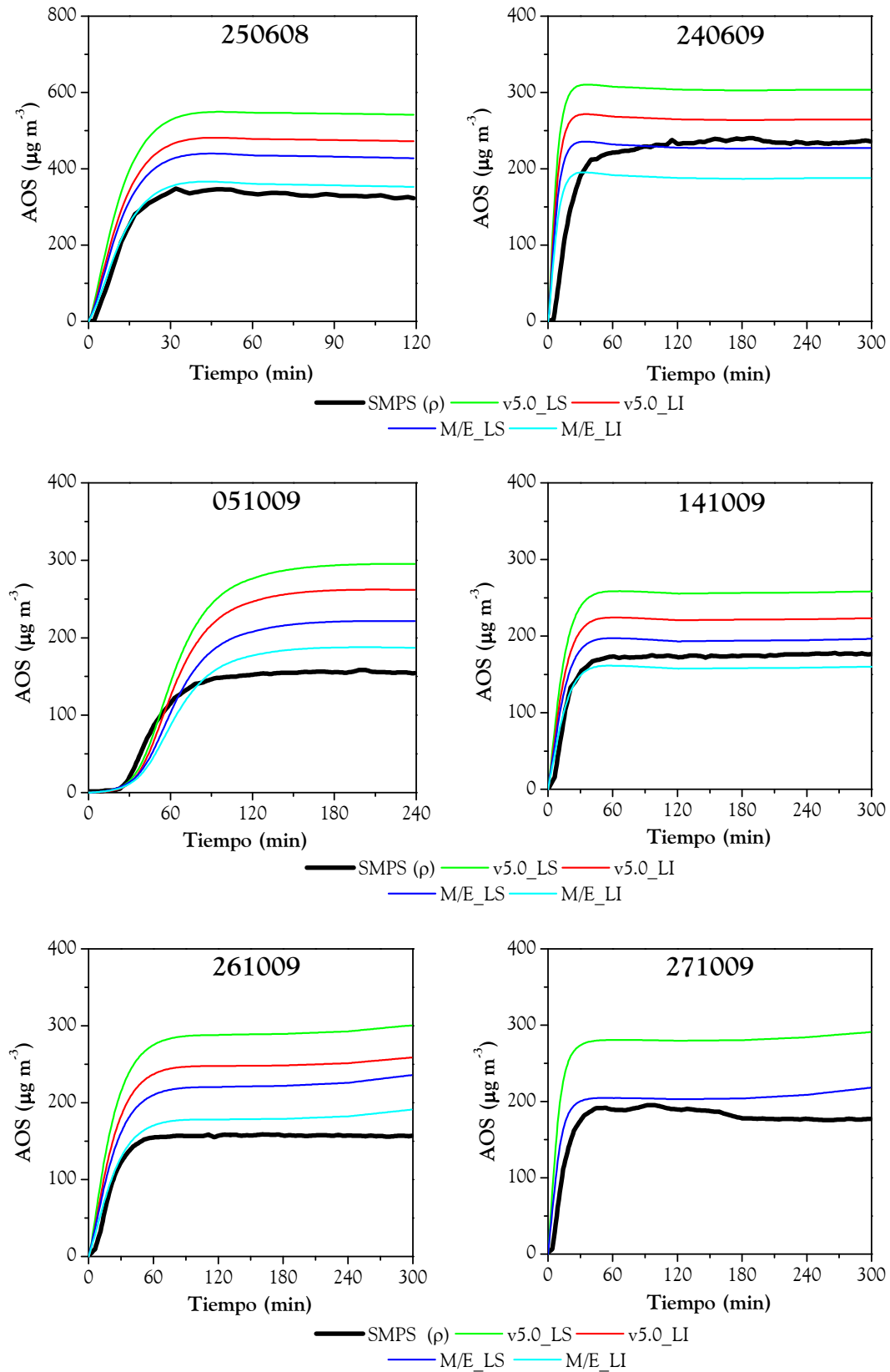
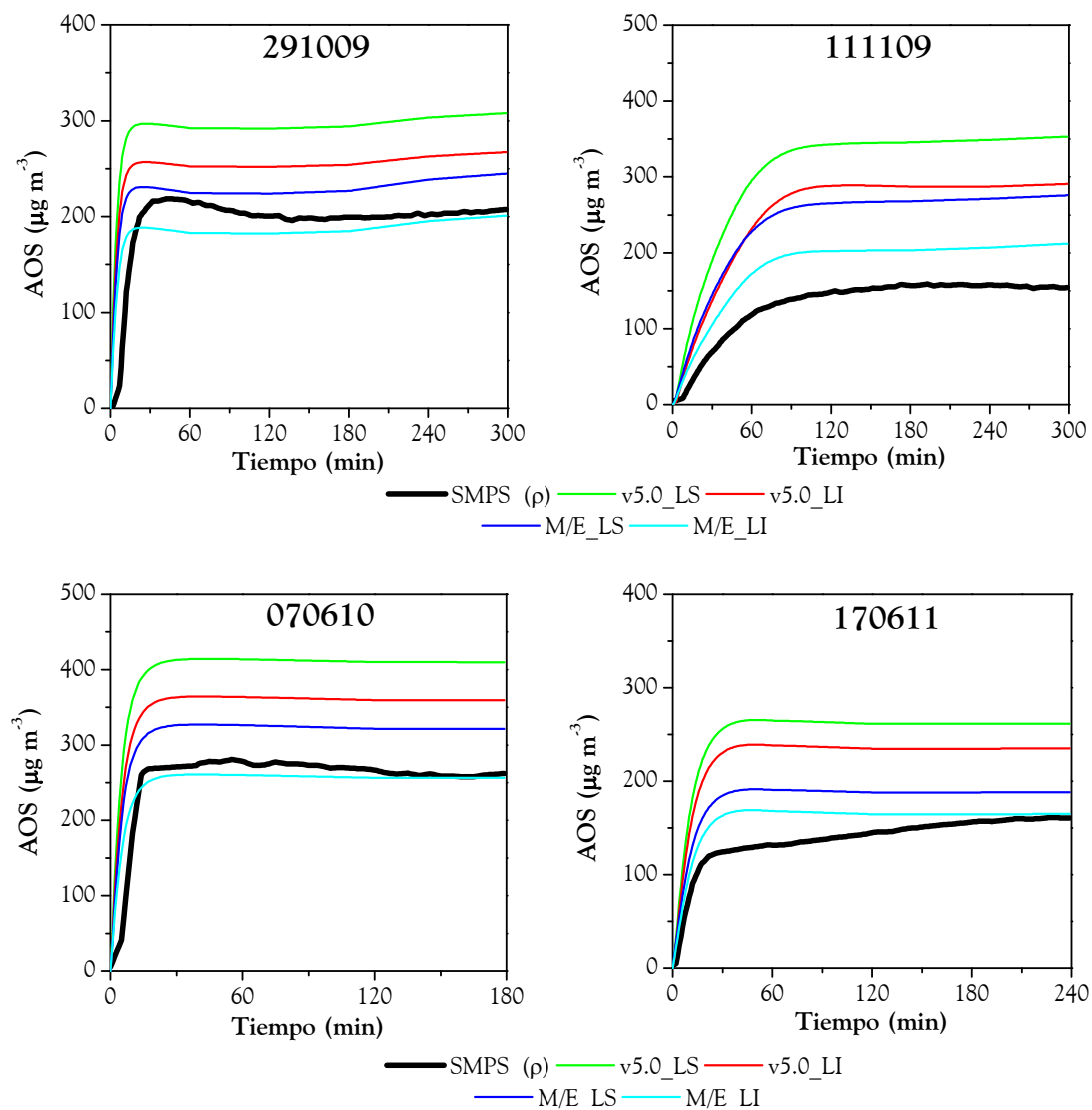


Figura 7.7. Comparación de las medidas experimentales de los AOS (SMPS( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de v5.0\_LS (línea verde), v5.0\_LI (línea roja), M/E\_LS (línea azul) y M/E\_LI (línea cian) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.



**Figura 7.7 (cont.)** Comparación de las medidas experimentales de los AOS (SMPS( $\rho$ ), línea negra) con los resultados de las simulaciones de v5.0\_LS (línea verde), v5.0\_LI (línea roja), M/E\_LS (línea azul) y M/E\_LI (línea cian) en la versión EUPHORE de CMAQv4.7.

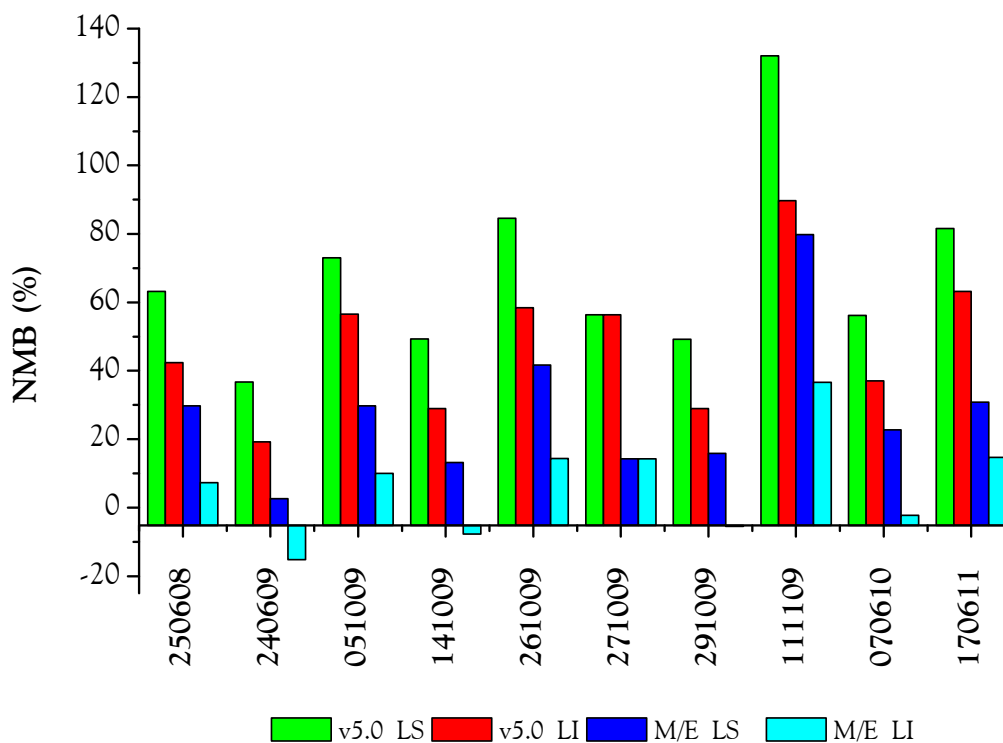


Figura 7.8. Bias medio normalizado (NMB, %) de las cuatro simulaciones realizadas con la versión EUPHORE de CMAQv4.7 para los experimentos MAOS (v5.0\_LS, v5.0\_LI, M/E\_LS y M/E\_LI).

## 7.4.2 Experimentos de estudios independientes

### 7.4.2.1 Experimentos de foto-oxidación de mezcla $\alpha$ -pineno/limoneno

Los experimentos de foto-oxidación de una mezcla de  $\alpha$ -pineno y limoneno realizados por *Li et al.* (2007) en la cámara UNC (*University of North Carolina*) representan una buena oportunidad para evaluar las parametrizaciones obtenidas en este capítulo para las condiciones de los experimentos MAOS (M/E) y de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G), así como la parametrización presente en el módulo AERO5v5.0 (v5.0), frente a un grupo de experimentos independientes (*Santiago et al.*, 2012). Los experimentos de *Li et al.* (2007) consistieron en la foto-oxidación de una mezcla de los dos monoterpenos en presencia de NO<sub>x</sub>, sin HONO o propeno como iniciador de radicales  $\bullet$ OH. La Tabla 7.9 resume las condiciones experimentales.

Tabla 7.9. Concentraciones iniciales y condiciones experimentales empleadas por Li et al. (2007)

Exp.	Limo (ppb)	$\alpha$ -pin (ppb)	NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	NO/NO <sub>2</sub>	ppbC/ppbNO <sub>x</sub>	T (K)	HR (%)
042006N	25	50	89	18	5	7	280-307	80 – 17
042006S	25	50	32	15	2	16	280-307	80 – 17
052406N	42	97	106	41	2.6	10	277-306	70 – 12

Para realizar la simulación de los tres experimentos con la versión EUPHORE del modelo CMAQv4.7 utilizando las diferentes parametrizaciones para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno, previamente fue necesario recalculer los parámetros de la mezcla para considerar la distribución de  $\alpha$ -pineno y limoneno en los experimentos de Li et al. (2007) (mezcla 66/33), y no la empleada en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE (50/50). En el caso de la parametrización de AERO5v5.0 (v5.0) y la parametrización H/G, se empleó el método de agrupamiento de Bian and Bowman (2005), considerando factores másicos de 0.66 y 0.33 para los parámetros individuales del  $\alpha$ -pineno y limoneno, respectivamente. Para la parametrización M/E, los nuevos valores de la mezcla se calcularon multiplicando los parámetros  $\alpha_i$  y  $C^*_i$  mostrados en la Tabla 7.7 por la relación encontrada entre los coeficientes estequiométricos  $\alpha_i$  ( $\alpha_{i,66/33}/\alpha_{i,50/50}$ ) y entre las concentraciones de saturación  $C^*_i$  ( $C^*_{i,66/33}/C^*_{i,50/50}$ ) de los parámetros H/G de las dos mezclas (50/50 y 66/33). Los parámetros recalculados para la mezcla 66/33 de  $\alpha$ -pineno/limoneno empleados en las simulaciones se muestran en la Tabla 7.10. Los resultados de las simulaciones se muestran en la Figura 7.9.

Tabla 7.10. Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno (66/33) empleadas en la simulación de los experimentos de Li et al. (2007).

	SVOL <sub>1,TRP</sub> (SVTRP1/ATRP1J)		SVOL <sub>2,TRP</sub> (SVTRP2/ATRP2J)	
	$\alpha_1$	$C^*_1$ (298 K)	$\alpha_2$	$C^*_2$ (298 K)
v5.0 (rojo)	0.2098	18.75	0.2038	76.18
H/G (verde)	0.153	6.53	0.356	145.49
M/E (azul)	0.158	6.53	0.130	145.489



Figura 7.9. Comparación de las medidas experimentales realizadas por *Li et al.* (2007) (SMPS con  $\rho = 1.2 \text{ g cm}^{-3}$ , negro) con los resultados de las simulaciones empleando los parámetros de la Tabla 7.10 en la versión EUPHORE del modelo CMAQv4.7.

Los datos experimentales de la Figura 7.9 muestran las medidas originales del trabajo de *Li et al. (2007)*, en el que se consideró una densidad de los AOS de  $1.2 \text{ g cm}^{-3}$ , con rangos de error que abarcan la variación en la concentración para variaciones de densidad de  $1.1 - 1.4 \text{ g cm}^{-3}$  (SMPS con  $\rho = 1.2 \text{ g cm}^{-3}$ , negro). Los datos originales de *Li et al. (2007)* no fueron corregidos por pérdidas en pared, por lo que en la Figura 7.9 se muestra una estimación de las correcciones por pérdidas de aerosol en pared empleando el valor para la constante de pérdida  $k_{TOT} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  empleado en otros estudios en la misma cámara (*Leungsakul et al., 2005b*). El resultado de la corrección son los datos SMPS corr, mostrados en gris en la Figura 7.9. Las simulaciones se realizaron para el mismo periodo de tiempo empleado por *Li et al. (2007)* en sus experimentos (9 horas) y se emplearon los datos meteorológicos del experimento 141009, ya que representan rangos de temperatura y humedad relativa similares a los de los experimentos de *Li et al. (2007)*. En cada simulación se introdujo como condición inicial, además de las concentraciones de los reactivos, una concentración inicial de partículas de  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  para permitir el comienzo de la formación de los AOS. Si bien hay que tener en cuenta que las comparaciones mostradas son aproximadas, ya que no se conoce el perfil temporal de temperatura y humedad relativa de los experimentos de *Li et al. (2007)*, la Figura 7.9 muestra que, en los tres experimentos, las simulaciones con los parámetros calculados para las condiciones de los experimentos MAOS (M/E, azul) representan la mejor aproximación a las medidas experimentales, mientras que los parámetros H/G (verde) y los parámetros de AERO5v5.0 (v5.0, rojo), muestran sobreestimaciones importantes como ya ocurría en los experimentos MAOS de la cámara EUPHORE. La interferencia del propeno en la química de los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  o la baja relación  $\text{NO}/\text{NO}_2$  de los experimentos de Hoffmann/Griffin vuelven a ser causas probables de la mayor simulación de los AOS en los tres experimentos por parte de las parametrizaciones H/G y v5.0. La mayor desviación de las simulaciones con respecto a los datos experimentales se observó en el experimento 042006N, en el que las tres parametrizaciones mostraron una gran sobreestimación. La menor relación  $\text{COVs}/\text{NOx}$  (ppbC/ppbNOx) de dicho experimento parece ser la causa de la menor formación de los AOS con respecto a los otros dos experimentos. De forma general, los resultados de las simulaciones han mostrado que la parametrización M/E representa mejor la formación de los AOS en el sistema oxidativo de los experimentos de *Li et al. (2007)*.

#### 7.4.2.2 Experimentos de foto-oxidación individuales

Una vez evaluada la validez de la parametrización M/E frente a datos experimentales de un estudio independiente, el siguiente paso fue la extracción, a partir de los datos de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno que representan los parámetros M/E, de los parámetros  $\alpha_i$  y  $K_{OM,i}(298K)$  de las especies individuales  $\alpha$ -pineno y limoneno en las condiciones oxidativas de los experimentos MAOS. El objetivo de esta extracción de los parámetros de las especies individuales fue evaluar su capacidad de reproducir rendimientos de formación de AOS publicados por diversos estudios de foto-oxidación individual de  $\alpha$ -pineno y de limoneno en cámaras de simulación atmosférica. Además, se comparó su representatividad con la de los parámetros implementados en el módulo AERO5v5.0 para el  $\alpha$ -pineno y el limoneno. Las características de los estudios se describen en las Tablas 7.12 y 7.13. Para realizar la evaluación se empleó la expresión del modelo de Odum, ajustando los parámetros  $K_{OM,i}(T)$  a la temperatura de cada experimento:

$$Y = Mo \sum_{i=1}^2 \left( \frac{1 + \alpha_i K_{OM,i}(T)}{1 + Mo K_{OM,i}(T)} \right) \quad (7.8)$$

La obtención de los parámetros individuales M/E para el  $\alpha$ -pineno y el limoneno se realizó de forma análoga a como se hizo para la mezcla 66/33 de *Li et al. (2007)* en la anterior sección. Para ello se extrapolaron, a partir de los parámetros M/E obtenidos para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno, parámetros individuales para el  $\alpha$ -pineno (considerando las relaciones  $\alpha_{i,100/0}/\alpha_{i,50/50}$  y  $C^*_{i,100/0}/C^*_{i,50/50}$  obtenidas a partir de los parámetros H/G) y para el limoneno (relaciones  $\alpha_{i,0/100}/\alpha_{i,50/50}$  y  $C^*_{i,0/100}/C^*_{i,50/50}$ ). Los parámetros M/E obtenidos para el  $\alpha$ -pineno y el limoneno se muestran en la Tabla 7.11, así como los parámetros presentes para estos COVs en AERO5v5.0 (*Carlton et al., 2010*)

Tabla 7.11. Parametrizaciones para la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno y de limoneno bajo las condiciones experimentales de la cámara EUPHORE (M/E) y en AERO5v5.0 (v5.0).

	$\alpha_1$	$K_{OM,1}$ (298 K)	$C^*_1$ (298 K)	$\alpha_2$	$K_{OM,2}$ (298 K)	$C^*_2$ (298 K)
$\alpha$ -pineno (M/E)	0.040	0.206	4.845	0.135	0.008	121.129
$\alpha$ -pineno (v5.0)	0.027	0.562	1.780	0.309	0.013	76.182
Limoneno (M/E)	0.398	0.144	6.922	0.131	0.004	242.258
Limoneno (v5.0)	0.582	0.043	23.16			

Los resultados se muestran en la Figura 7.10 y en la Figura 7.11. En la representación de los experimentos de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno, mostrada en la Figura 7.10, se observa una ligera subestimación de los rendimientos experimentales en la mayoría de los experimentos por parte de los parámetros M/E (gráfica inferior). Sólo se obtuvieron sobreestimaciones para los experimentos de *Zhang et al. (1992)*, en algunos casos superiores a factor 2, aun cuando las relaciones NO/NO<sub>2</sub> en algunos de ellos fueron muy bajas. Esta sobreestimación puede deberse en parte a la consideración de una temperatura estándar de 298 K para el cálculo de los Y simulados, ya que el estudio original de *Zhang et al. (1992)* no indica temperatura. Para los experimentos de *Takekawa et al. (2003)* y *Ng et al. (2007)* se observó una subestimación del Y superior a factor 2. La descripción de estos experimentos en la Tabla 7.12 muestra unas relaciones NO/NO<sub>2</sub> iniciales muy bajas ( $\leq 1$ ), lo cual puede explicar la subestimación de los parámetros M/E. Por su parte, los parámetros de AERO5v5.0 para el  $\alpha$ -pineno (gráfica superior) ofrecen una distribución más uniforme de los rendimientos simulados, aunque sobreestiman notablemente los experimentos de *Zhang et al. (1992)*.

En cuanto a la representación de los experimentos de foto-oxidación de limoneno, mostrados en la Figura 7.11, los parámetros M/E muestran una mejor simulación que los parámetros del módulo AERO5v5.0. Únicamente uno de los experimentos de *Li et al. (2007)* presentó una sobreestimación superior, lo cual pudo deberse al efecto de la baja relación COV/NO<sub>x</sub> (6 ppbC/ppbNO<sub>x</sub>) en la formación de los AOS en dicho experimento.

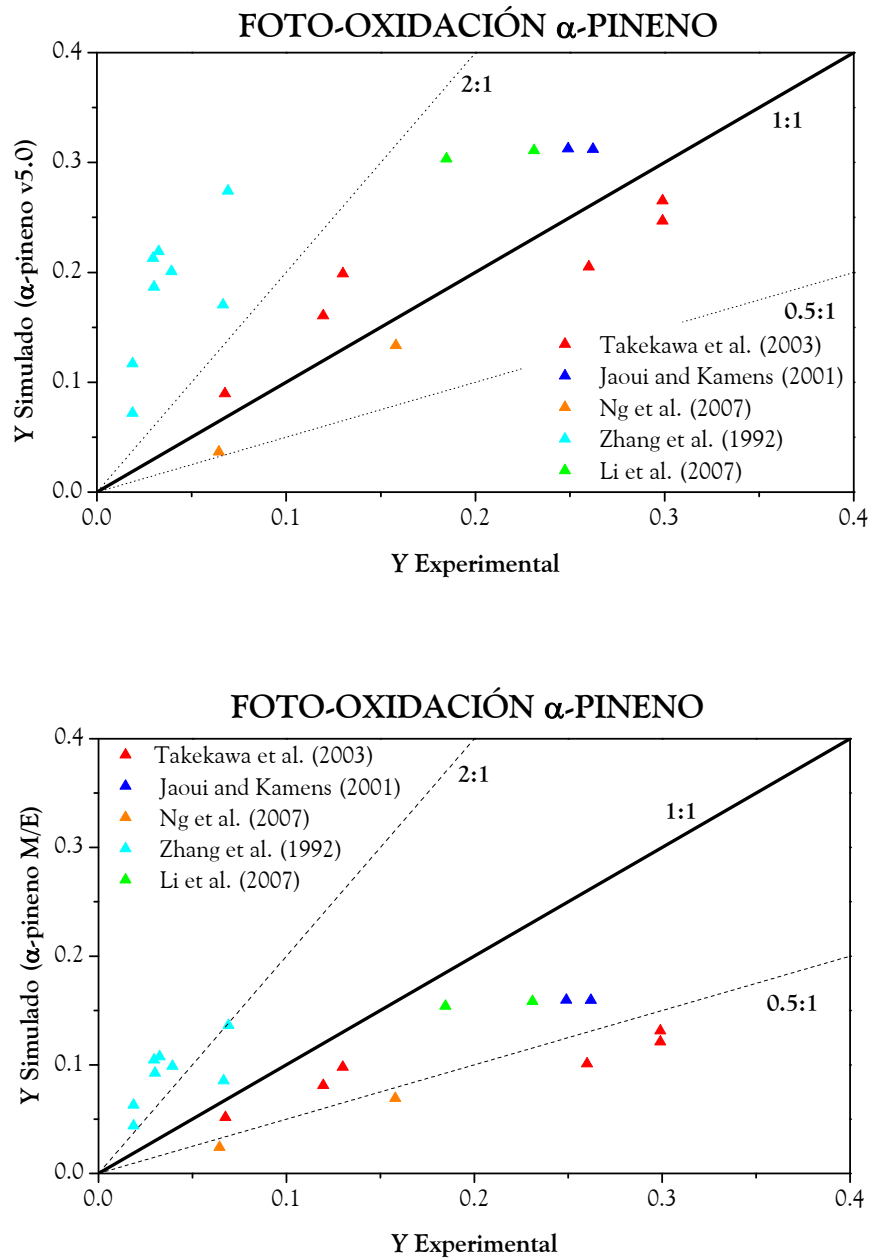


Figura 7.10. Rendimientos experimentales frente a rendimientos simulados con los parámetros del módulo AERO5v5.0 (gráfica superior) y M/E (gráfica inferior) de distintos estudios de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno.

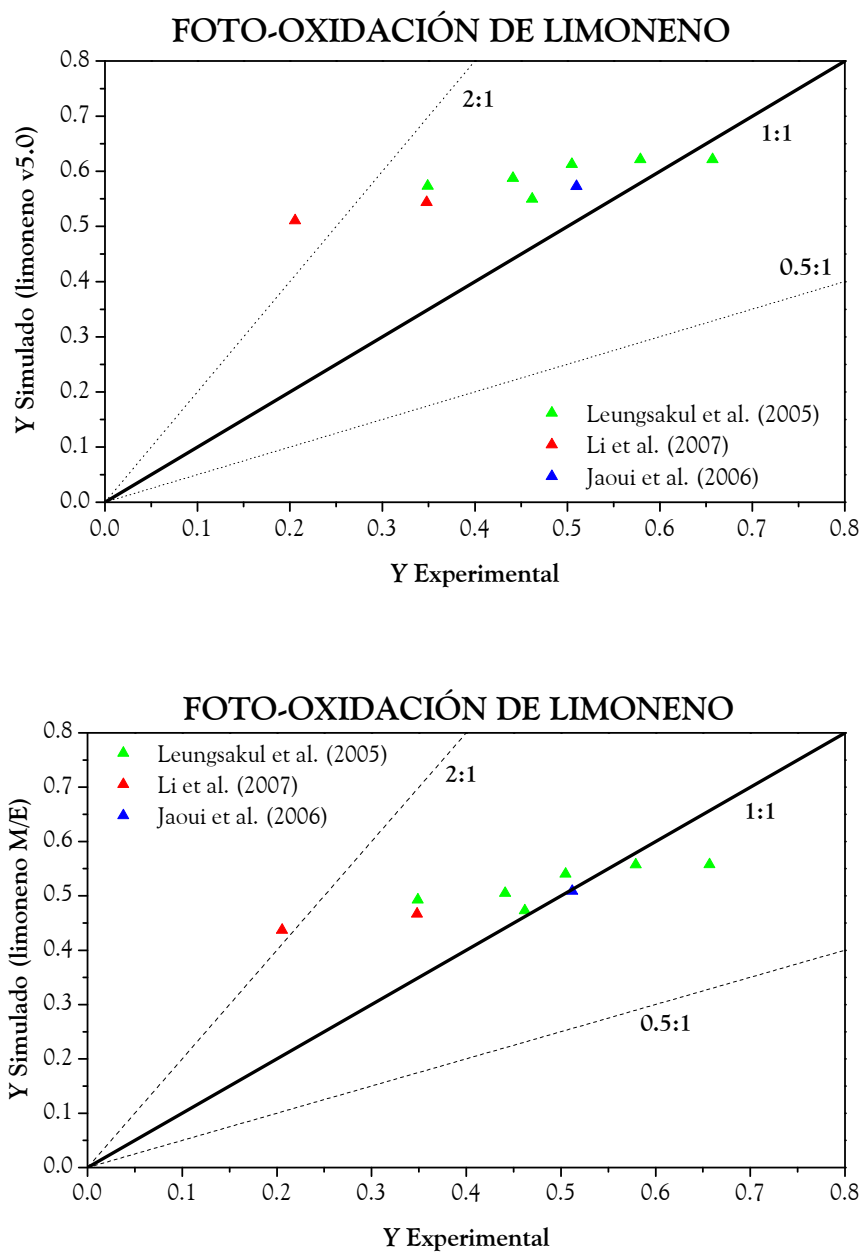


Figura 7.11. Rendimientos experimentales frente a rendimientos simulados con los parámetros del módulo AERO5v5.0 (gráfica superior) y M/E (gráfica inferior) de distintos estudios de foto-oxidación de limoneno.

Tabla 7.12. Características de los experimentos de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno empleados para la simulación de los rendimientos de formación de AOS.

	COV/NO <sub>x</sub> (ppbC/ppbNO <sub>x</sub> )	NO:NO <sub>2</sub>	T (K)	HR (%)	Mo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Y
<i>(Takekawa et al., 2003)</i>	19	0.9	283	< 5	115.7	0.3
APIN + NO <sub>x</sub>	19	1.1	283	< 5	84.5	0.3
	18	1	283	< 5	46.8	0.26
	19	1.1	303	< 5	123.5	0.13
	18	1.1	303	< 5	75.4	0.12
	17	0.8	303	< 5	26	0.07
<i>(Jaoui and Kamens, 2001)</i>	2	200 - 250	295 – 315	18 – 40	1419.6	0.26
APIN + NO <sub>x</sub>	2	200 - 250	300 – 308	18 – 40	1293.5	0.25
<i>(Ng et al., 2007)</i>	0.1	1	299	< 5	4.5	0.06
APIN + NO <sub>x</sub> + HONO	0.5	0.7	298	< 5	40.8	0.16
<i>(Zhang et al., 1992)</i>	51	0.3	-	-	66.8	0.07
APIN + NO <sub>x</sub>	39	0.3	-	-	14.09	0.02
	56	5.6	-	-	306.8	0.07
	17	0.2	-	-	98.93	0.04
	19	2.3	-	-	116.09	0.03
	14	2	-	-	32.11	0.02
	100	0.5	-	-	126.23	0.03
	26	0.3	-	-	82.42	0.03
<i>(Li et al., 2007)</i>	19	243	300 – 308	22 – 20	1200	0.23
APIN + NO <sub>x</sub>	23	215	295 – 315	40 – 18	1000	0.18

**Tabla 7.13.** Características de los experimentos de foto-oxidación de limoneno empleados para la simulación de los rendimientos de formación de AOS.

	COV/NO <sub>x</sub> (ppbC/ppbNO <sub>x</sub> )	NO/NO <sub>2</sub>	T (K)	HR (%)	Mo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Y
(Jaoui et al., 2006)	13	17	303	30	1470	0.51
LIMO + NO <sub>x</sub>						
(Li et al., 2007)	29	3	298 – 313	50 – 28	500	0.35
LIMO + NO <sub>x</sub>	6	11	298 - 313	50 – 23	250	0.21
(Leungsakul et al., 2005b)	13	10	281 – 303	95 – 77	275	0.46
LIMO + NO <sub>x</sub>	1	10	281 – 303	95 – 67	416	0.35
	25	10	296 – 312	88 – 70	527	0.44
	66	10	300 – 312	83 – 70	1512	0.51
	25	10	298 – 313	84 – 80	2333	0.66
	41	10	300 – 313	83 – 70	2308	0.58

Dadas las incertidumbres experimentales asociadas a los rendimientos de formación de los AOS obtenidos en los estudios mostrados en las Tablas 7.12 y 7.13, las comparaciones mostradas en las Figuras 7.10 y 7.11 deben tomarse como aproximadas. En el caso de los parámetros M/E del  $\alpha$ -pineno y limoneno hay que tener en cuenta además, que la extrapolación de los parámetros individuales a partir de los originales de la mezcla supone una incertidumbre adicional, ya que su cálculo no se hizo de forma directa mediante el ajuste de curvas  $Y$  vs  $Mo$  (como sí ocurre en el caso de los parámetros de AERO5v5.0), sino que se realizó mediante el método de *Bian and Bowman* (2002) el cual, como todos los métodos matemáticos, representa una aproximación.

## 7.5 Aplicabilidad de los parámetros M/E a la modelización de la formación de los AOS en la atmósfera

La parametrización M/E para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno ha demostrado mejorar las simulaciones del módulo AERO5 del modelo CMAQv4.7 tanto en los experimentos MAOS realizados en esta tesis como en los experimentos llevados a cabo por *Li et al.* (2007) en la cámara UNC. Sin embargo, como ocurre con los parámetros basados en el modelo de Odum y obtenidos a partir de experimentos de cámara, la extrapolación a condiciones reales atmosféricas puede traducirse en errores en la modelización, principalmente por dos factores (*Pye et al.*, 2010):

1. la utilización en los experimentos de cámara de condiciones oxidativas que no son representativas de la atmósfera real
2. por la obtención de los parámetros de Odum a niveles de concentración de aerosol ( $M_0$ ) demasiado altos con respecto al rango atmosférico ( $M_0 = 0 - 10 \mu\text{g m}^{-3}$ )

Con respecto a las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin, las condiciones de los experimentos MAOS, a partir de las que se obtuvo la parametrización M/E, presentan la ventaja de representar un sistema de foto-oxidación en el que el agente iniciador de los radicales  $\bullet\text{OH}$  (HONO) no interfiere en la química de los radicales  $\text{RO}_2\bullet$  derivados de los COVs precursores. Además, el HONO ha sido identificado experimentalmente como una fuente de radicales  $\bullet\text{OH}$  tanto en atmósferas urbanas como rurales, especialmente a primera hora de la mañana, tras su formación nocturna a partir del  $\text{NO}_2$  (*Acker et al.*, 2006; *Alicke et al.*, 2003). Por otro lado, las condiciones MAOS aseguran que la oxidación de la práctica totalidad de los COVs precursores ocurre por la reacción con los radicales  $\bullet\text{OH}$ , a diferencia de las condiciones Hoffmann/Griffin, en las que la oxidación ocurre por medio de  $\bullet\text{OH}$  y de  $\text{O}_3$ . Esto implica que la parametrización M/E representa la formación de los AOS por el mecanismo de oxidación con radicales  $\bullet\text{OH}$  exclusivamente, mientras que los parámetros H/G y los parámetros del módulo AERO5 (*Carlton et al.*, 2010) representan

una mezcla entre los mecanismos de  $\bullet\text{OH}$  y de  $\text{O}_3$ , afectado además por la competición de radicales  $\text{RO}_2\bullet$  antes comentada. Dada la capacidad de formar AOS mostrada por los monoterpenos en su reacción con  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$  y  $\bullet\text{NO}_3$ , varios estudios han resaltado la necesidad de parametrizar la formación de los AOS de estos COVs en condiciones de oxidación “pura” con un oxidante en concreto (Presto *et al.*, 2005a; Pyy *et al.*, 2010). En este sentido, la parametrización M/E puede ayudar a representar la vía de formación por oxidación con  $\bullet\text{OH}$  “pura” de una mezcla de  $\alpha$ -pineno y limoneno.

En cuanto a la fiabilidad de los parámetros M/E a niveles atmosféricos de  $M_0$ , en efecto existe una limitación dada la naturaleza de los experimentos MAOS, en los que las altas concentraciones de COVs precursores produjeron altos niveles de AOS. No obstante, la incertidumbre de los parámetros en el rango atmosférico de  $M_0$  se ha intentado reducir manteniendo las constantes de partición  $K_{\text{OM},i}(T)$  fijas y dentro de los rangos definidos por los productos de oxidación que representan las especies semivolátiles genéricas del modelo.

Finalmente, la aplicación de esta parametrización M/E en CMAQv4.7 requeriría de dos consideraciones. Por un lado, considerar la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno como suficientemente representativa del grupo de los monoterpenos. Según la estimación de emisiones considerada por el módulo AERO5, el  $\alpha$ -pineno y el limoneno constituyen el 50% del total de los 5 monoterpenos considerados (el otro 50% lo representan el  $\beta$ -pineno, sabineno y  $\Delta^3$ -careno). Por otro lado, implicaría la actualización del esquema actual de formación de AOS a partir de la oxidación de los monoterpenos en CMAQ, pasando de una formación de semivolátiles común en las tres vías de oxidación a una formación individualizada en función del tipo de oxidante. En este nuevo esquema, los parámetros M/E podrían tomarse como representativos de la formación de los AOS por medio de la reacción con  $\bullet\text{OH}$ , por lo que el esquema del módulo AERO5 para los monoterpenos debería cambiar a parámetros  $\alpha_i$  y  $C_i^*(T)$  específicos de cada oxidante, tal y como se muestra en la Figura 7.12.

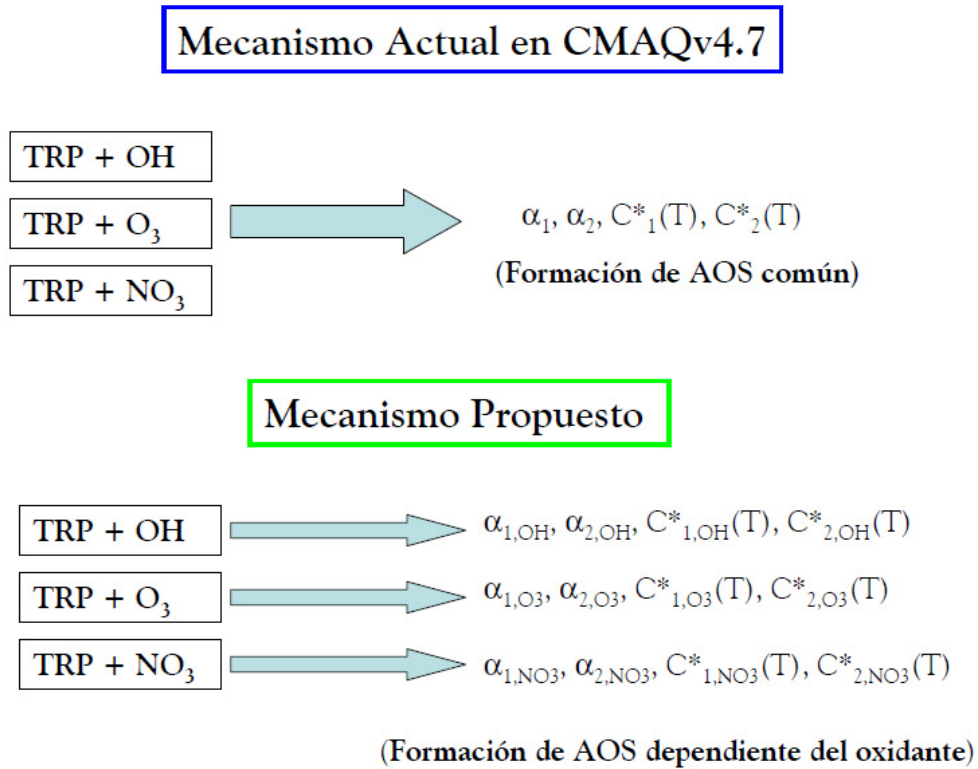


Figura 7.12. Proceso actual de formación de los AOS a partir de la oxidación del grupo de los monoterpenos (TRP) en CMAQv4.7 y proceso propuesto para la utilización de la parametrización M/E.

## 7.6 Conclusiones

En el módulo AERO5, el tratamiento de la formación de AOS a partir de los monoterpenos se basa en la producción de dos especies semivolátiles ( $SVOL_{1,TRP}$  y  $SVOL_{2,TRP}$ ) comunes en las tres posibles vías de oxidación de (por  $\bullet OH$ , por  $O_3$  y por  $\bullet NO_3$ ). Este tratamiento no permite conocer el efecto de cada oxidante en la formación de los AOS de forma individual y, por tanto, extrapola las condiciones oxidativas de los experimentos Hoffmann/Griffin (a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros del módulo AERO5) a los experimentos MAOS, produciendo la sobreestimación encontrada. Las diferencias experimentales entre los experimentos Hoffmann/Griffin (baja relación  $NO/NO_2$  y uso de propeno como agente oxidante) y los experimentos MAOS (alta relación  $NO/NO_2$  y HONO como agente oxidante) conllevan una sobreestimación de los AOS en estos últimos.

Se han desarrollado nuevas parametrizaciones para representar la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación de la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G) y de los experimentos MAOS (M/E). Para el cálculo de estas parametrizaciones se consideró la volatilidad de los principales productos de oxidación identificados en los AOS de estos COVs por estudios llevados a cabo por otros autores. La comparación de las dos nuevas parametrizaciones (H/G y M/E) ha mostrado que el paso de las condiciones de los experimentos MAOS a las de los experimentos Hoffmann/Griffin produce un aumento total en la formación de las dos especies semivolátiles del 64 %.

La parametrización M/E para la mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno mejoró las simulaciones tanto en los experimentos MAOS realizados en esta tesis como en los experimentos llevados a cabo por *Li et al.* (2007) en la cámara UNC. La evaluación individual de los parámetros de formación a partir de la foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno y limoneno en las condiciones MAOS fue aceptable, si bien han puesto de manifiesto la posible influencia de la relación  $COVs/NO_x$  o la relación  $NO/NO_2$  en la formación de AOS. Finalmente, se ha discutido la posible aplicabilidad de la nueva parametrización M/E en la modelización atmosférica de la formación de los AOS.

## 8. SUMARIO Y CONCLUSIONES

---



## 8.1 Sumario y conclusiones del trabajo

El objetivo principal de esta tesis ha sido la evaluación y mejora de las parametrizaciones que gobiernan la formación de los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) a partir de la oxidación de algunos de los principales compuestos orgánicos volátiles (COVs) de origen biogénico (isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno) en el módulo de formación de aerosol AERO5 del modelo 3-D fotoquímico CMAQv4.7. Para tal fin, se ha aplicado una versión adaptada del modelo a una serie de experimentos de foto-oxidación llevados a cabo en la cámara de simulación atmosférica EUPHORE. Dada la gran importancia de las emisiones de los COVs de origen biogénico a nivel global (Guenther *et al.*, 1995), una buena parametrización de la formación de los AOS de origen biogénico es esencial para una correcta modelización de los AOS en la atmósfera. Por la complejidad que supone el sistema atmosférico, los experimentos en cámaras de simulación atmosférica son una herramienta fundamental para evaluar y mejorar los procesos que reproducen los modelos, ya que representan sistemas cerrados con condiciones experimentales conocidas. Por tanto, enlazar la información obtenida en experimentos de cámara sobre la formación de los AOS con las parametrizaciones empleadas en los modelos fotoquímicos para simular esta formación es esencial para mejorar la calidad de las simulaciones.

Tras la introducción de la formación de los AOS en la atmósfera y su modelización, mostrada en el Capítulo 1 y en el Capítulo 2, en el Capítulo 3 se describió la modelización de la formación de los AOS de origen biogénico en el módulo AERO5 de CMAQv4.7. Esta modelización representa una simplificación de las oxidaciones sucesivas que tienen lugar en la atmósfera a una única etapa que representa la oxidación inicial del COV, produciéndose dos especies genéricas semivolátiles cuya formación y condensación a la fase partícula se encuentra gobernada por sus coeficientes estequiométricos máxicos  $\alpha_i$  y sus concentraciones de saturación  $C^*_i(T)$ , obtenidos a partir de experimentos realizados en cámaras de simulación siguiendo la teoría de Pankow y el modelo de dos productos de Odum.

En el Capítulo 4 se mostraron los experimentos de foto-oxidación (experimentos MAOS) realizados dentro del marco del proyecto “Mejora de la predicción de aerosoles orgánicos secundarios en los modelos de calidad del aire” (CGL2008-02260/CLI) en la

cámara de simulación atmosférica EUPHORE (CEAM, Valencia). Estos experimentos representaron la base para la evaluación del módulo AERO5 del modelo CMAQv4.7. Se realizaron un total de 10 experimentos de foto-oxidación de una mezcla multicomponente de isopreno,  $\alpha$ -pineno y limoneno utilizando ácido nitroso como agente oxidante (HONO) bajo diferentes condiciones experimentales. La evaluación de sus rendimientos de formación de AOS mostró que los factores más determinantes en la formación fueron la concentración de isopreno en la mezcla y la ausencia de HONO como agente oxidante.

En el Capítulo 5 se mostraron los resultados de las simulaciones de los experimentos del Capítulo 4, empleando las parametrizaciones de formación de los AOS del módulo AERO5 de CMAQv4.7 descritas en el Capítulo 3. Con el fin de resolver los procesos químicos en fase gas y la formación de aerosoles que tienen lugar dentro de la cámara, se diseñó una versión del modelo CMAQv4.7 simplificada y adaptada a las características de la misma. Las simulaciones, realizadas con dos versiones del modelo AERO5 (AERO5v4.7 y AERO5v5.0) ofrecieron una sobreestimación importante de las medidas experimentales de los AOS, que se vieron reducidas al desactivar el proceso de oligomerización. La versión más reciente del módulo, AERO5v5.0, fue la que se aproximó más a los datos experimentales, lo cual avala la revisión llevada a cabo por *Carlton et al. (2010)* de los parámetros que rigen la formación de los AOS a partir de los monoterpenos.

En los Capítulos 6 y 7 se profundizó en las posibles causas de la sobreestimación encontrada en la simulación de los experimentos MAOS con el módulo AERO5v5.0, para lo que se estudió individualmente el tratamiento de la formación de los AOS a partir de cada especie precursora (isopreno y monoterpenos) en AERO5v5.0 y su efecto en la sobreestimación total. El Capítulo 6 se centró en la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno. La reducción en la sobreestimación al cambiar la parametrización estándar del módulo, obtenida a partir de experimentos de foto-oxidación de isopreno llevados a cabo en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> (*Kroll et al., 2006*), por otra distinta basada en experimentos realizados a altos niveles de NO<sub>x</sub> (*Carlton et al., 2009*), muestra la influencia de los diferentes niveles de NO<sub>x</sub> del medio en la formación de los AOS estimada por el modelo. Las condiciones oxidativas de los experimentos MAOS representan un intermedio entre las dos condiciones extremas que

representan las parametrizaciones de formación de los AOS a partir del isopreno empleadas anteriormente (alto NO<sub>x</sub> y bajo NO<sub>x</sub>) por lo que para su modelización se requeriría el uso de parametrizaciones que reflejen la dependencia de la química de los radicales RO<sub>2</sub><sup>•</sup> con los niveles de NO<sub>x</sub>. De forma adicional, se modificó el tratamiento de formación de los AOS a partir de la foto-oxidación del isopreno en condiciones ácidas, lo cual a su vez aumentó la sobreestimación del modelo en los experimentos en los que se introdujo SO<sub>2</sub> como reactivo (111109 y 070610). Las simulaciones de este capítulo demostraron que, aun considerando parametrizaciones que reducen al mínimo la formación de los AOS a partir de la oxidación del isopreno (alto NO<sub>x</sub>), existe una sobreestimación importante de los datos experimentales.

Finalmente, en el Capítulo 7 se estudió la formación de los AOS a partir de la oxidación de los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno en AERO5v5.0. Esta formación se trata en el módulo como la acción conjunta de los tres oxidantes y por tanto no permite conocer el efecto de cada uno de ellos (<sup>•</sup>OH, O<sub>3</sub> o <sup>•</sup>NO<sub>3</sub>) en la formación de los AOS por separado. Se identificaron las diferencias entre las condiciones de los experimentos a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros implementados en AERO5v5.0 (experimentos de Hoffmann/Griffin, en los que se basan los parámetros de *Carlton et al.*, 2010) y los experimentos MAOS. Estos experimentos Hoffmann/Griffin fueron llevados a cabo en condiciones que, comparadas con las de los experimentos MAOS, producen una mayor formación de los AOS por dos razones: una mayor contribución del ozono a la oxidación del  $\alpha$ -pineno y el limoneno y un menor consumo de los radicales RO<sub>2</sub><sup>•</sup> derivados de estos COVs en la reacción RO<sub>2</sub><sup>•</sup>+NO. Como consecuencia, los parámetros del módulo AERO5v5.0 sobreestiman la formación de los AOS en los experimentos MAOS. Esto puso de manifiesto la limitación de las parametrizaciones de formación de los AOS del módulo AERO5v5.0 a la hora de simular la formación de AOS en condiciones experimentales diferentes a aquellas a partir de las cuales fueron calculadas. Se desarrollaron dos nuevas parametrizaciones para representar la formación de los AOS a partir de la foto-oxidación del  $\alpha$ -pineno y el limoneno en las condiciones de los experimentos Hoffmann/Griffin (H/G) y de los experimentos MAOS (M/E). Para ello se utilizaron algunos de los datos de los experimentos MAOS y de los experimentos Hoffmann/Griffin, así como la identificación realizada por otros autores de algunos de los componentes de los AOS producidos por la foto-oxidación de estos COVs. La

comparación de las dos nuevas parametrizaciones mostró que la formación de AOS en las condiciones Hoffmann/Griffin, con respecto a las condiciones de los experimentos MAOS, supone un aumento total del 64 % de las especies semivolátiles encargadas de formar los AOS. La sobreestimación de los experimentos MAOS restantes por parte del módulo AERO5 de CMAQv4.7 se redujo notablemente cuando se emplearon los nuevos parámetros M/E. La simulación de unos experimentos independientes de foto-oxidación de una mezcla  $\alpha$ -pineno/limoneno realizados *Li et al. (2007)* en otra cámara diferente, corroboró el mejor ajuste de la parametrización M/E, comparado con las parametrizaciones H/G y la actualmente implementada en AERO5v5.0 (*Carlton et al., 2010*).

## 8.2 Consideraciones finales

Este trabajo ha puesto de manifiesto las limitaciones de las parametrizaciones de formación de los AOS basadas en el modelo de Odum y utilizadas en CMAQv4.7. Estas limitaciones se tradujeron en una gran sobreestimación de los experimentos MAOS. Aunque siguen representando la base de la modelización de los AOS en diferentes modelos 3-D fotoquímicos, las parametrizaciones basadas en el modelo de Odum representan una aproximación empírica que se encuentra ligada a las condiciones experimentales, por lo que el futuro del tratamiento de la formación de los AOS pasa por desarrollar parametrizaciones más complejas. Cada vez son más los estudios que incorporan enfoques distintos en el tratamiento de la formación de AOS en los modelos, como son el modelo VBS (*Volatility Basis Set*) o el desarrollo de parametrizaciones dependientes de los niveles de NO<sub>x</sub> en el medio (*Carlton et al., 2009; Hodzic and Jimenez, 2011; Ng et al., 2007; Pye et al., 2010*). Si bien la tendencia general es implementar parametrizaciones que fomenten la formación de AOS, de modo que la tradicional subestimación que producen los modelos de los niveles atmosféricos de AOS disminuya (*Heald et al., 2005; Henze and Seinfeld, 2006; Liao et al., 2007*), la sobreestimación que produjo CMAQv4.7 en los experimentos de esta tesis pone de manifiesto la necesidad de evaluar las parametrizaciones frente a experimentos de cámara.

En el caso de los monoterpenos estudiados, la inesperada sobreestimación encontrada en este trabajo ahonda en la necesidad de desarrollar parametrizaciones que

sean capaces de distinguir bien entre el efecto que producen los diferentes oxidantes iniciales ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{NO}_3$  y  $\text{O}_3$ ) en la formación de los AOS. Como se mostró a lo largo de esta tesis, el modelo CMAQv4.7 considera la formación de dos especies semivolátiles genéricas ( $\text{SVOL}_{1,\text{TRP}}$  y  $\text{SVOL}_{2,\text{TRP}}$ ) a partir de la oxidación de los monoterpenos independientemente de cual sea el oxidante que inicie el proceso, lo cual impide diferenciar el efecto que pueda producir cada uno de ellos en la formación final de los AOS. Frente a este tratamiento global de la oxidación, gobernado en AERO5 por los parámetros de formación extraídos de los estudios de *Hoffmann et al. (1997)* y *Griffin et al. (1999)*, varios estudios han puesto de manifiesto la necesidad de disponer de parámetros que definan la formación de AOS en condiciones de oxidación “pura” con  $\bullet\text{OH}$ , con ozono o con  $\bullet\text{NO}_3$  (*Kroll and Seinfeld, 2008; Presto et al., 2005a; Pye et al., 2010*). Si bien existen numerosas parametrizaciones para las dos últimas vías, mediante experimentos llevados a cabo en oscuridad y ausencia de radicales  $\bullet\text{OH}$  (*Griffin et al., 1999a; Hoffmann et al., 1997; Presto et al., 2005b; Shilling et al., 2008*) la vía de oxidación por  $\bullet\text{OH}$ , en ausencia de los oxidantes  $\text{O}_3$  y  $\bullet\text{NO}_3$ , ha sido menos tratada hasta el momento. En este punto, la parametrización M/E desarrollada en este trabajo puede ayudar a representar una vía de oxidación “pura” por radicales  $\bullet\text{OH}$  para los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno.

Finalmente, las sobreestimaciones encontradas ponen de manifiesto las múltiples razones que pueden estar relacionadas con la subestimación de los niveles atmosféricos de aerosol orgánico por parte de los modelos. Esta subestimación no tiene por qué estar directamente relacionada con los parámetros que regulan la formación de los AOS a partir de la condensación de las especies semivolátiles, si no que va más allá. La ausencia de posibles especies precursoras de los AOS en los modelos, incertidumbres en la estimación de emisiones, o la influencia de procesos químicos de oligomerización en fase partícula que tienen lugar en escalas de tiempo mayores que las empleadas en los experimentos de cámara, son otras posibles causas de la subestimación encontrada en los modelos (*Griffin et al., 2005; Heald et al., 2005; Liao et al., 2007*).



## 9. BIBLIOGRAFÍA

---



Acker, K., D. Moller, W. Wieprecht, F. X. Meixner, B. Bohn, S. Gilge, P.-D. C., and H. Berresheim (2006). Strong daytime production of OH from HNO<sub>2</sub> at a rural mountain site. *Geophysical Research Letters*, 33, L02809.

Alfarra, M. R., D. Paulsen, M. Gysel, A. A. Garforth, J. Dommen, A. S. H. Prevot, D. R. Worsnop, U. Baltensperger, and H. Coe (2006). A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 5279–5293.

Alicke, B., A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H. W. Patz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, and U. Platt (2003). OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. *Journal of Geophysical Research*, 108(D4), 8247.

Arey, J., S. M. Aschmann, E. S. C. Kwok, and R. Atkinson (2001). Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO<sub>x</sub>–air photooxidations of C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> n-alkanes. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 1020-1027.

Atkinson, R., and J. Arey (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37(2), S197–S219.

Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461–1738.

Bahreini, R., M. D. Keywood, N. L. Ng, V. Varutbangkul, S. Gao, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, D. R. Worsnop, and J. L. Jiménez (2005). Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and m-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Environmental Science and Technology*, 39, 5674-5688.

Barsanti, K. C., and J. F. Pankow (2004). Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions—Part 1: aldehydes and ketones. *Atmospheric Environment*, 38, 4371–4382.

Becker, K. H. (1996). EUPHORE final report. Report of the EC-Project Contract EV5V-CT92-0059.

Bian, F., and F. M. Bowman (2002). Theoretical Method for Lumping Multicomponent Secondary Organic Aerosol Mixtures. *Environmental Science and Technology*, 36, 2491-2497.

Binkowski, F. S., and S. J. Roselle (2003). Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model aerosol component 1. Model description. *Journal of Geophysical Research*, 108(D6), 4183.

Bloss, C., V. Wagner, A. Bonzanini, M. E. Jenkin, K. Wirtz, M. Martin-Reviejo, and M. J. Pilling (2005). Evaluation of detailed aromatic mechanisms (MCMv3 and MCMv3.1) against environmental chamber data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 623–639.

Bonn, B., R. v. Kuhlmann, and M. G. Lawrence (2004). High contribution of biogenic hydroperoxides to secondary organic aerosol formation. *Geophysical Research Letters*, 31(L10108).

Borrás, E., and L. A. Tortajada-Genaro (2012). Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene. *Atmospheric Environment*, 47, 154-163.

Byun, D. W., and J. K. S. Ching (1999). Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. Atmospheric Modeling Division, National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC 27711.

Camredon, M., J. F. Hamilton, M. S. Alam, K. P. Wyche, T. Carr, I. R. White, P. S. Monks, A. R. Rickard, and W. J. Bloss (2010). Distribution of gaseous and particulate

organic composition during dark  $\alpha$ -pinene ozonolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 2893–2917.

Carlton, A., P. Bhawe, S. Napelenok, E. Edney, G. Sarwar, R. Pinder, G. Pouliot, and M. Houyoux (2010). Model Representation of Secondary Organic Aerosol in CMAQv4.7. *Environmental Science and Technology*, 44, 8553–8560.

Carlton, A. G., C. Wiedinmyer, and J. H. Kroll (2009). A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4987–5005.

Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer, and J. N. J. Pitts (1982). Experimental investigation of chamber-dependent radical source. *International Journal of Chemical Kinetics*, 14, 1071–1103.

Carter, W. P. L. (2000). Implementation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism into the Models-3 Framework. Report to the U.S. EPA. Research Triangle Park, NC.

Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo, and W. Maenhaut (2004). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science*, 303, 1173-1176.

Czoschke, N. M., M. Jang, and R. M. Kamens (2003). Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth. *Atmospheric Environment*, 37, 4287-4299.

Chen, J., and R. J. Griffin (2005). Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and d-limonene. *Atmospheric Environment*, 39, 7731–7744.

Dommen, J., A. Metzger, J. Duplissy, M. Kalberer, M. R. Alfarra, A. Gascho, E. Weingartner, A. S. H. Prevot, B. Verheggen, and U. Baltensperger (2006). Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO<sub>x</sub> photooxidation. *Journal of Geophysical Research*, 33, L13805.

Donahue, N. M., A. L. Robinson, C. O. Stanier, and S. N. Pandis (2006). Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics. *Environmental Science and Technology*, 40, 2635-2643.

Eder, B., S. Yu, R. Dennis, A. Gilliland, S. Howard, and A. Torian (2003). An Annual Evaluation of Models-3 CMAQ Using a 2001 Simulation, *paper presented at European Modeling and Monitoring organization (EMEP) Workshop on particulate matter monitoring and modelling*. 20-23 April, New Orleans (USA).

Edney, E. O., T. E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, W. Wang, and M. Claeys (2005). Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/ NOX/SO<sub>2</sub>/air mixtures and their detection in ambient PM<sub>2.5</sub> samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, 39, 5281–5289.

ENVIRON (2011). COMPREHENSIVE AIR QUALITY MODEL WITH EXTENSIONS (CAMx) VERSION 5.40. ENVIRON International Corporation, 773 San Marin Drive, Suite 2115, Novato, California 94998, 415-899-0700.

EU (2008), DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe, edited, Official Journal of the European Union.

Foley, K. M., S. J. Roselle, K. W. Appel, P. V. Bhave, J. E. Pleim, T. L. Otte, R. Mathur, G. Sarwar, J. O. Young, R. C. Gilliam, C. G. Nolte, J. T. Kelly, A. B. Gilliland, and J. O. Bash (2010). Incremental testing of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 4.7. *Geoscientific Model Development*, 3, 205–226.

Gao, S., N. L. Ng, M. Keywood, V. Varutbangkul, R. Bahreini, A. Nenes, J. He, K. Y. Yoo, J. L. Beauchamp, R. P. Hodyss, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2004). Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 38, 6582-6589.

Geron, C., R. Rasmussen, R. R. Arnts, and A. Guenther (2000). A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmospheric Environment*, 34.

Gill, A. E. (1982). *Atmosphere-Ocean Dynamics*. 662 pp. Academic Press, New York.

Griffin, R. J., D. R. Cocker, R. C. Flagan, and J. S. Seinfeld (1999a). Organic Aerosol Formation from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*, 104(D3), 3555-3567.

Griffin, R. J., D. R. C. III, and J. H. Seinfeld (1999b). Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters*, 26, 2721-2724.

Griffin, R. J., D. Dabdub, and J. H. Seinfeld (2005). Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation. *Journal of Geophysical Research*, 110, D05304.

Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman (1995). A global-model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), 8873-8892.

Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181–3210.

Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, and N. Washida (1991). Reactions of OH with alpha-Pinene and beta-Pinene in Air: Estimate of Global Co-Production from the Atmospheric Oxidation of Terpenes. *Journal of Geophysical Research*, 96(D1), 947-958.

Heald, C. L., D. J. Jacob, R. J. Park, L. M. Russell, B. J. Huebert, J. H. Seinfeld, H. Liao, and R. J. Weber (2005). A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophysical Research Letters*, 32, L18809.

Henze, D. K., and J. H. Seinfeld (2006). Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation. *Geophysical Research Letters*, 33(L09812).

Hodzic, A., and J. L. Jimenez (2011). Modeling anthropogenically-controlled secondary organic aerosols in a megacity: a simplified framework for global and climate models. *Geosci. Model Dev. Discuss*, 4, 869–905.

Hoffmann, T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1997). Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 189-222.

Hu, D., and R. M. Kamens (2007). Evaluation of the UNC toluene-SOA mechanism with respect to other chamber studies and key model parameters. *Atmospheric Environment*, 41, 6465-6477.

Hurley, M. D., O. Sokolov, T. J. Wallington, H. Takekawa, M. Karasawa, B. Klotz, I. Barnes, and K. H. Becker (2001). Organic Aerosol Formation during the Atmospheric Degradation of Toluene. *Environmental Science and Technology*, 35, 1358-1366.

Hynes, R. G., D. E. Angove, S. M. Saunders, V. Haverd, and M. Azzi (2005). Evaluation of two MCM v3.1 alkene mechanisms using indoor environmental chamber data. *Atmospheric Environment*, 39, 7251–7262.

IPCC (2001). *Climate Change: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, UK.

Jang, M., N. M. Czoschke, S. Lee, and R. M. Kamens (2002). Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. *Science*, 298, 814-817.

Jaoui, M., and R. M. Kamens (2001). Mass balance of gaseous and particulate products analysis from  $\alpha$ -pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight. *Journal of Geophysical Research*, 106(D12), 12,541-512,558.

Jaoui, M., and R. M. Kamens (2003). Gaseous and Particulate Oxidation Products Analysis of a Mixture of  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene/O<sub>3</sub>/Air in the Absence of Light and  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene/NO<sub>x</sub>/Air in the Presence of Natural Sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44(3), 259-297.

Jaoui, M., E. Corse, T. E. Kleindienst, J. H. Offenberg, M. Lewandowski, and E. O. Edney (2006). Analysis of Secondary Organic Aerosol Compounds from the Photooxidation of d-Limonene in the Presence of NO<sub>x</sub> and their Detection in Ambient PM<sub>2.5</sub>. *Environmental Science and Technology*, 40, 3819-3828.

Jeffries, H. E., K. G. Sexton, and Z. Adelman (2000). Auxiliary mechanism (wall models) for UNC outdoor chamber, *paper presented at Sixth US/Germany Workshop on Ozone/Fine Particle Science*. U.S. Environmental Protection Agency, Riverside, CA, USA.

Jenkin, M. E. (2004). Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1741–1757.

Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U.

Baltensperger, and D. R. Worsnop (2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326, 1525-1529.

Johnson, D., M. E. Jenkin, K. Wirtz, and M. Martín-Reviejo (2004). Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene. *Environmental Chemistry* 1(3), 150-165.

Jonsson, A. M., M. Hallquist, and H. Saathoff (2007). Volatility of secondary organic aerosols from the ozone initiated oxidation of alpha-pinene and limonene. *Journal of Aerosol Science*, 38, 843-852.

Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, and U. Baltensperger (2004). Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols. *Science*, 303, 1659-1662.

Kamens, R. M., and M. Jaoui (2001). Modeling Aerosol Formation from Alpha-Pinene + NO<sub>x</sub> in the Presence of Natural Sunlight Using Gas-Phase Kinetics and Gas-Particle Partitioning Theory. *Environmental Science and Technology*, 35(7), 1394-1405.

Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. V. Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, and C. J. Nielsen (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123.

Killus, J. P., and G. Z. Whitten (1990). Background reactivity in smog chambers. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 547–575.

Kleindienst, T. E., M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, C. W. Lewis, P. V. Bhave, and E. O. Edney (2007a). Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location. *Atmospheric Environment*, 41, 8288–8300.

Kleindienst, T. E., M. Lewandowski, J. H. Offenberg, M. Jaoui, and E. O. Edney (2007b). Ozone-isoprene reaction: Re-examination of the formation of secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters*, 34, L01805.

Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2005). Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions. *Geophysical Research Letters*, 32, L18808.

Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2006). Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. *Environmental Science and Technology*, 40, 1869-1877.

Kroll, J. H., and J. H. Seinfeld (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624.

Lamanna, M. S., and A. H. Goldstein (1999). In situ measurements of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> volatile organic compounds above a Sierra Nevada ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research*, 104(D17), 21247-21262.

Lane, T. E., N. M. Donahue, and S. N. Pandis (2008). Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmospheric Environment*, 42, 7439-7451.

Larsen, B. R., D. DiBella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen, and J. Hjorth (2001). Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 231-246.

Lattuati, M. (1997), Contribution a l'étude du bilan de l'ozone troposphérique a l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: Modélisation lagrangienne et mesures en altitude, University Pierre et Marie Curie, Paris, France.

Lee, A., A. H. Goldstein, J. H. Kroll, N. L. Ng, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2006). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *Journal of Geophysical Research*, 111, D17305.

Leungsakul, S., M. Jaoui, and R. M. Kamens (2005a). Kinetic Mechanism for Predicting Secondary Organic Aerosol Formation from the Reaction of d-Limonene with Ozone. *Environmental Science and Technology*, 39, 9583-9594.

Leungsakul, S., H. E. Jeffries, and R. M. Kamens (2005b). A kinetic mechanism for predicting secondary aerosol formation from the reactions of d-limonene in the presence of oxides of nitrogen and natural sunlight. *Atmospheric Environment*, 39, 7063-7082.

Li, Q., D. Hu, S. Leungsakul, and R. M. Kamens (2007). Large outdoor chamber experiments and computer simulations: (I) Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a mixture of d-limonene and  $\alpha$ -pinene. *Atmospheric Environment*, 41, 9341–9352.

Liao, H., D. K. Henze, J. H. Seinfeld, S. Wu, and L. J. Mickley (2007). Biogenic secondary organic aerosol over the United States: Comparison of climatological simulations with observations. *Journal of Geophysical Research*, 112, D06201.

Martín-Reviejo, M., and K. Wirtz (2005). Is Benzene a Precursor for Secondary Organic Aerosol? *Environmental Science and Technology*, 39, 1045-1054.

Menut, L., R. Vautard, M. Beekmann, and C. Honoré (2000). Sensitivity of photochemical pollution using the adjoint of a simplified chemistry-transport model *Journal of Geophysical Research*, 105(D12), 15379-15402.

Ng, N. L., P. S. Chhabra, A. W. H. Chan, J. D. Surratt, J. H. Kroll, A. J. Kwan, D. C. McCabe, P. O. Wennberg, A. Sorooshian, S. M. Murphy, N. F. Dalleska, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2007). Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5159–5174.

Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1996). Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science and Technology*, 30, 2580-2585.

Odum, J. R., T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, H. J. L. Forstner, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1997). Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation. *Environmental Science and Technology*, 31, 1890-1897.

Offenberg, J. H., T. E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, and E. O. Edney (2006). Thermal properties of secondary organic aerosols. *Geophysical Research Letters*, 33, L03816.

Offenberg, J. H., C. W. Lewis, M. Lewandowski, M. Jaoui, T. E. Kleindienst, and E. O. Edney (2007). Contributions of toluene and alpha-pinene to SOA formed in an irradiated toluene/alpha pinene/NO<sub>x</sub>/air mixture: Comparison of results using C-14 content and SOA organic tracer methods. *Environmental Science and Technology*, 41, 3972-3976.

Offenberg, J. H., M. Lewandowski, E. O. Edney, T. E. Kleindienst, and M. Jaoui (2009). Influence of Aerosol Acidity on the Formation of Secondary Organic Aerosol from Biogenic Precursor Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 43, 7742–7747.

Pandis, S. N., S. E. Paulson, J. H. J.H. Seinfeld, and R. Flagan (1991). Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and b-pinene. *Atmospheric Environment*, 25, 997–1008.

Pankow, J. F. (1994). An Absorption Model of the Gas Aerosol Partitioning Involved in the formation of Secondary Organic Aerosol. *Atmospheric Environment*, 28, 189-193.

Pankow, J. F., and W. E. Asher (2007). SIMPOL.1: A simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 11839–11894.

Pankow, J. F., and W. E. Asher (2008). SIMPOL.1: A simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 11839–11894.

Parikh, H. M., A. G. Carlton, W. Vizuete, and R. M. Kamens (2011). Modeling secondary organic aerosol using a dynamic partitioning approach incorporating particle aqueous-phase chemistry. *Atmospheric Environment*, 45, 1126-1137.

Parra, M. A., L. González, D. Elustondo, J. Garrigó, R. Bermejo, and J. M. Santamaría (2006). Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of the Total Environment*, 370, 157–167.

Pathak, R. K., A. A. Presto, T. E. Lane, C. O. Stanier, N. M. Donahue, and S. N. Pandis (2007). Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: parameterization of secondary organic aerosol mass fraction. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3811–3821.

Pinho, P. G., C. A. Pio, and M. E. Jenkin (2005). Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data. *Atmospheric Environment*, 39, 1303–1322.

Presto, A. A., K. E. H. Hartz, and N. M. Donahue (2005a). Secondary Organic Aerosol Production from Terpene Ozonolysis. 1. Effect of UV Radiation. *Environmental Science and Technology*, 39, 7036-7045.

Presto, A. A., K. E. H. Hartz, and N. M. Donahue (2005b). Secondary Organic Aerosol Production from Terpene Ozonolysis. 2. Effect of NO<sub>x</sub> Concentration. *Environmental Science and Technology*, 39, 7046-7054.

Pun, B., C. Seigneur, and K. Lohman (2005). Development of a Model for Secondary Organic Aerosol Formation with Hydrophilic/Hydrophobic Partitioning based on Experimental and Theoretical Molecular Data. *Atmospheric & Environmental Research, Inc.*

Pun, B. K., C. Seigneur, and K. Lohman (2006). Modeling Secondary Organic Aerosol Formation via Multiphase Partitioning with Molecular Data. *Environmental Science and Technology*, 40, 4722-4731.

Pun, B. K., and C. Seigneur (2007). Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2199–2216.

Pye, H. O. T., A. W. H. Chan, M. P. Barkley, and J. H. Seinfeld (2010). Global modeling of organic aerosol: the importance of reactive nitrogen (NO<sub>x</sub> and NO<sub>3</sub>). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11261–11276.

Santiago, M., A. F. Stein, F. Ngan, and M. G. Vivanco (2011). Evaluation of SOA Formation Using a Box Model Version of CMAQ and Chamber Experimental Data. ICCSA 2011, Part III, LNCS 6784, 374 - 386.

Santiago, M., M. G. Vivanco, and A. F. Stein (2012). Evaluation of CMAQ parameterizations for SOA formation from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene and limonene against smog chamber data. *Atmospheric Environment*, 56, 236-245.

Schell, B., I. J. Ackermann, H. Hass, F. S. Binkowski, and A. Ebel (2001). Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research*, 106(D22), 28275-28293.

Seinfeld, J. H., G. B. Erdakos, W. E. Asher, and J. F. Pankow (2001). Modeling the Formation of Secondary Organic Aerosol (SOA). 2. The Predicted Effects of Relative Humidity on Aerosol Formation in the  $\alpha$ -Pinene-,  $\beta$ -Pinene-, Sabinene-, Carene-, and Cyclohexene-Ozone Systems. *Environmental Science and Technology*, 35, 1806-1817.

Shilling, J. E., Q. Chen, S. M. King, T. Rosenoern, J. H. Kroll, D. R. Worsnop, K. A. McKinney, and S. T. Martin (2008). Particle mass yield in secondary organic aerosol

formed by the dark ozonolysis of alpha-pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2073-2088.

Spittler, M., I. Barnes, I. Bejan, K. J. Brockmann, T. Benter, and K. Wirtz (2006). Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and alpha-pinene: Product and SOA formation. *Atmospheric Environment*, 40, S116-S127.

Stockwell, W. R., P. Middleton, and J. S. Chang (1990). The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling. *Journal of Geophysical Research*, 95, 16343-16367.

Surratt, J. D., S. M. Murphy, J. H. Kroll, N. L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmigielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Claeys, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2006). Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 9665-9690.

Surratt, J. D., M. Lewandowski, J. H. Offenberg, M. Jaoui, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, and J. H. Seinfeld (2007). Effect of Acidity on Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene. *Environmental Science and Technology*, 41, 5363-5369.

Takekawa, H., H. Minoura, and S. Yamazaki (2003). Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 37, 3413-3424.

Tolocka, M. P., M. Jang, J. M. Ginter, F. J. Cox, R. M. Kamens, and M. V. Johnston (2004). Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 38, 1428-1434.

Tsigaridis, K., and M. Kanakidou (2007). Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41, 4682-4692.

Turpin, B. J., and H.-J. Lim (2001). Species Contributions to PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610.

Vivanco, M. G., and M. Santiago (2010), Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a mixture of organic gases in a chamber, in *Air Quality*, edited by Sciyo, pp. 265-282.

Vivanco, M. G., and M. Santiago (2011), Secondary organic aerosol formation from the oxidation of different mixtures of organic gases, in *Advances in Chemistry Research* edited by NOVA, pp. 307-320.

Vivanco, M. G., M. Santiago, E. Borrás, M. Sánchez, M. Á. Clavero, M. Ródenas, F. Alacreu, and A. F. Stein (2011a). Experimental data on SOA formation from mixtures of anthropogenic and biogenic organic compounds. Article Submitted to *Atmósfera* on December 21st 2011.

Vivanco, M. G., M. Santiago, A. Martínez-Tarifa, E. Borrás, M. Ródenas, C. García-Diego, and M. Sánchez (2011b). SOA formation in a photoreactor from a mixture of organic gases and HONO for different experimental conditions. *Atmospheric Environment*, 45, 708-715.

Winterhalter, R., R. V. Dingenen, B. R. Larsen, N. R. Jensen, and J. Hjorth (2003). LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of  $\alpha$ -pinene by ozone and OH-radicals. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3, 1–39.

Yarwood, G., S. Rao, M. Yocke, and G. Z. Whitten (2005). Updates to the Carbon Bond Chemical Mechanism: CB05. Report to the U.S. EPA. Research Triangle Park, NC

Yu, S., P. V. Bhave, R. L. Dennis, and R. Mathur (2007). Seasonal and Regional Variations of Primary and Secondary Organic Aerosols over the Continental United States: Semi-Empirical Estimates and Model Evaluation. *Environmental Science and Technology*, 41, 4690-4697.

Zádor, J., V. Wagner, K. Wirtz, and M. J. Pilling (2005). Quantitative assessment of uncertainties for a model of tropospheric ethene oxidation using the European Photoreactor (EUPHORE). *Atmospheric Environment*, 39, 2805–2817.

Zhang, J., K. E. H. Hartz, S. N. Pandis, and N. McDonahue (2006). Secondary organic aerosol formation from limonene ozonolysis: homogeneous and heterogeneous influences as a function of NO<sub>x</sub>. *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 11053-11063.

Zhang, N., X. Zhou, S. Bertman, D. Tang, M. Alaghmand, P. B. Shepson, and M. A. Carroll (2012). Measurements of ambient HONO concentrations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 7273–7304.

Zhang, S.-H., M. Shaw, J. H. Seinfeld, and R. C. Flagan (1992). Photochemical Aerosol Formation from alpha-Pinene and beta-Pinene. *Journal of Geophysical Research*, 97(D18), 20717-20729.

Zhang, Y., J.-P. Huang, D. K. Henze, and J. H. Seinfeld (2007). Role of isoprene in secondary organic aerosol formation on a regional scale. *Journal of Geophysical Research*, 112, D20207.

## 10. ANEXOS

---



# ANEXO A

## MEDIDAS EXPERIMENTALES DE LOS COMPUESTOS EN FASE GAS Y AEROSOL DE LOS EXPERIMENTOS EN LA CÁMARA EUPHORE



## NOMENCLATURA DE LAS ESPECIES

### REACTIVOS INTRODUCIDOS EN LOS EXPERIMENTOS

ISO: isopreno

APIN:  $\alpha$ -pineno

LIMO: limoneno

HONO: ácido nitroso

NO: monóxido de nitrógeno

NO<sub>2</sub>: dióxido de nitrógeno

SO<sub>2</sub>: dióxido de azufre

### PRODUCTOS GASEOSOS DE OXIDACIÓN

O<sub>3</sub>: ozono

PAN: peroxiacetilnitrato

PINON: pinonaldehído

MVK: metilvinilacetona

METACROL: metacroleína

GLYOXAL: glioxal

MGLYOX: metil-glioxal

FORMAL: formaldehido

FORMIC: ácido fórmico

ACETIC: ácido acético

ACETONE: acetona

HNO<sub>3</sub>: ácido nítrico

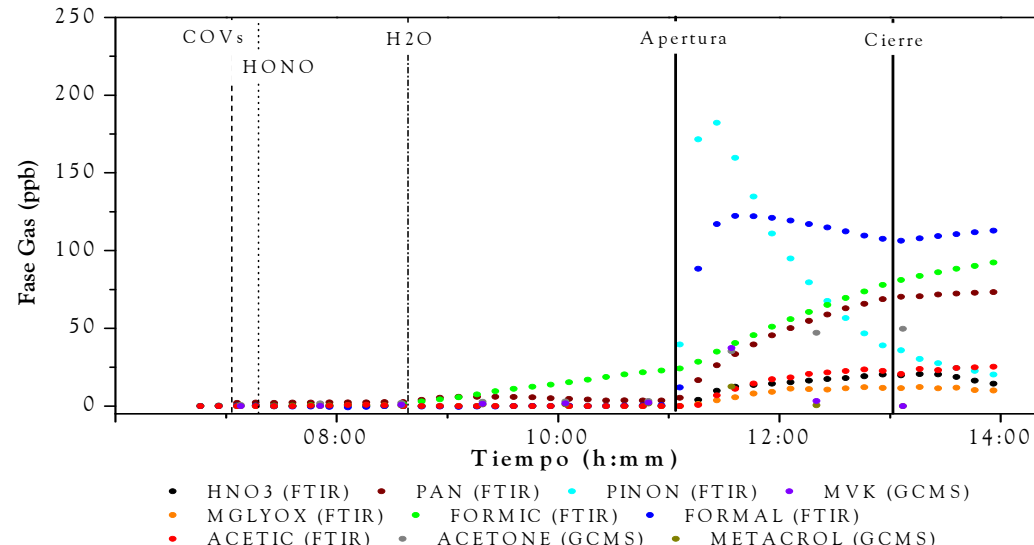
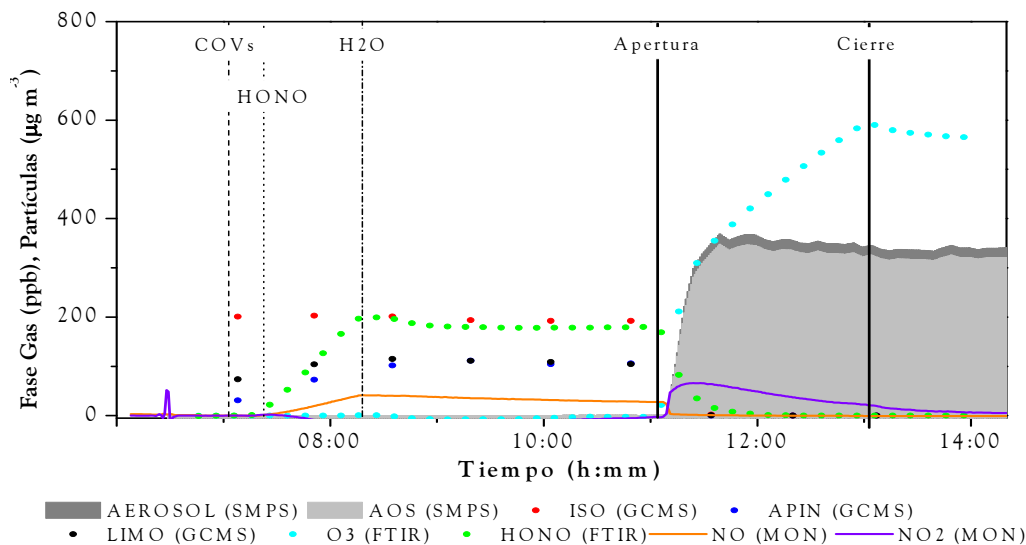
PENTANAL: pentanal

### PARTÍCULAS

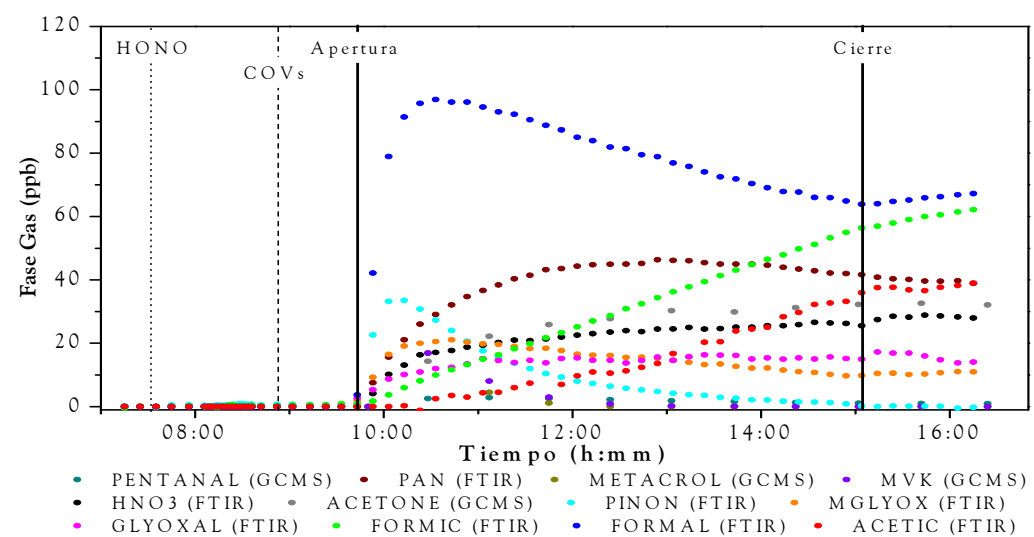
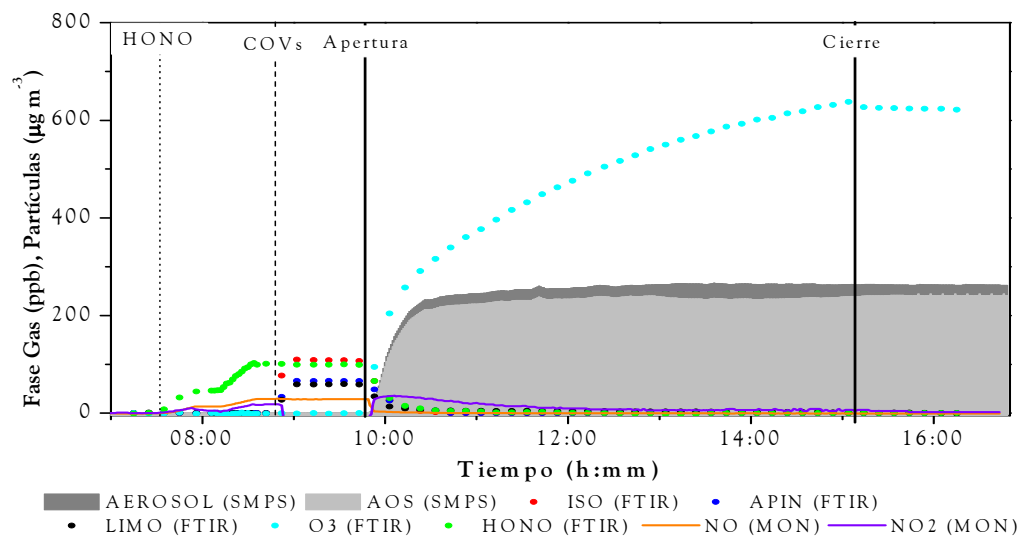
AEROSOL: aerosol total secundario

AOS: aerosol orgánico secundario

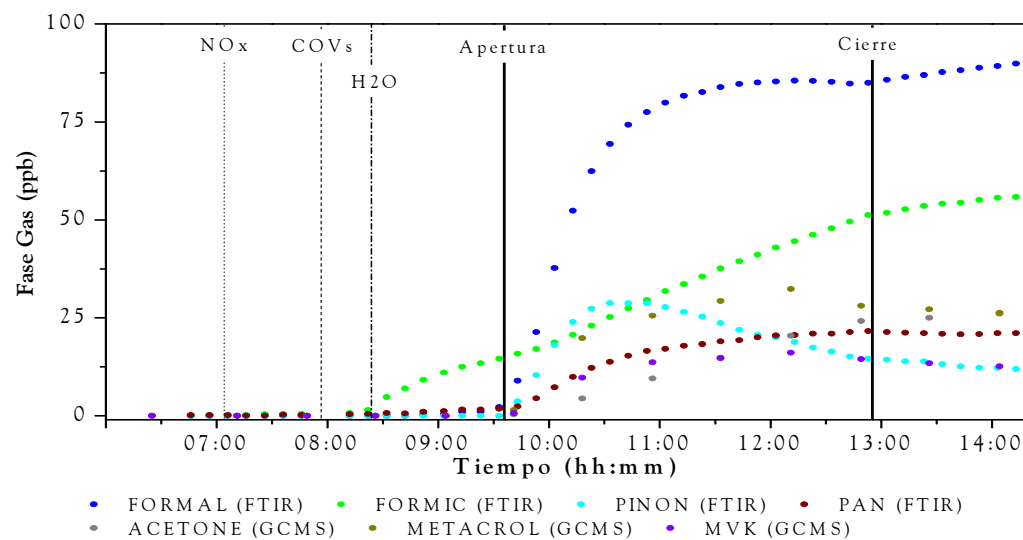
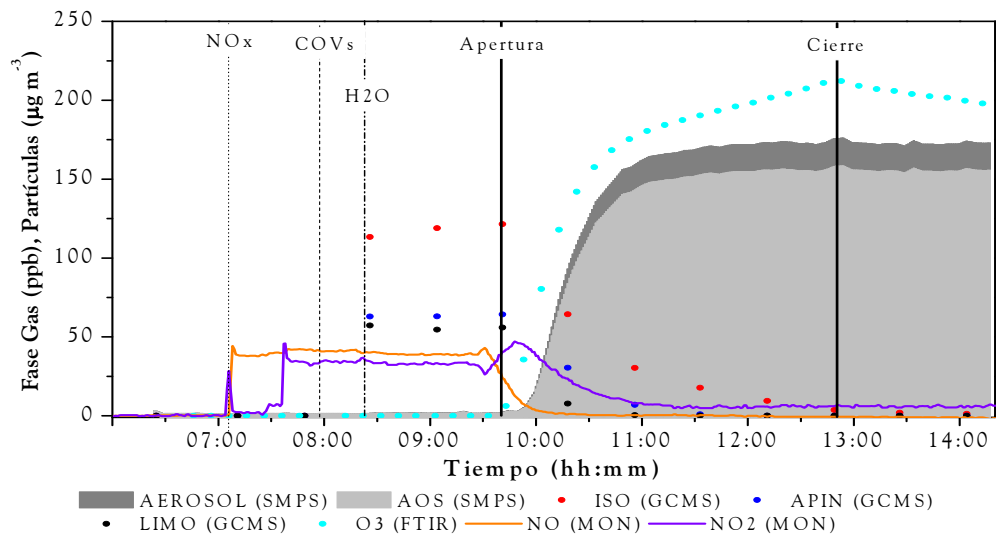
250608



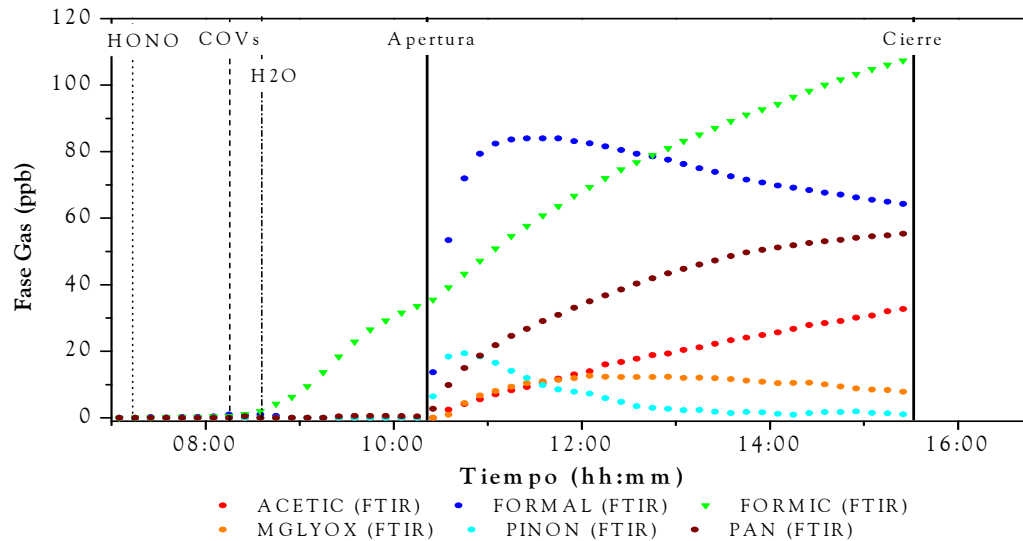
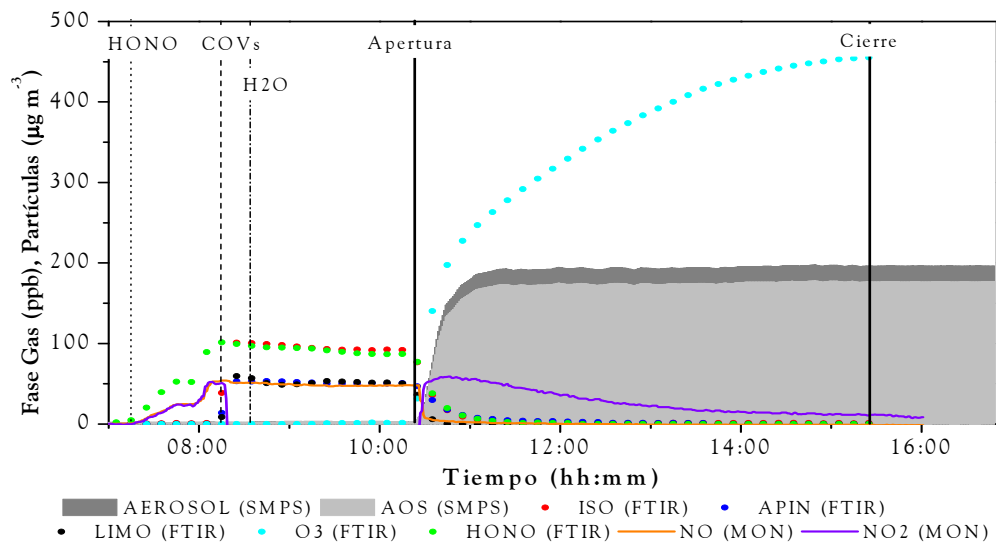
240609



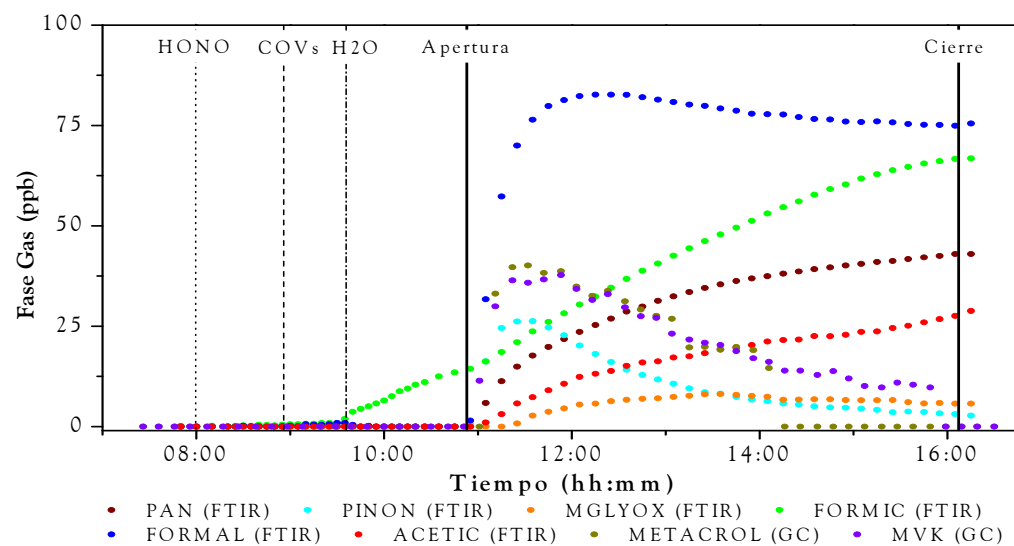
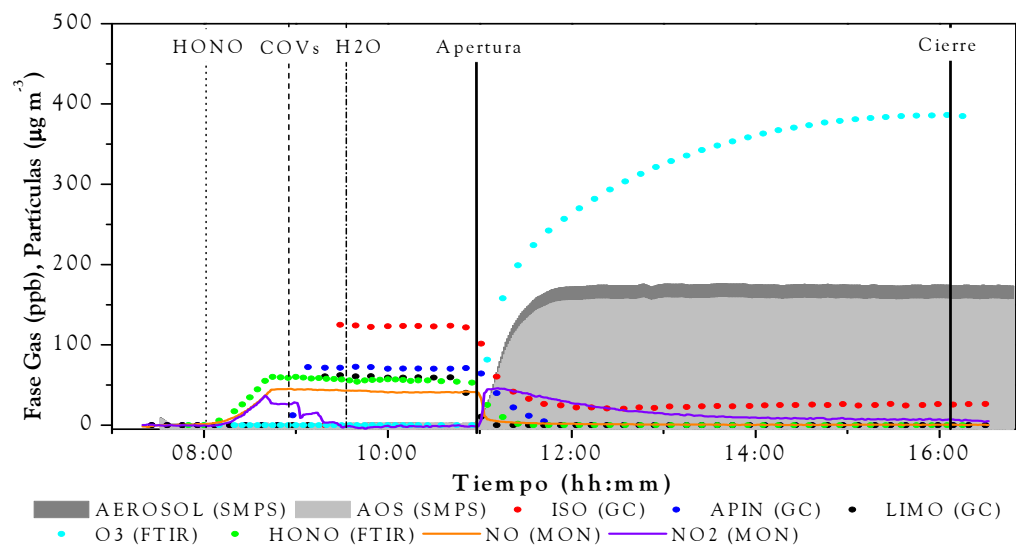
051009



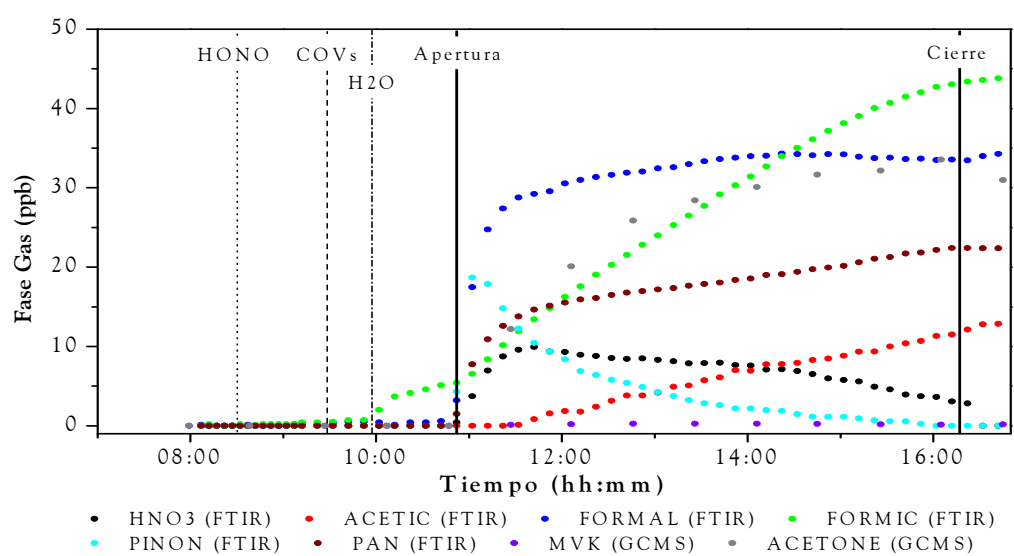
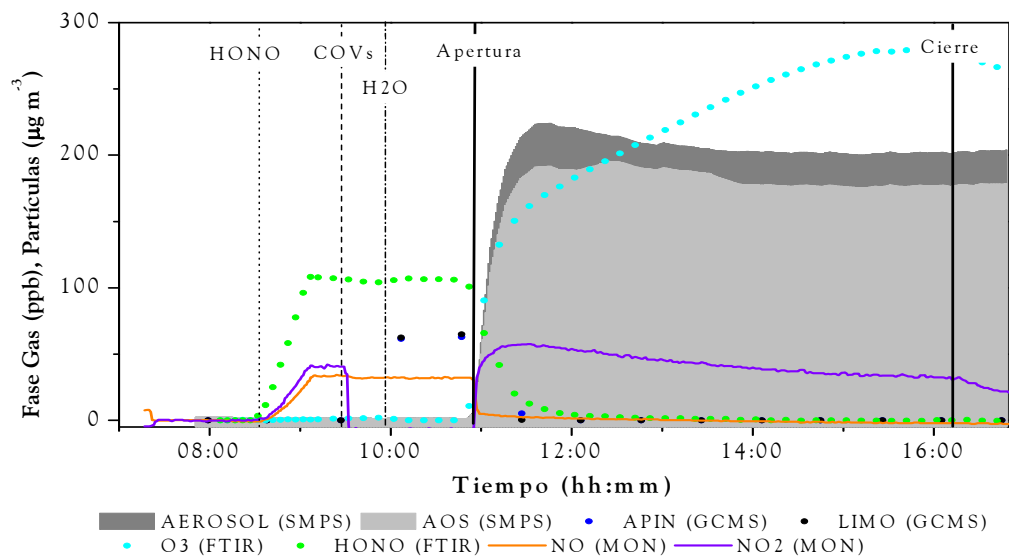
141009



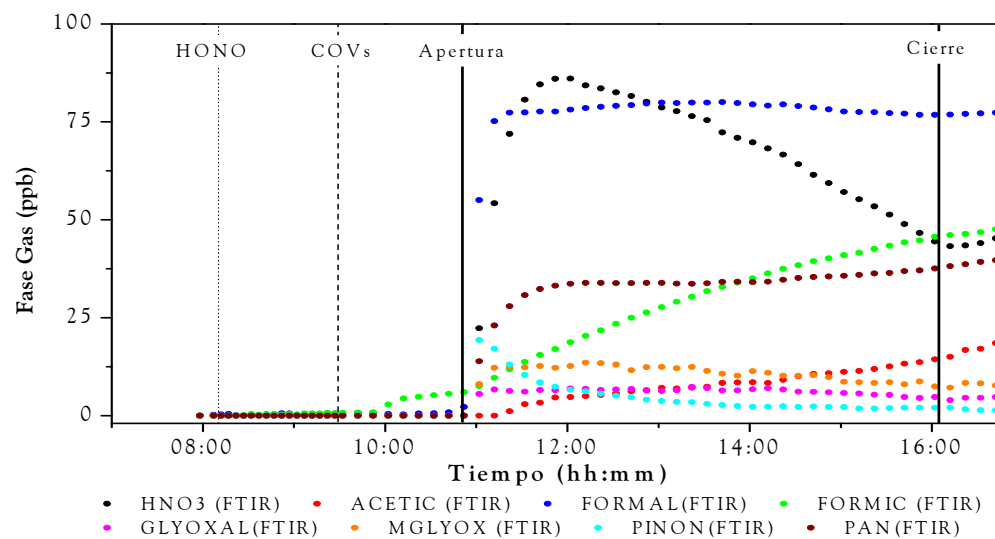
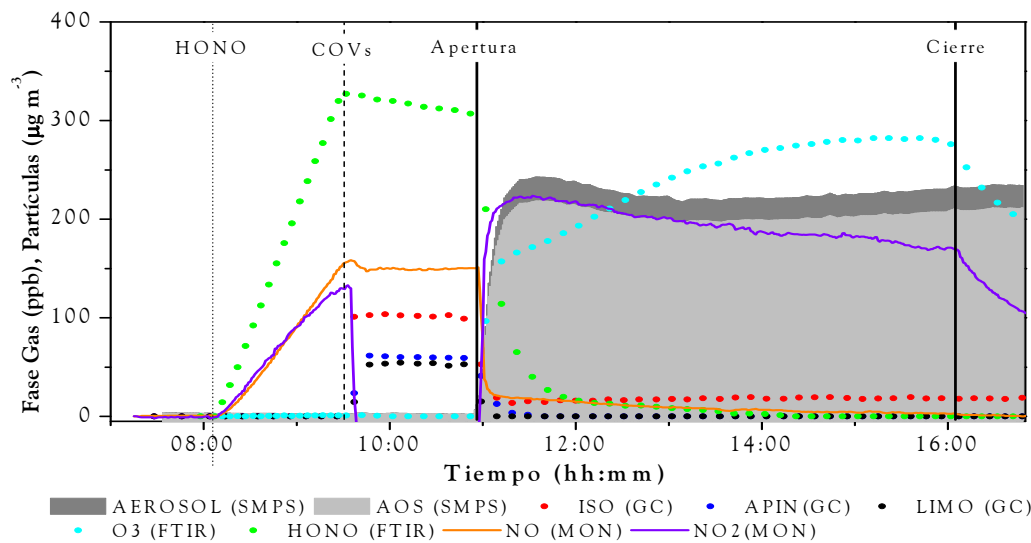
261009



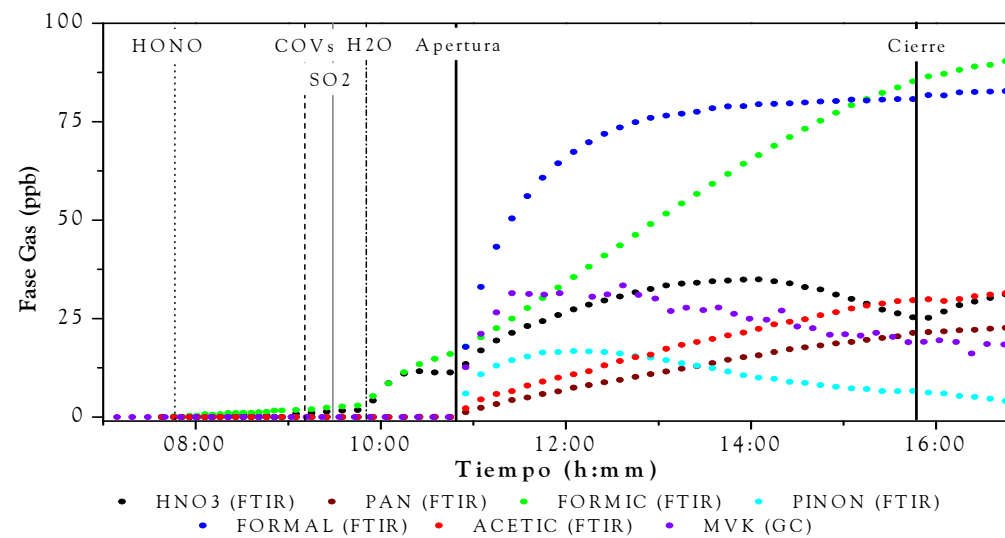
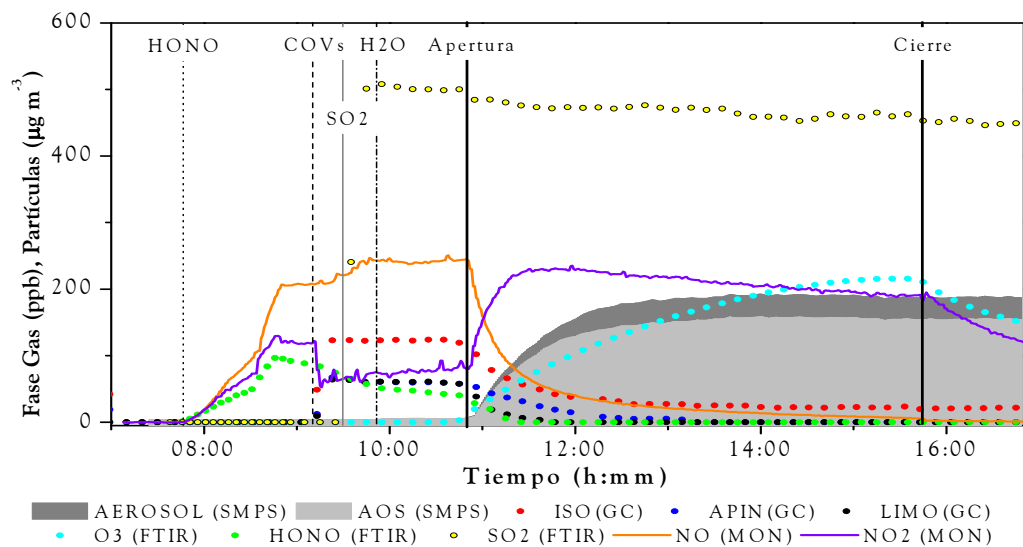
271009



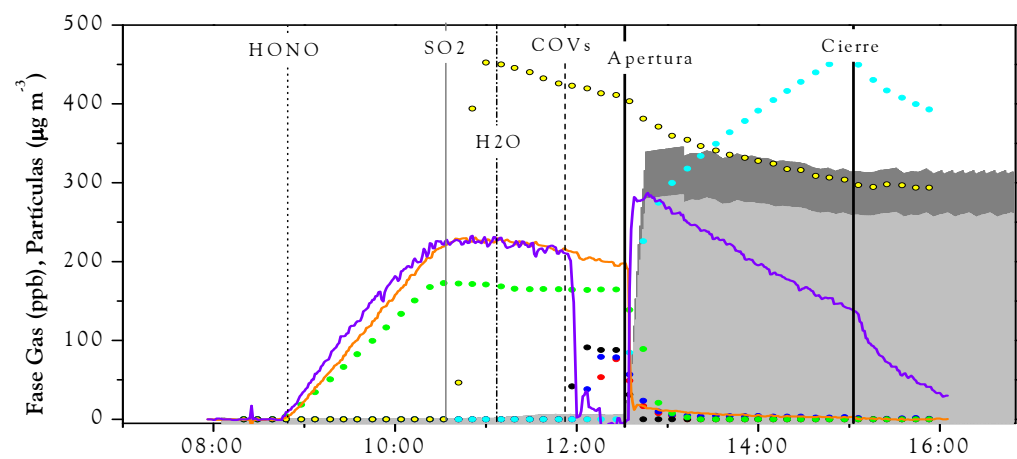
291009



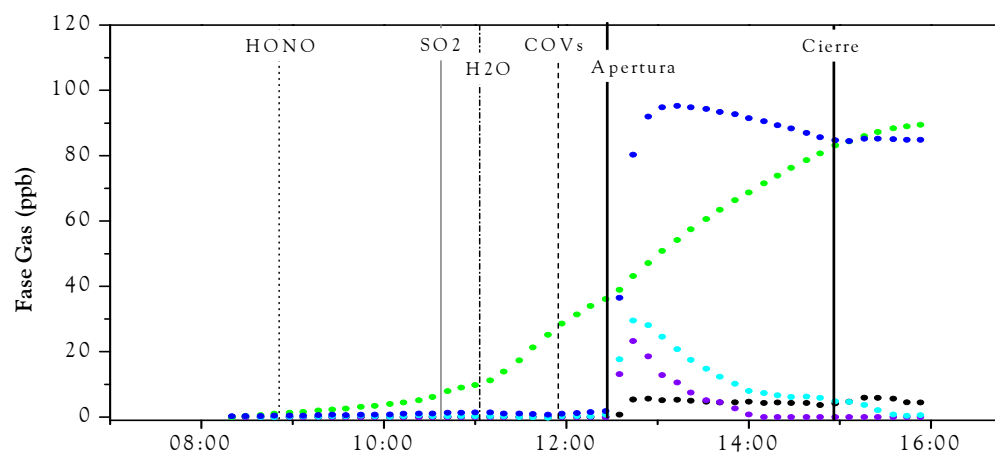
111109



### 070610

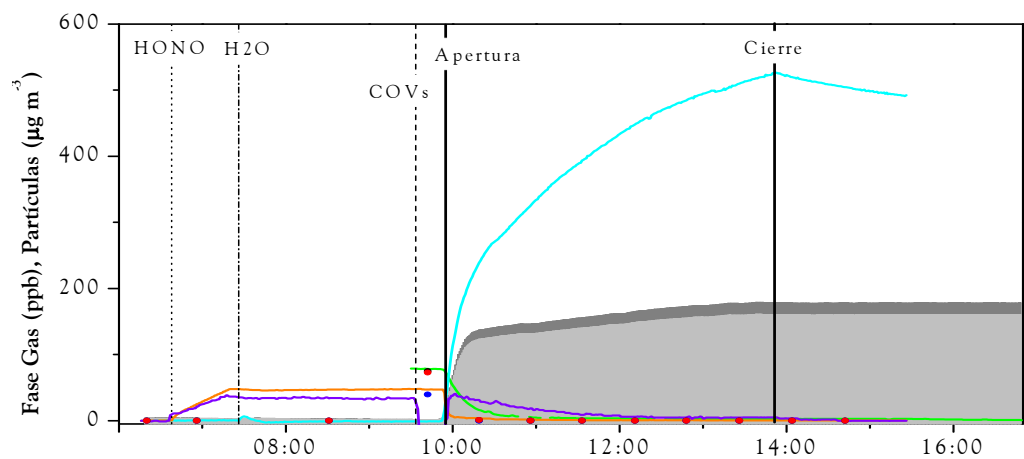


AEROSOL (SMPS)
  AOS (SMPS)
  ISO (FTIR)
  APIN (FTIR)
  LIMO (FTIR)
  O3 (FTIR)
  HONO (FTIR)
  SO2 (FTIR)
  NO (MON)
  NO2 (MON)

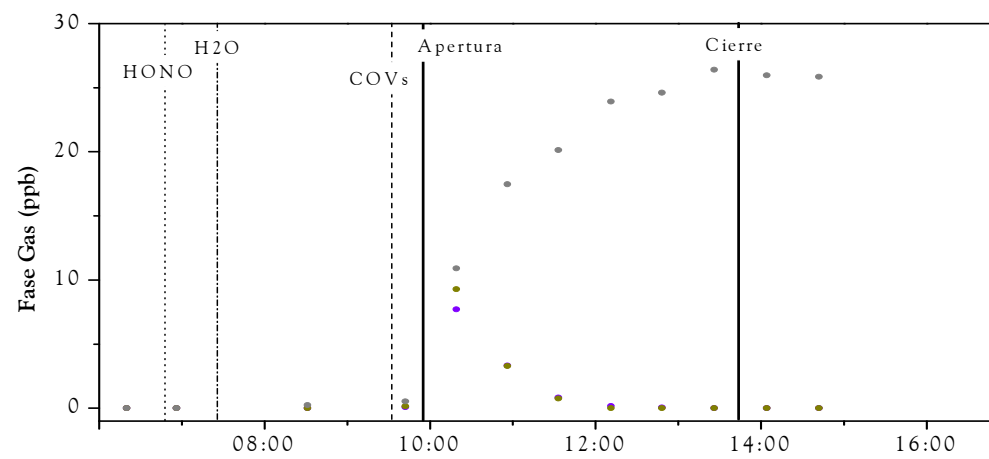


HNO3 (FTIR)
  MVK (FTIR)
  PINON (FTIR)
  FORMIC (FTIR)
  FORMAL (FTIR)

### 170611



AEROSOL (SMPS)
  AOS (SMPS)
  ISO (GCMS)
  APIN (GCMS)
  LIMO (GCMS)
  O3 (MON)
  HONO (MON)
  NO2 (MON)
  NO (MON)

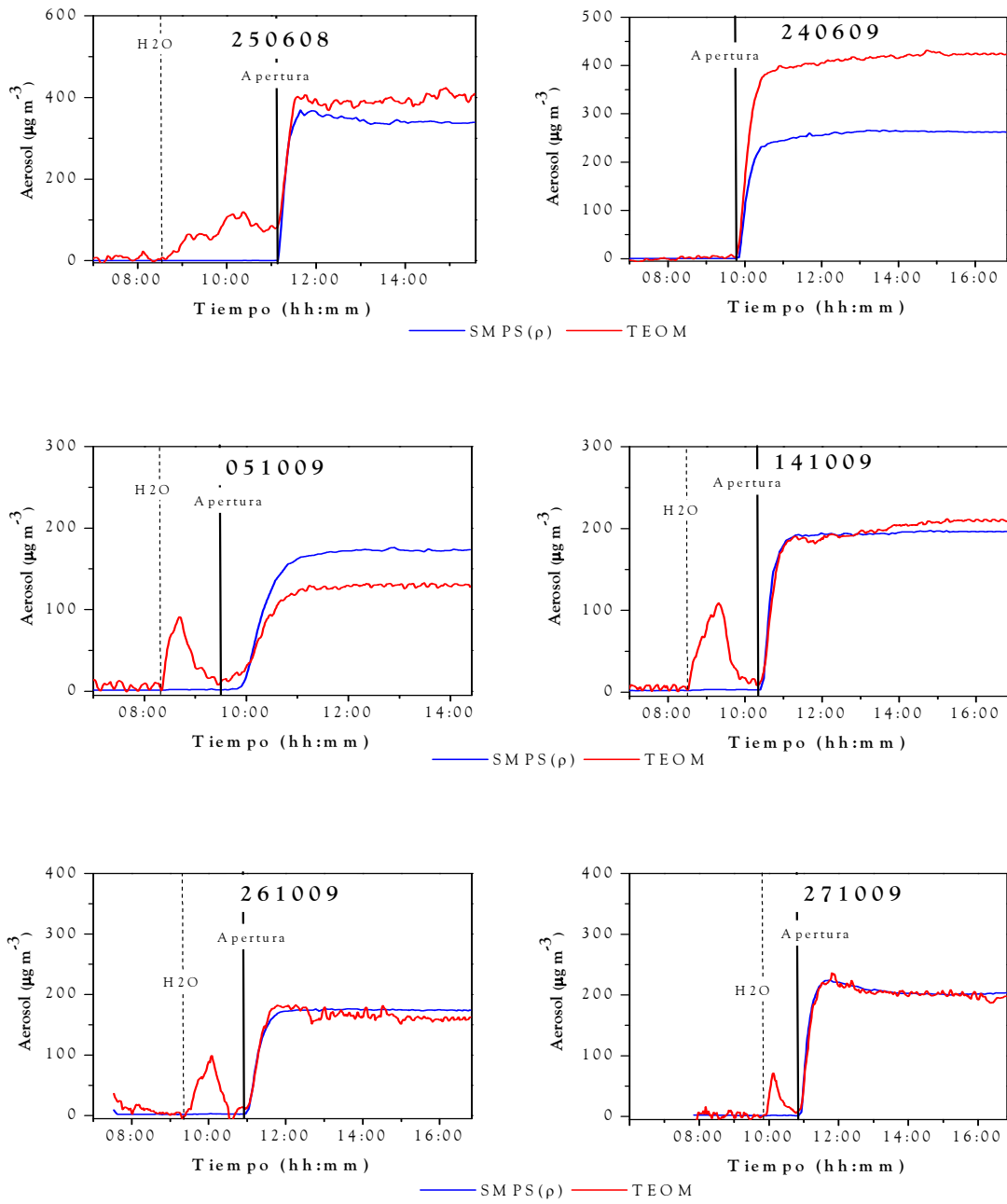


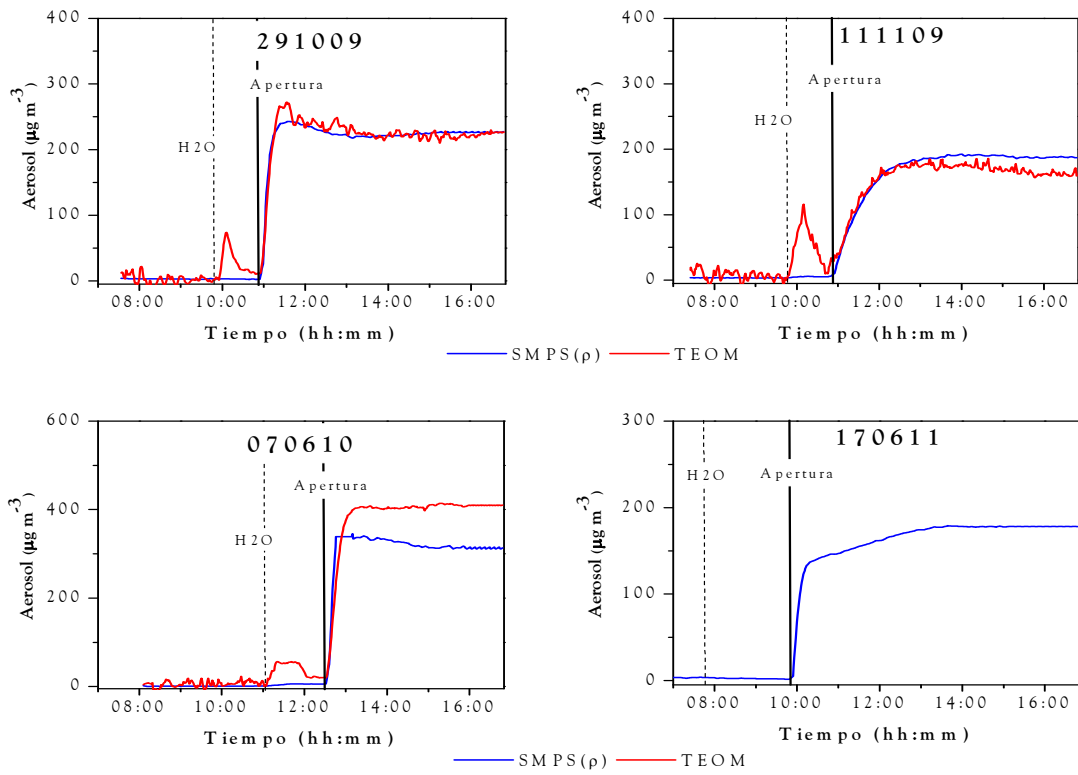
MVK (GCMS)
  METACROL (GCMS)
  ACETONE (GCMS)

# ANEXO B

## AEROSOL SECUNDARIO TOTAL CORREGIDO POR PÉRDIDAS EN PARED (TEOM vs SMPS)





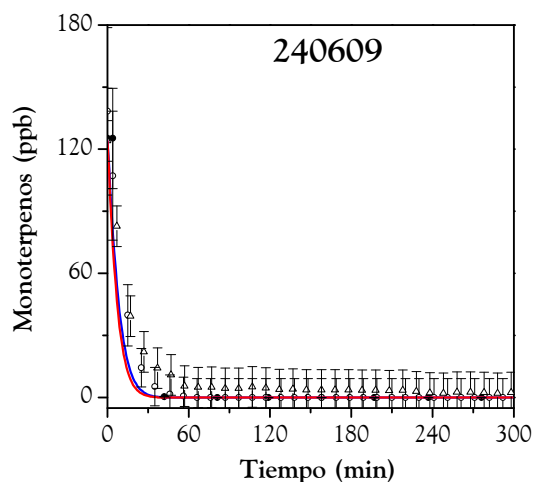
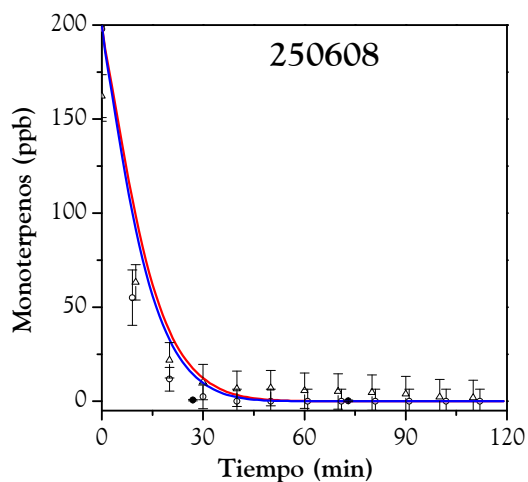


## ANEXO C

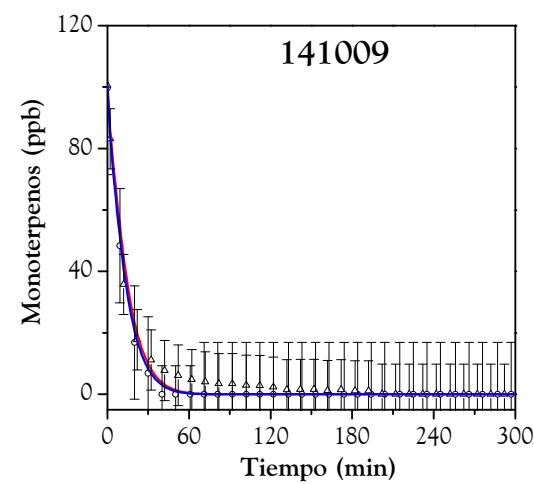
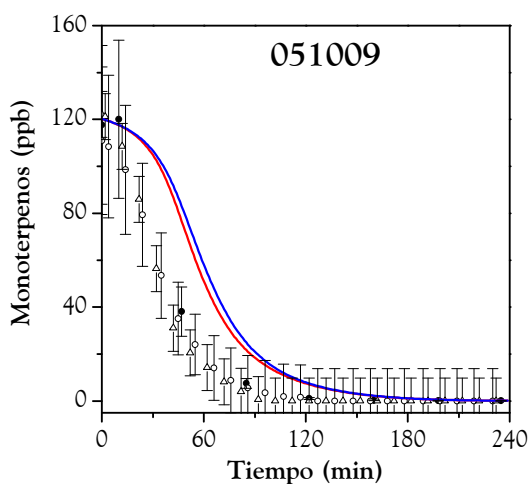
SIMULACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LOS  
COMPUESTOS GASEOSOS PRODUCIDOS EN LOS  
EXPERIMENTOS DE LA CÁMARA EUPHORE  
CON LOS MECANISMOS CB05 Y SAPRC99



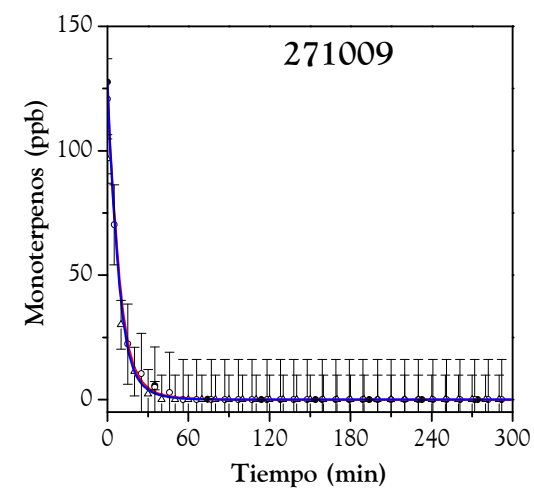
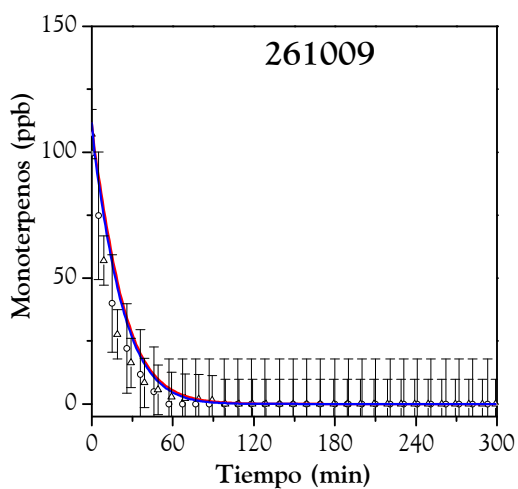
MONOTERPENOS ( $\alpha$ -pineno + limoneno)



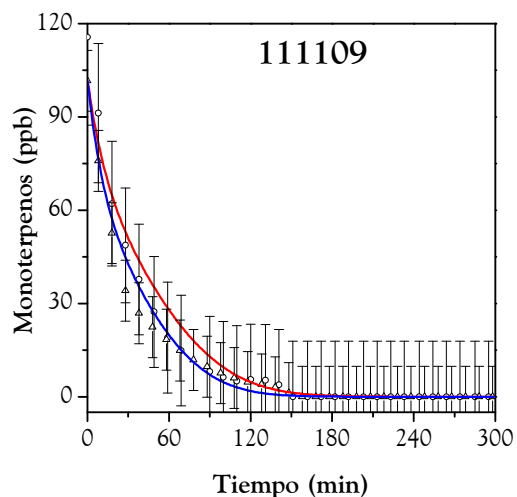
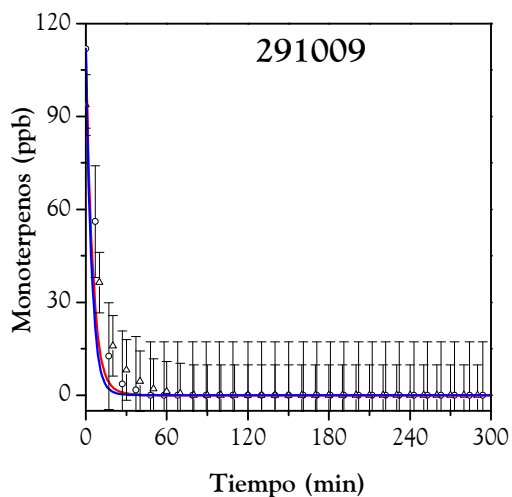
● GCMS ○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99



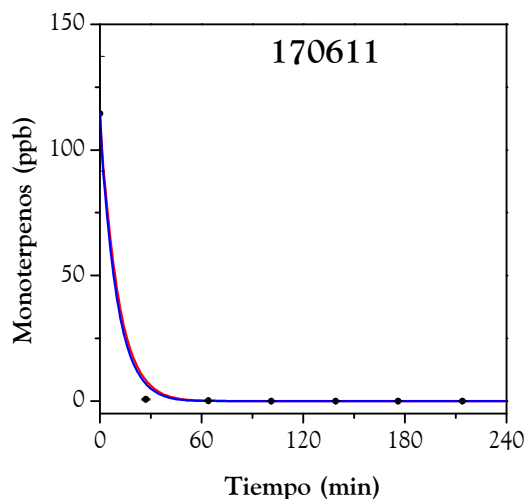
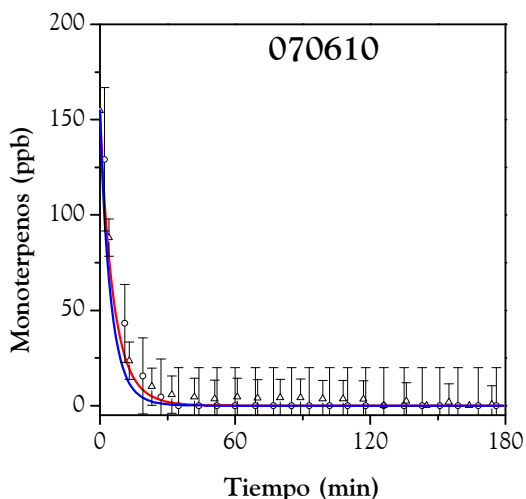
● GCMS ○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99



● GCMS ○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99

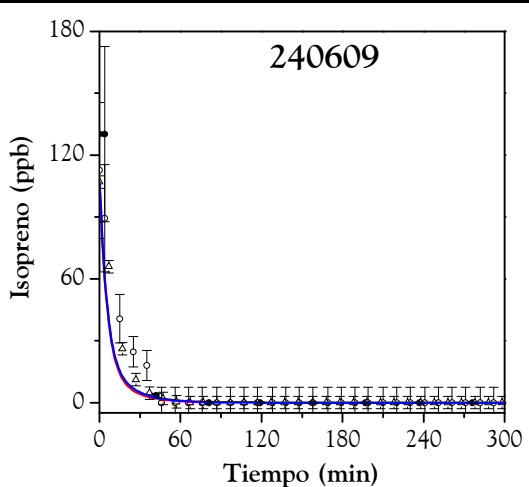
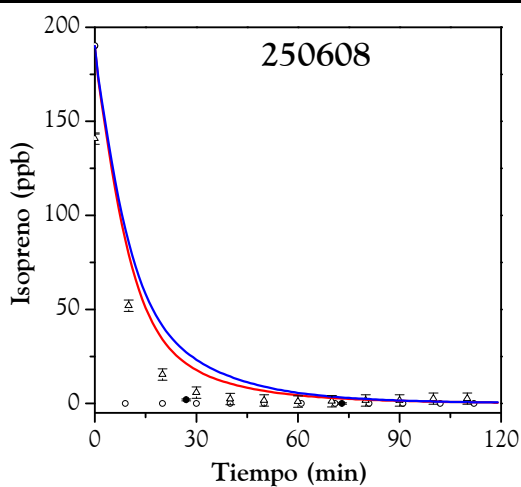


○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99

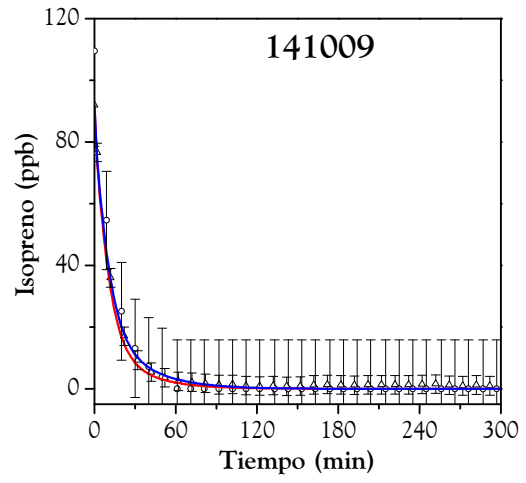
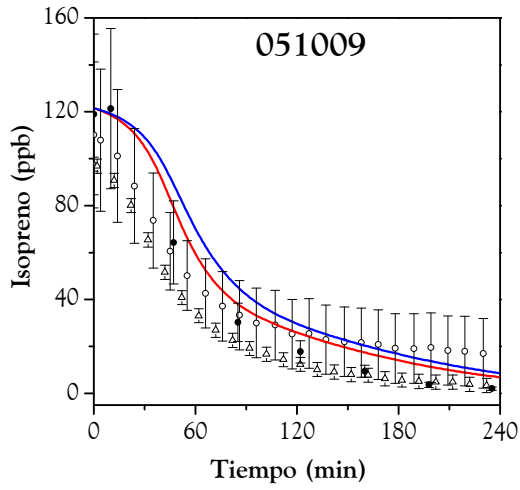


● GCMS ○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99

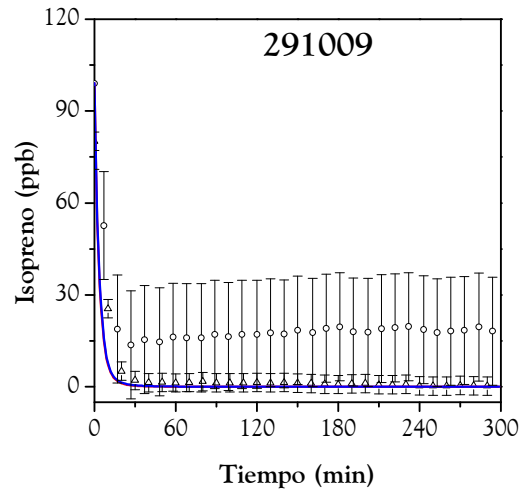
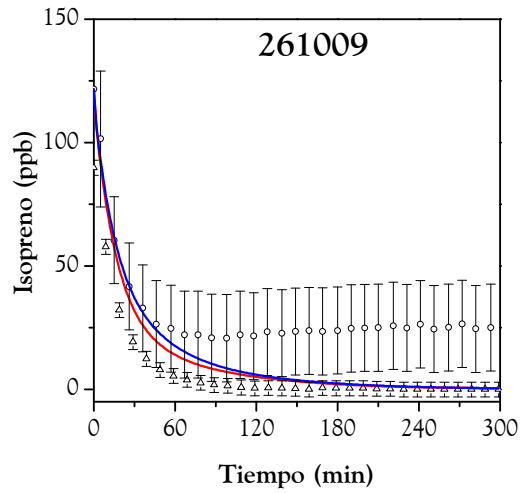
ISOPRENO



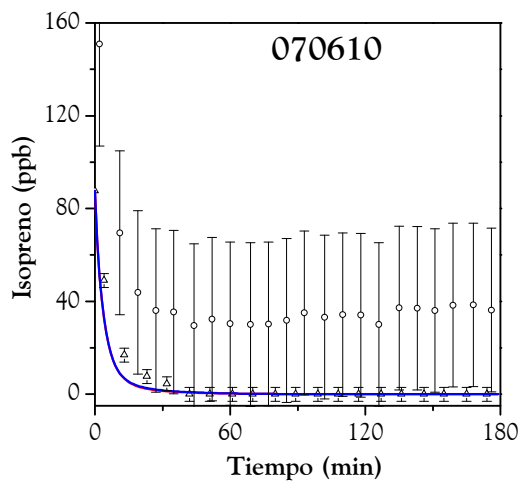
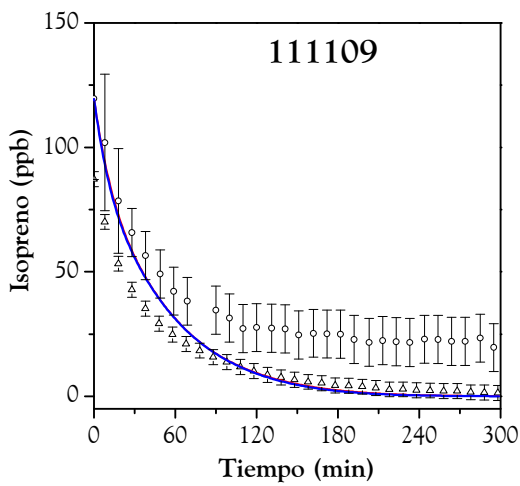
● GCMS ○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99



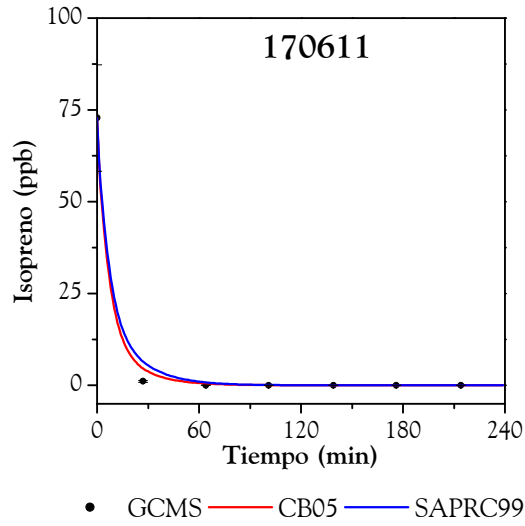
● GCMS ○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99



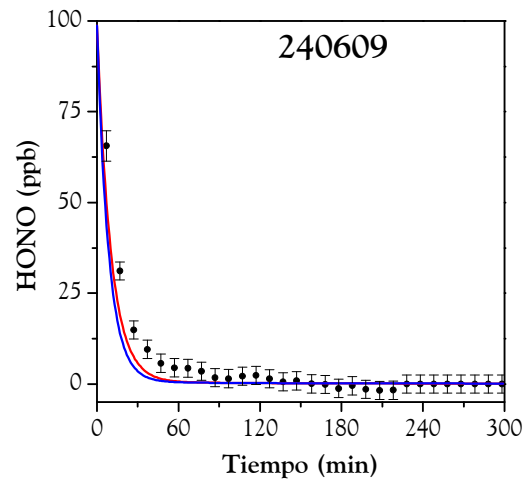
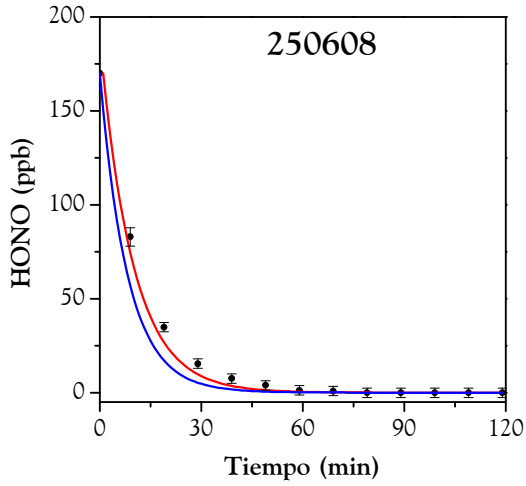
○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99



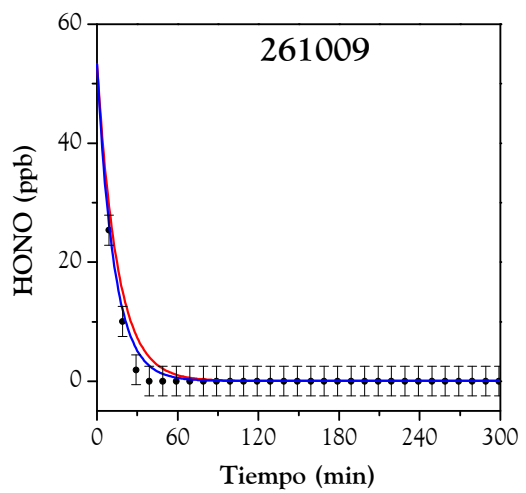
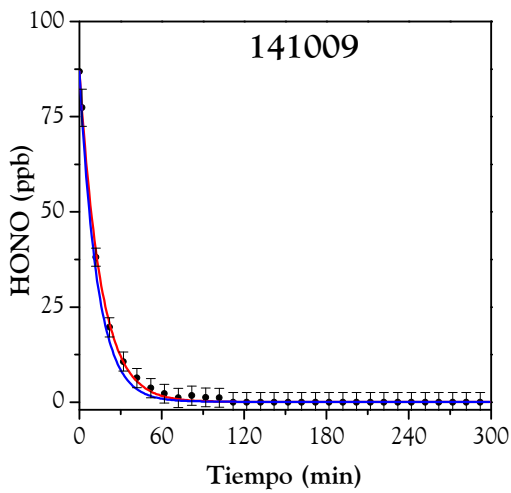
○ GC △ FTIR — CB05 — SAPRC99



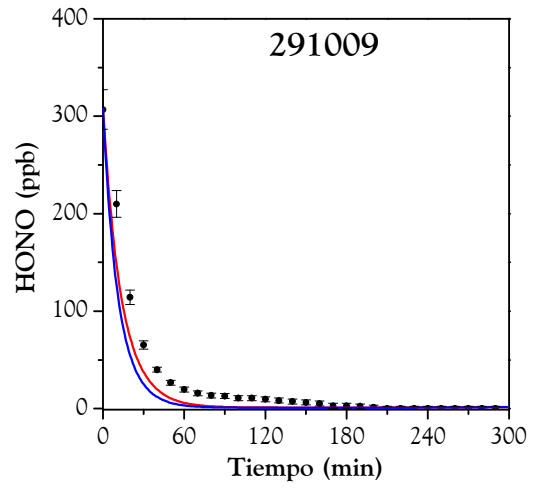
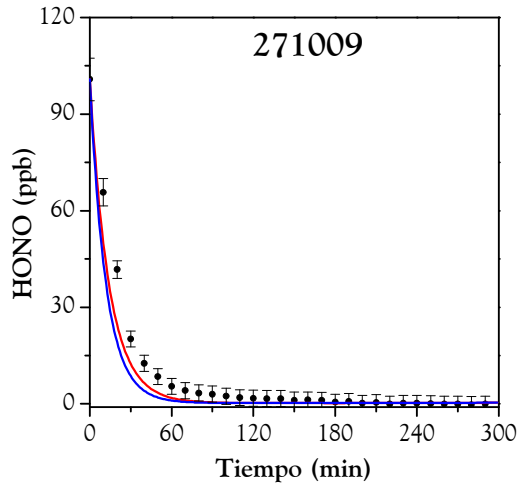
ÁCIDO NITROSO (HONO)



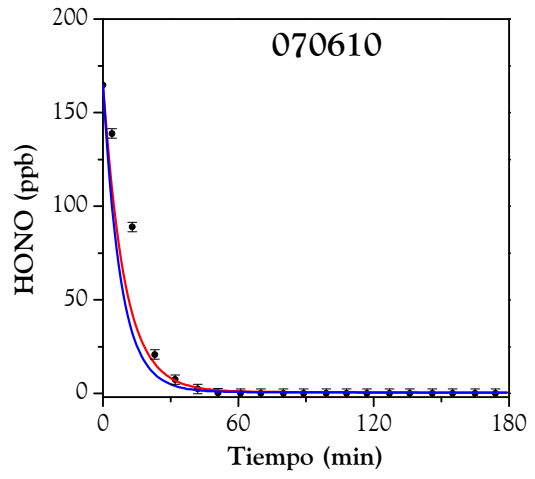
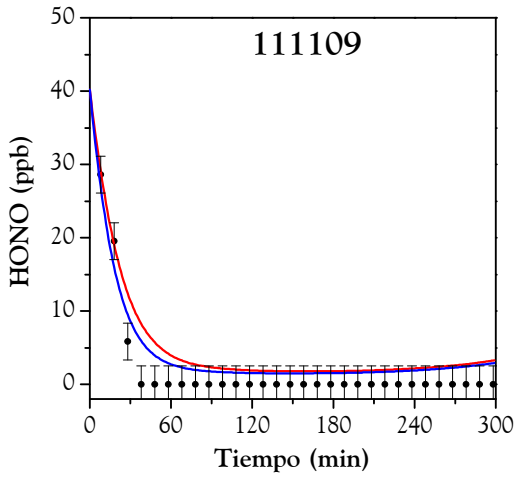
• FTIR — CB05 — SAPRC99



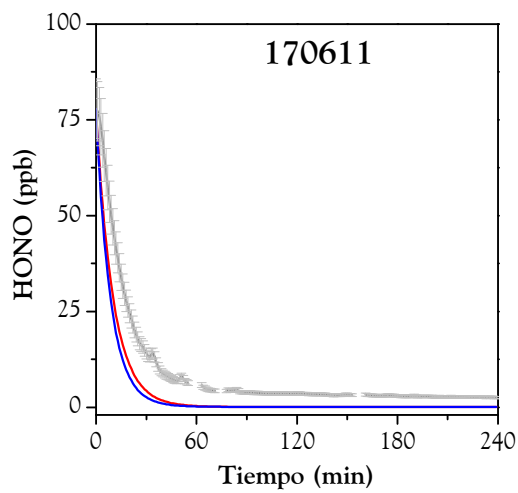
• FTIR — CB05 — SAPRC99



• FTIR — CB05 — SAPRC99

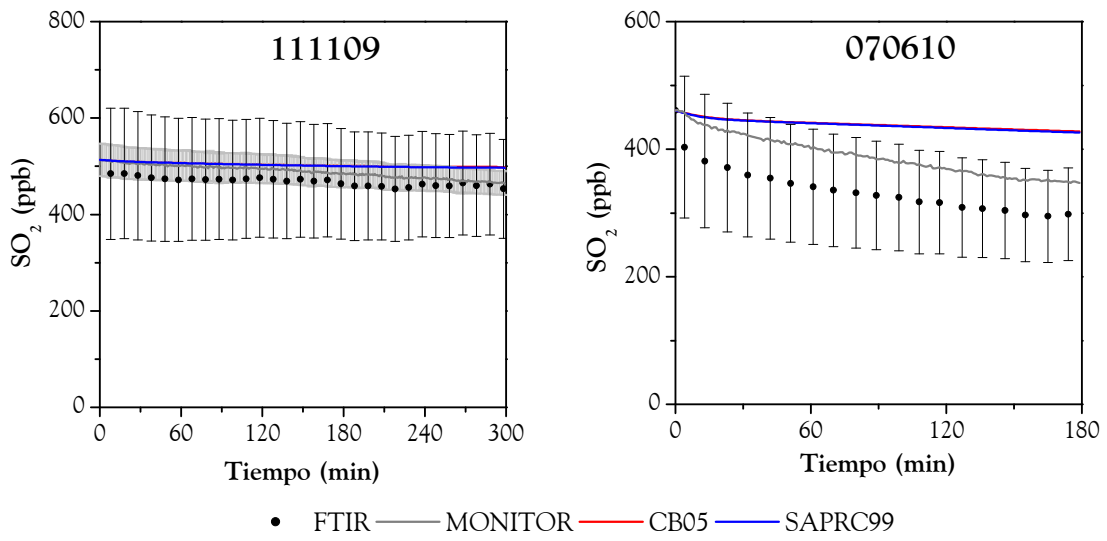


• FTIR — CB05 — SAPRC99

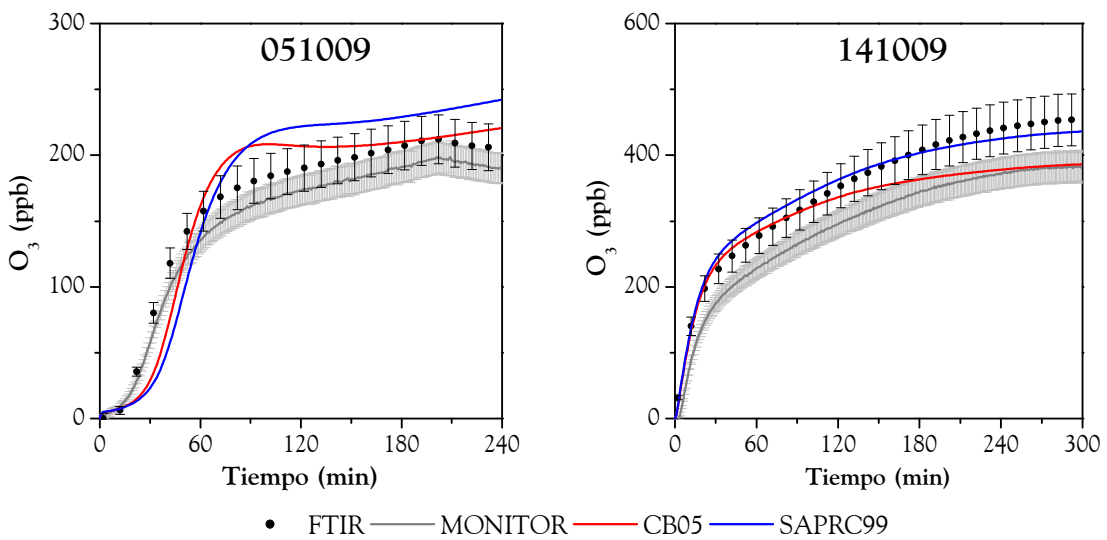
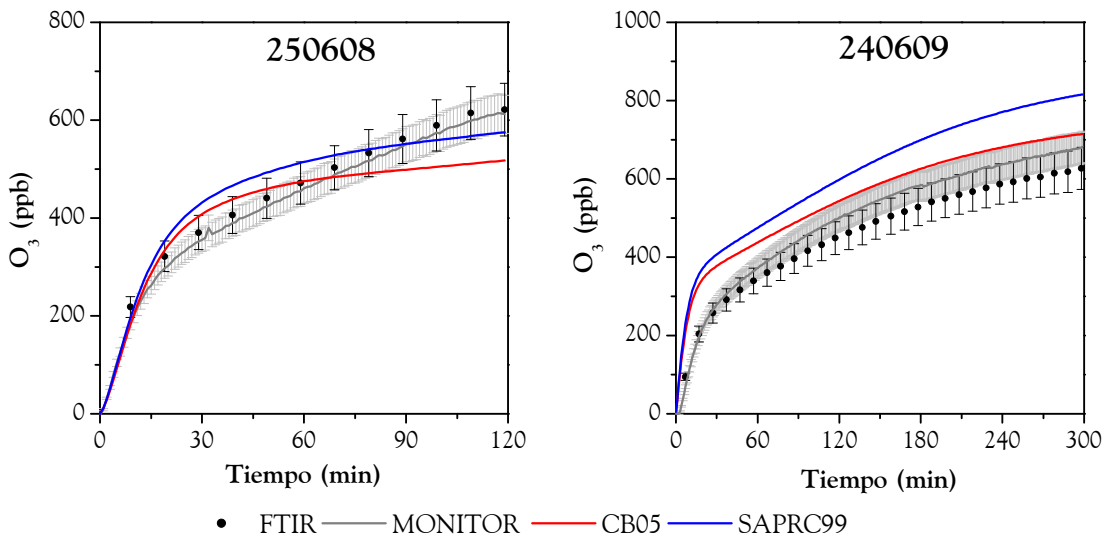


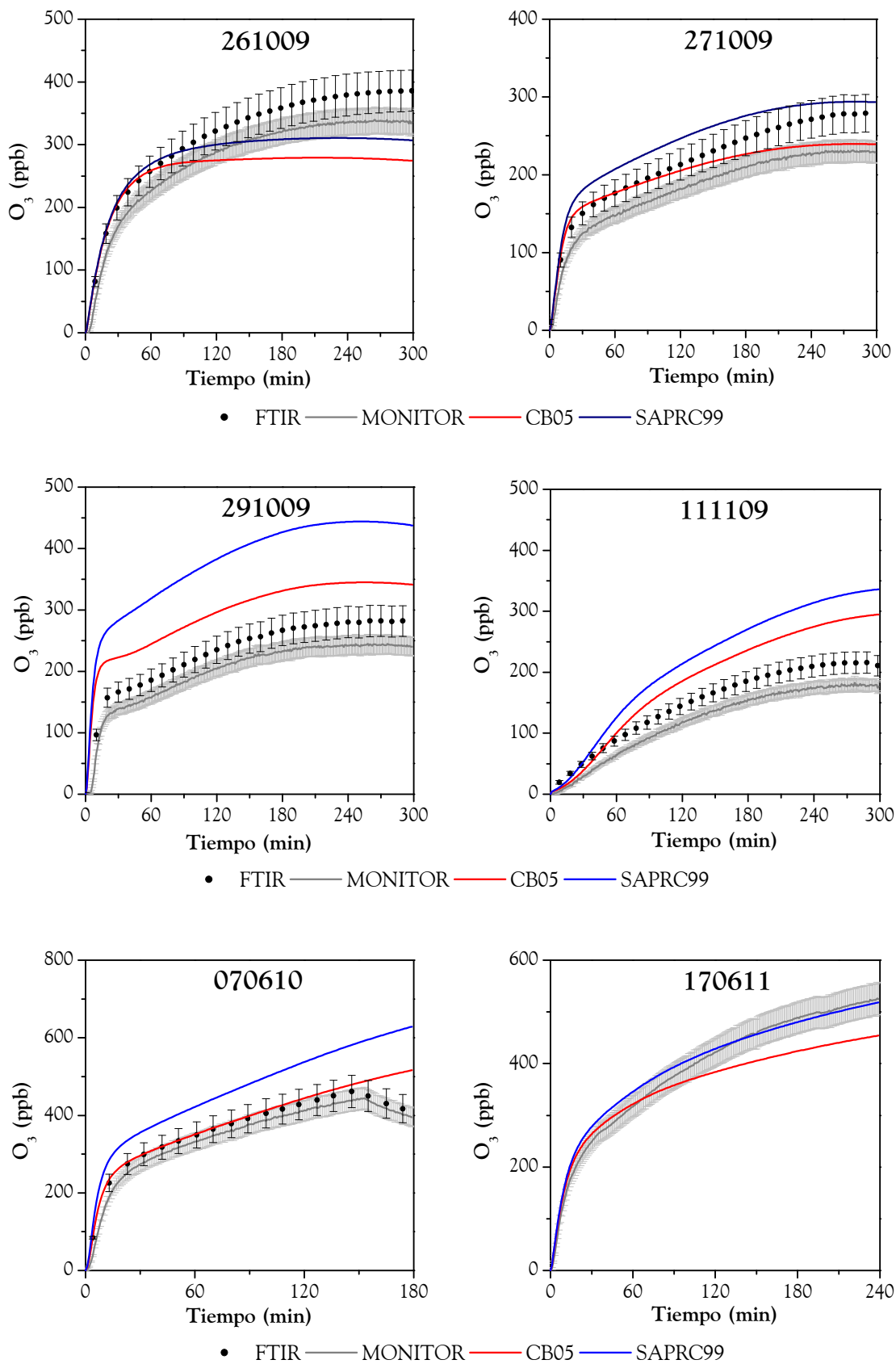
— MONITOR — CB05 — SAPRC99

DIÓXIDO DE AZUFRE (SO<sub>2</sub>)

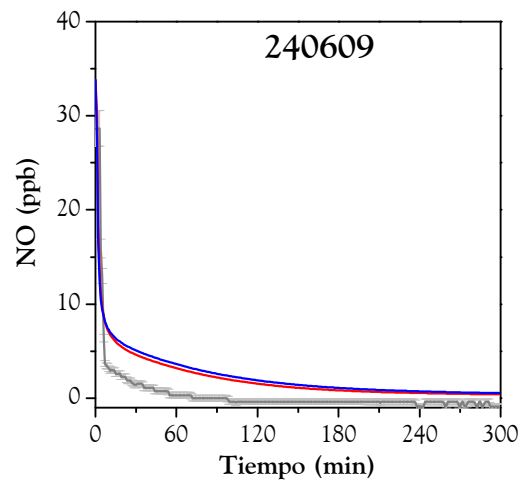
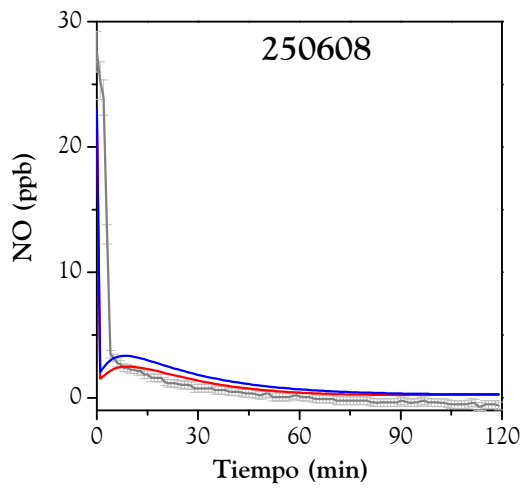


OZONO (O<sub>3</sub>)

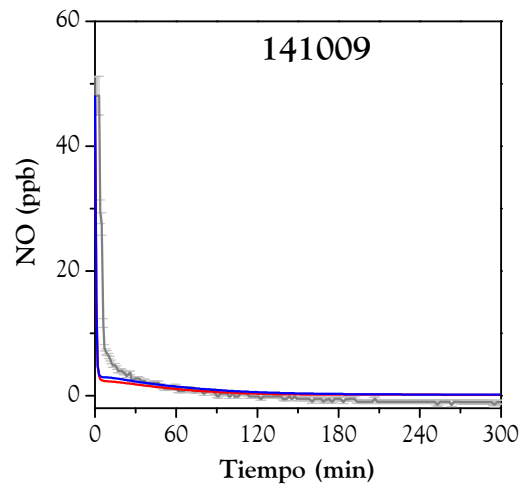
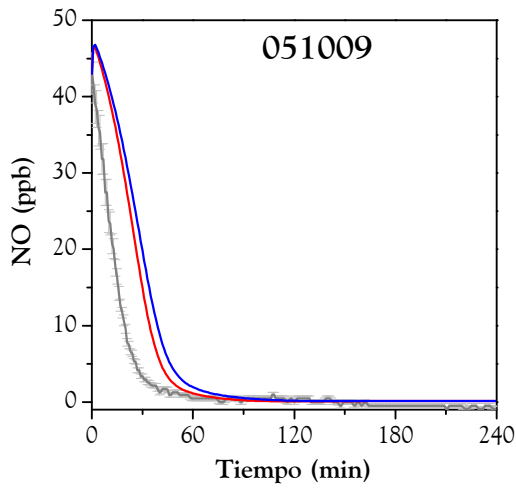




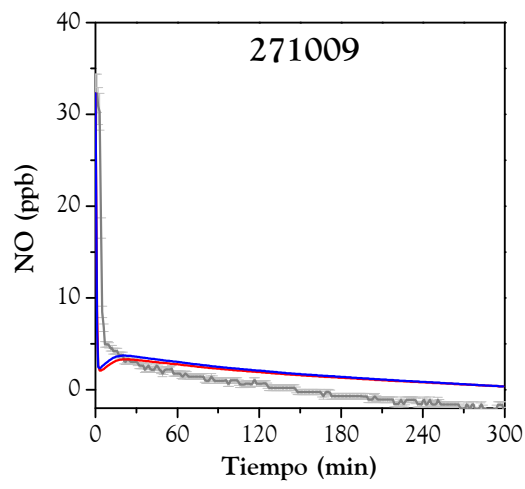
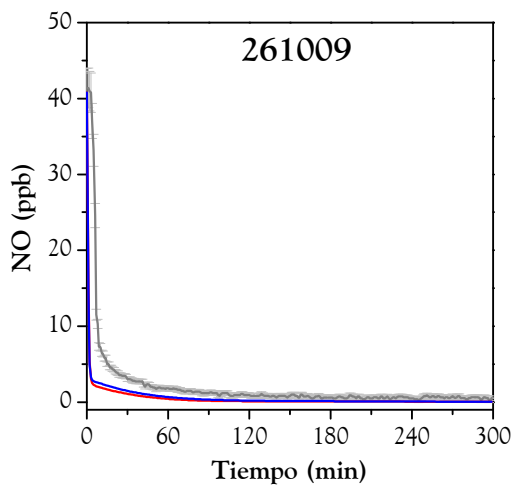
MONÓXIDO DE NITRÓGENO (NO)



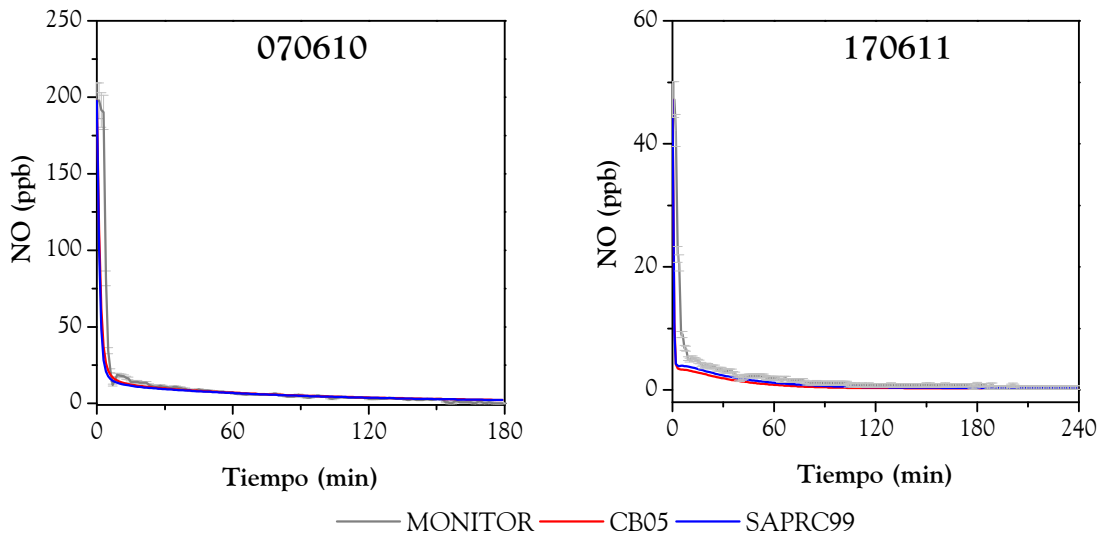
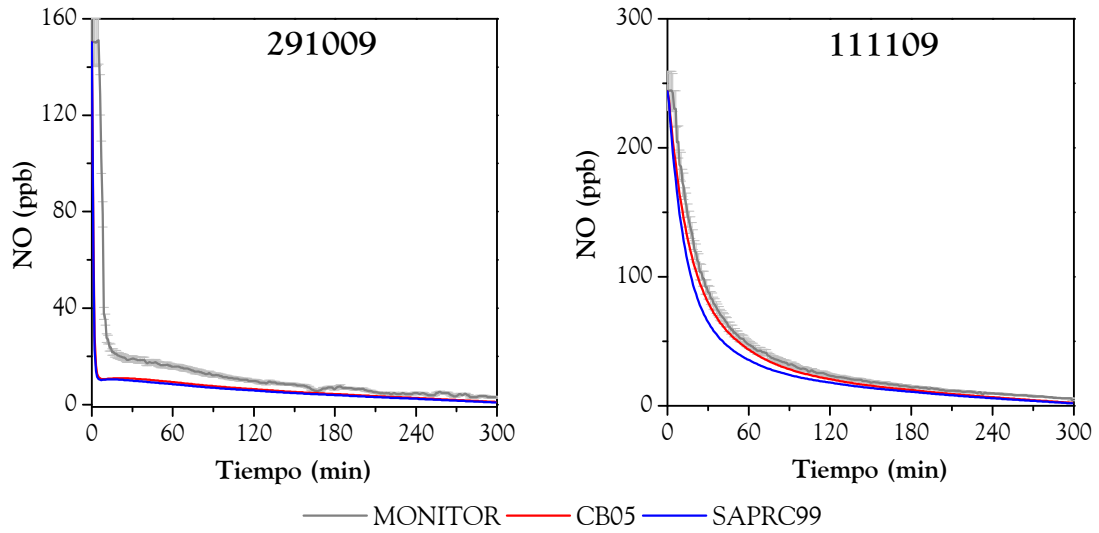
— MONITOR — CB05 — SAPRC99



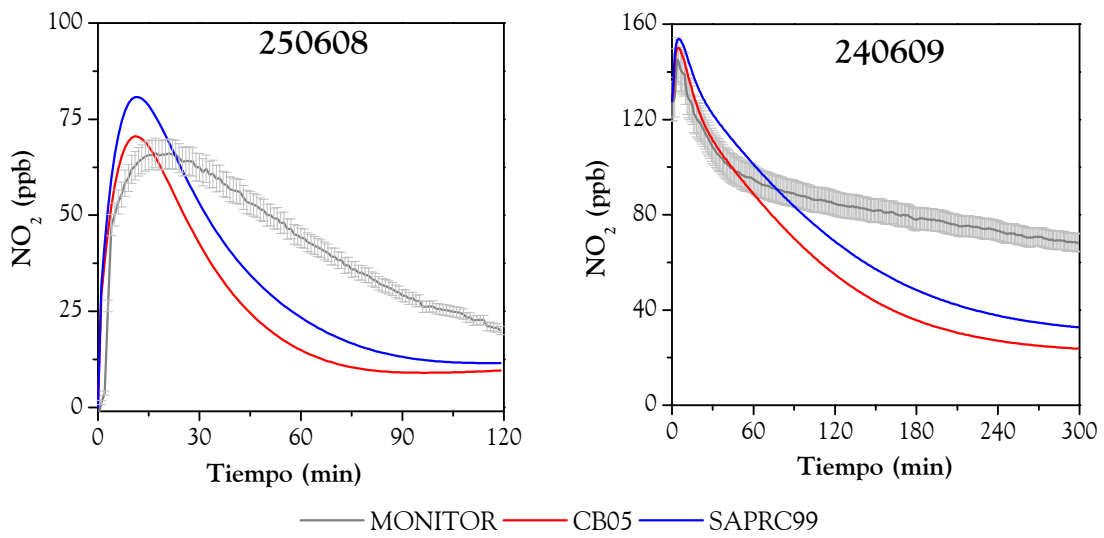
— MONITOR — CB05 — SAPRC99

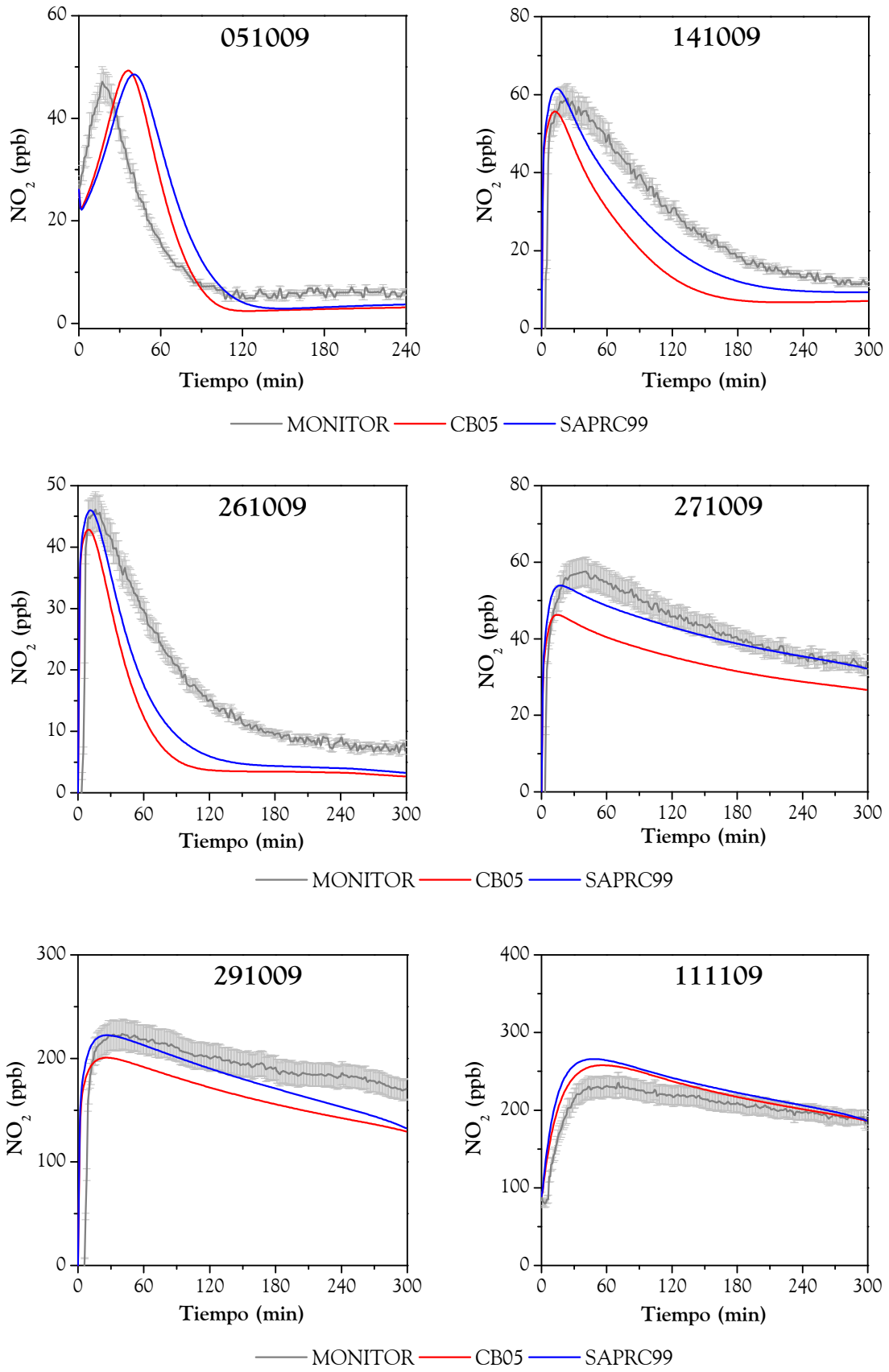


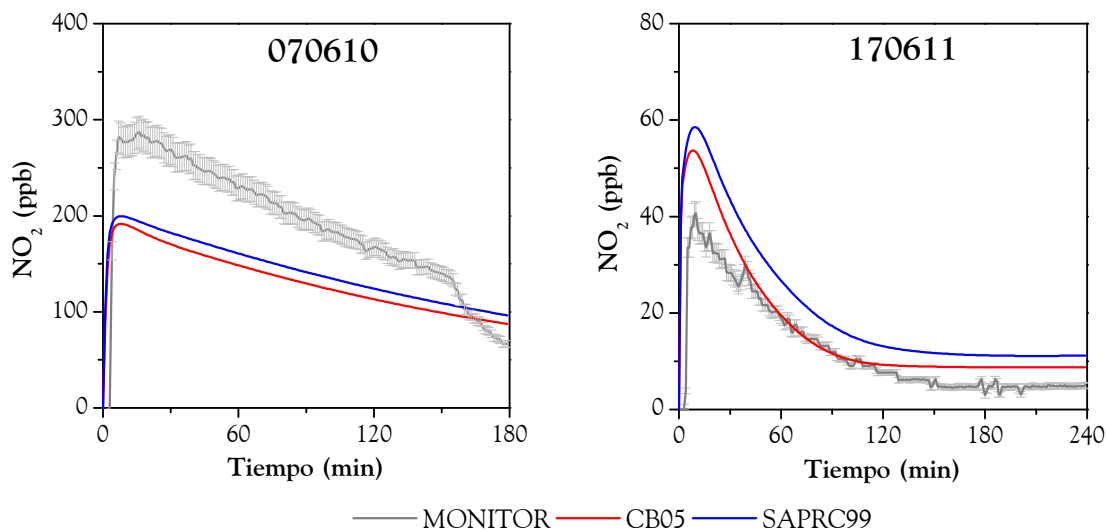
— MONITOR — CB05 — SAPRC99



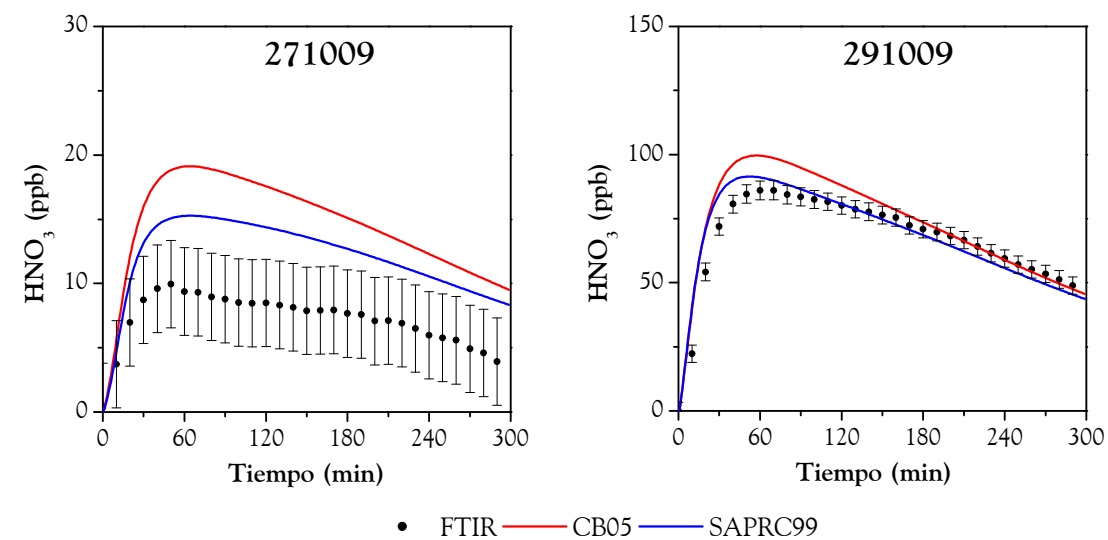
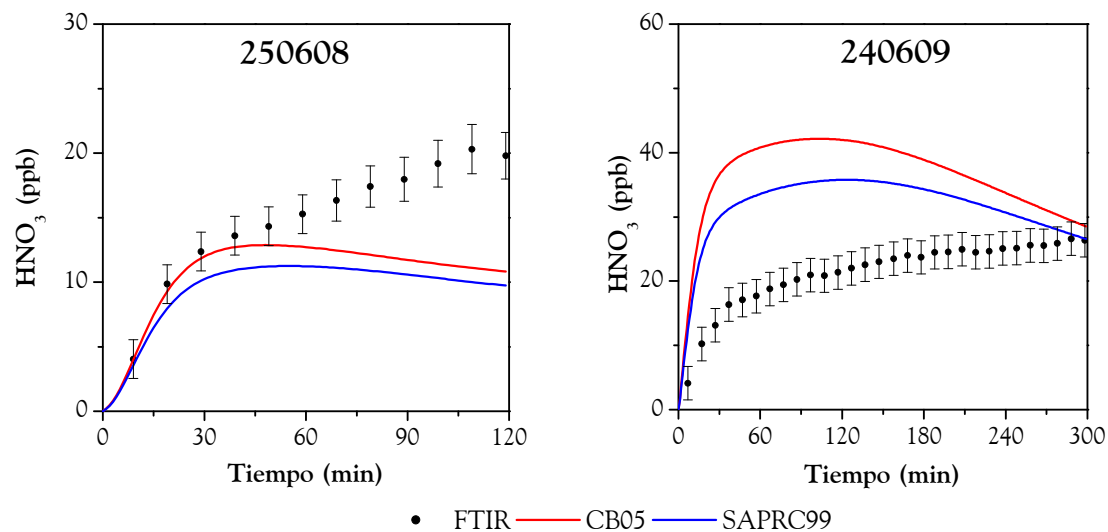
**DIÓXIDO DE NITRÓGENO (NO<sub>2</sub>)**

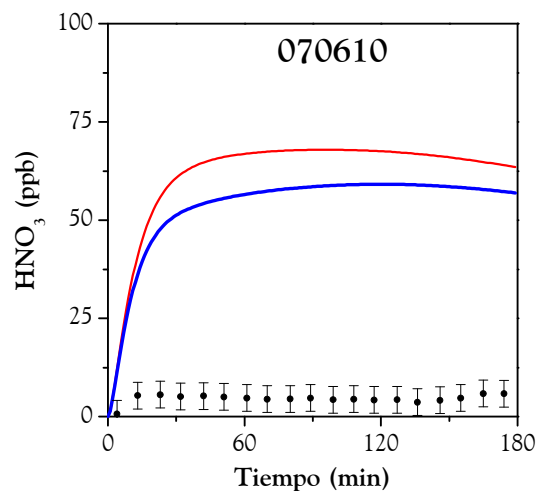
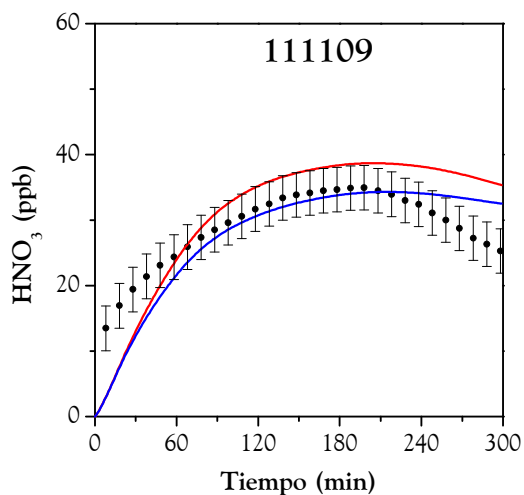






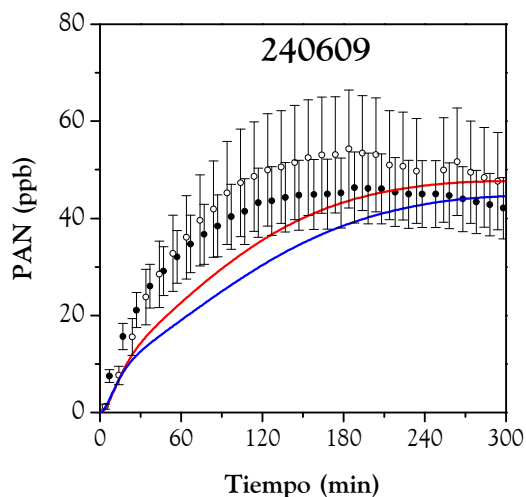
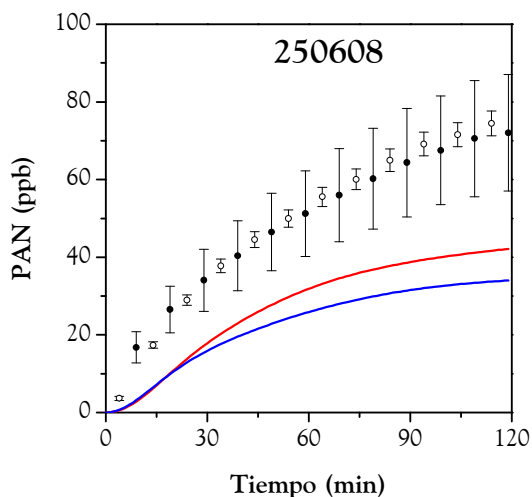
ÁCIDO NÍTRICO (HNO<sub>3</sub>)



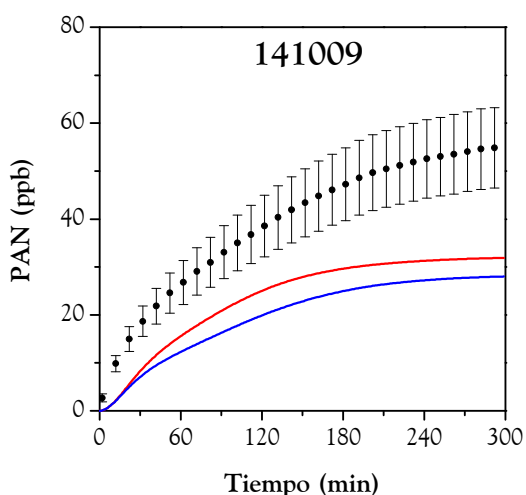
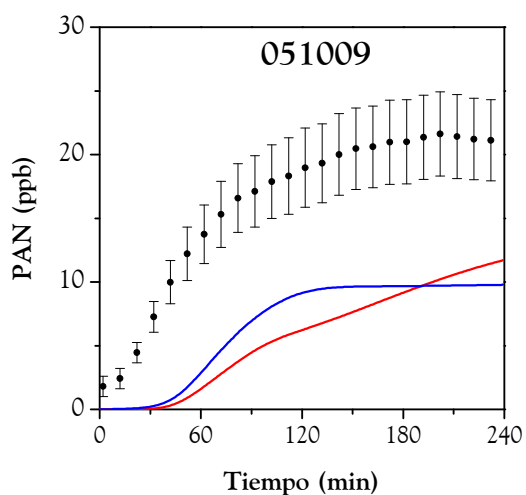


• FTIR — CB05 — SAPRC99

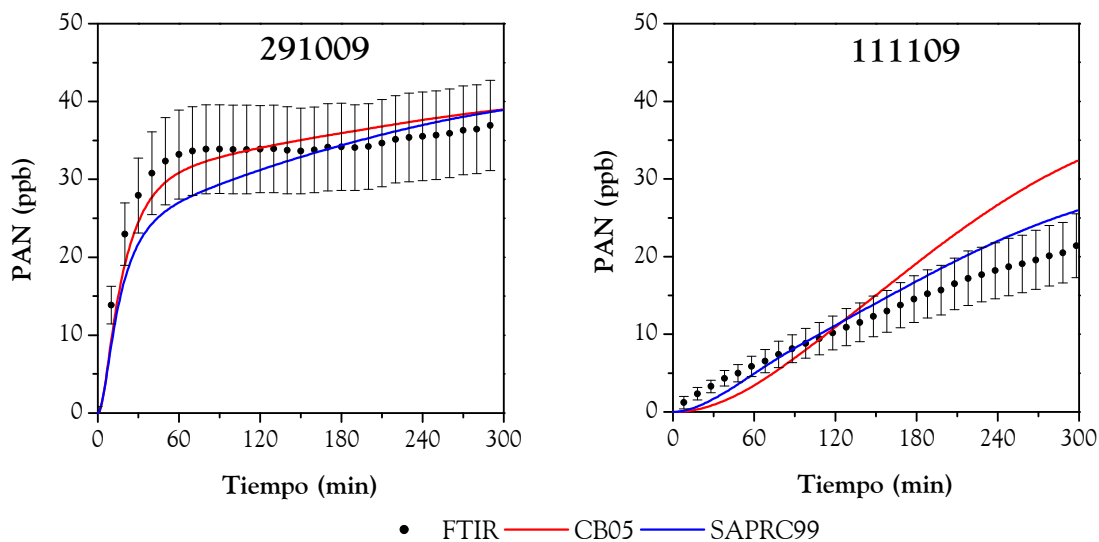
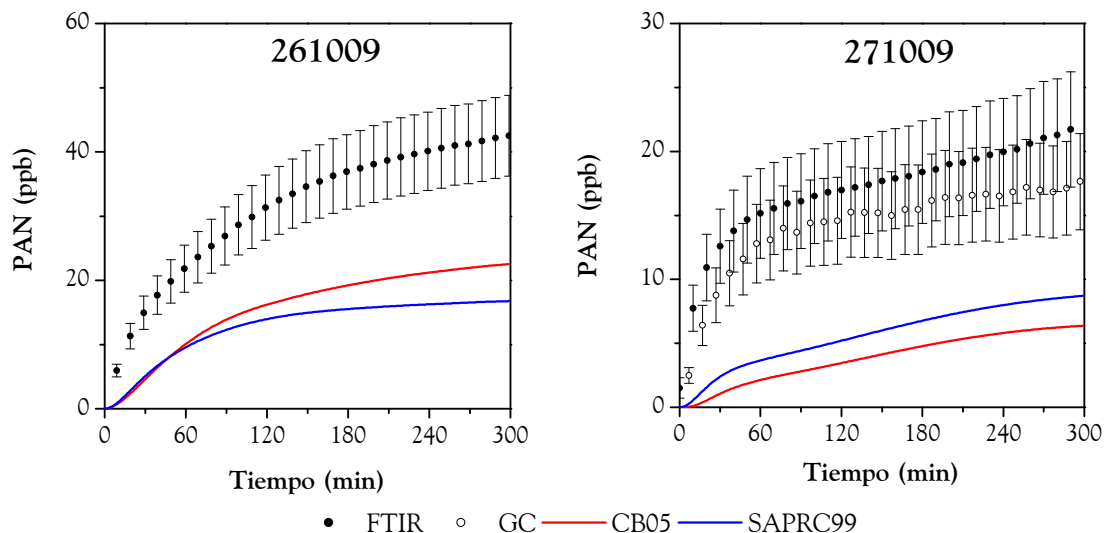
**PEROXIACETILNITRATO (PAN)**



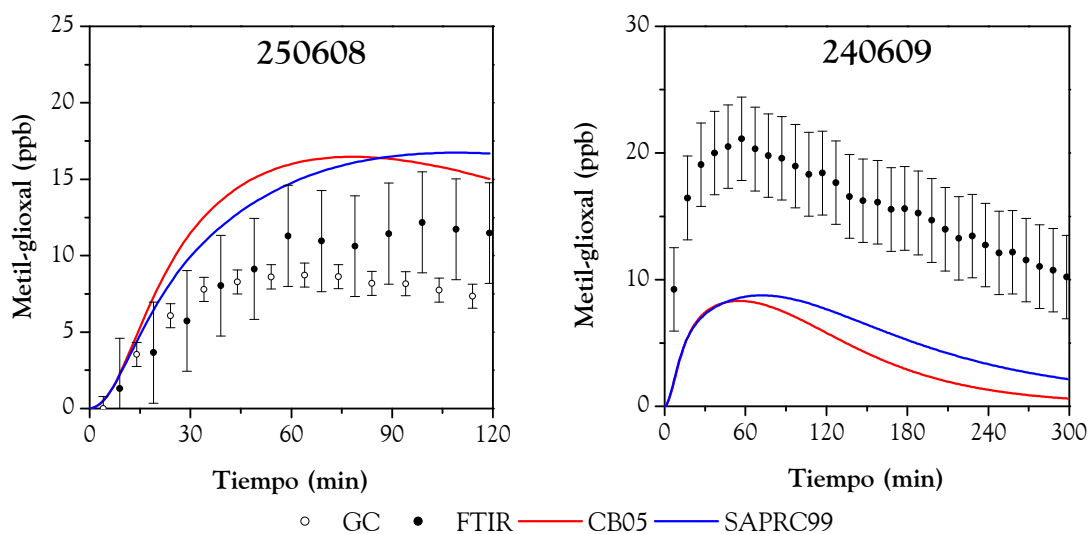
• FTIR ○ GC — CB05 — SAPRC99

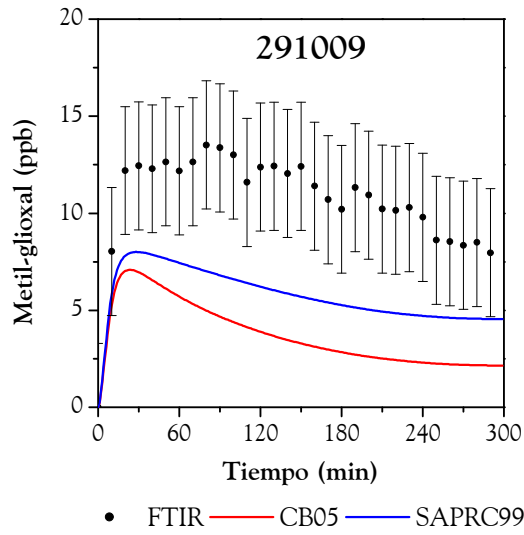
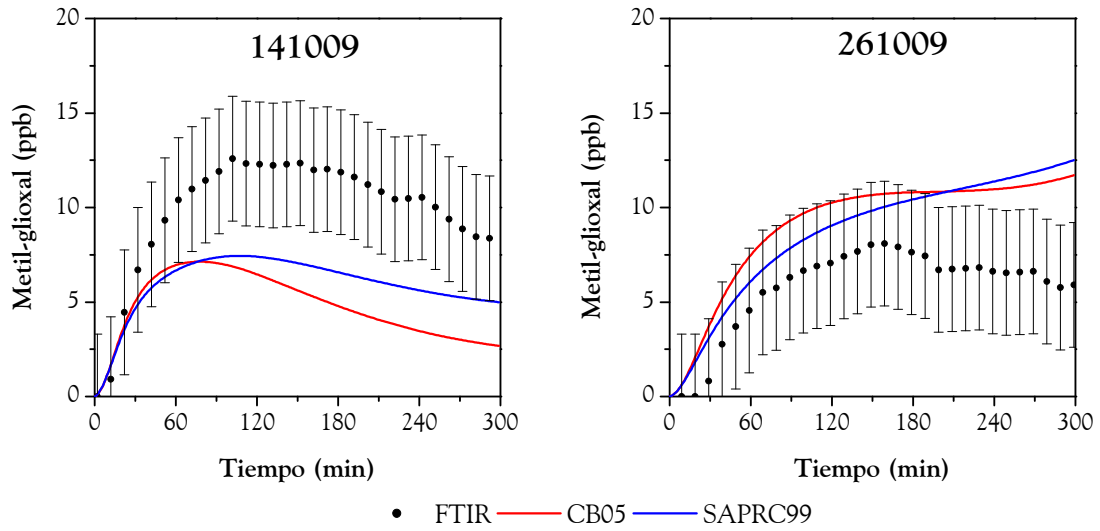


• FTIR — CB05 — SAPRC99

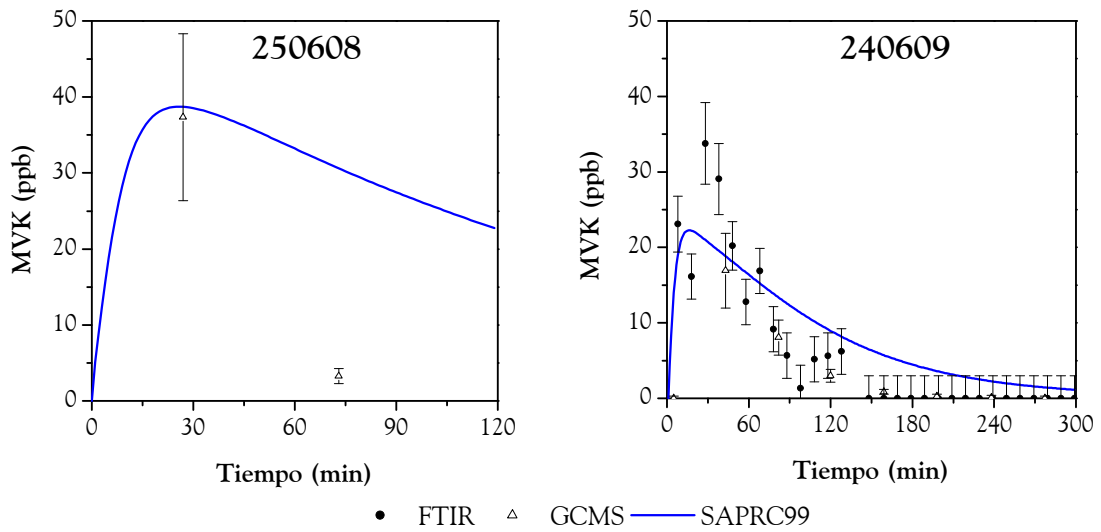


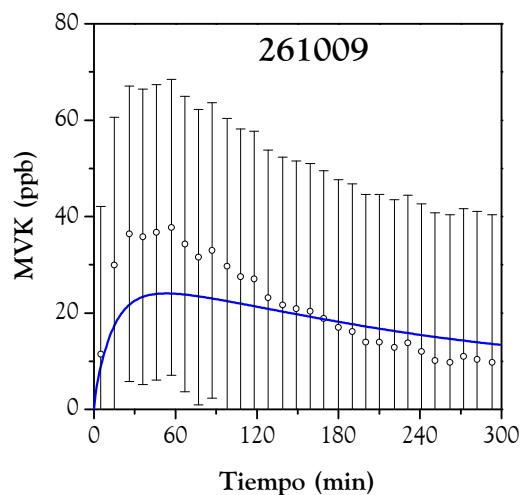
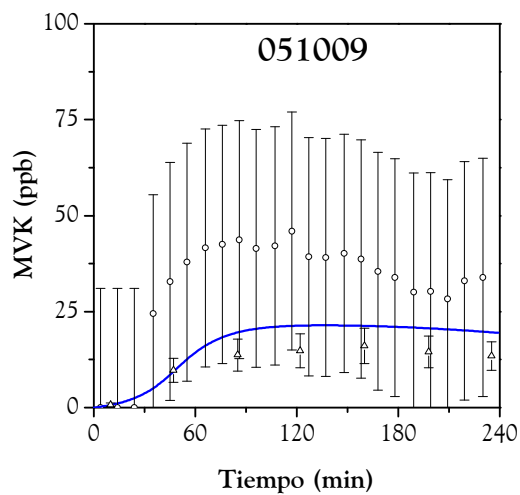
**METIL-GLIOXAL**



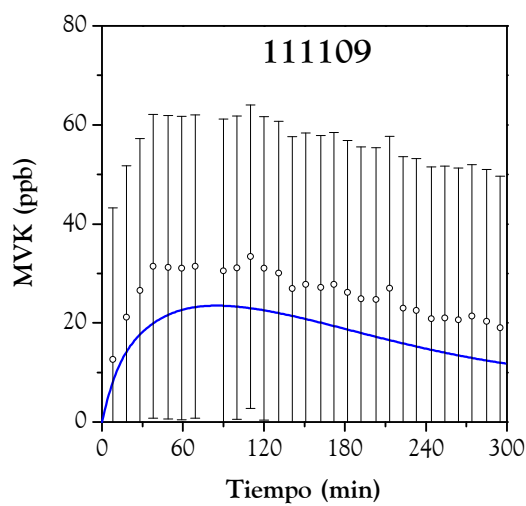
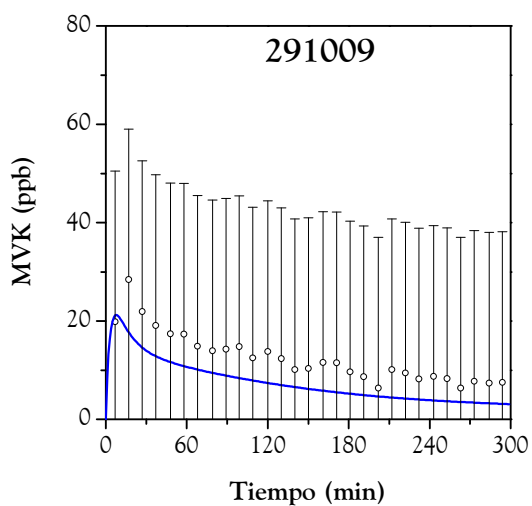


**METILVINILACETONA (MVK)**

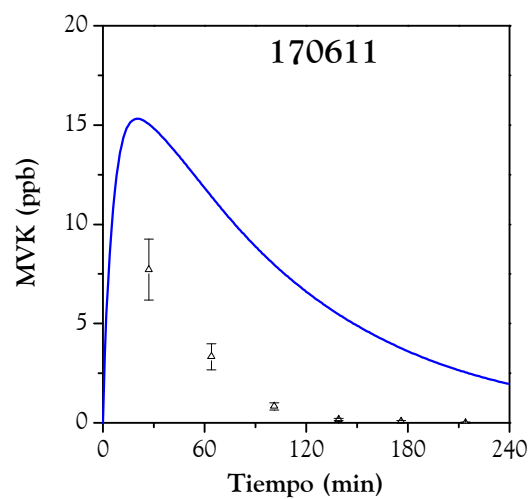
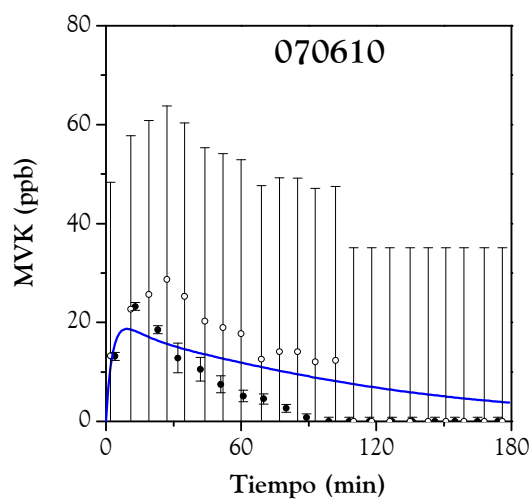




○ GC △ GCMS — SAPRC99

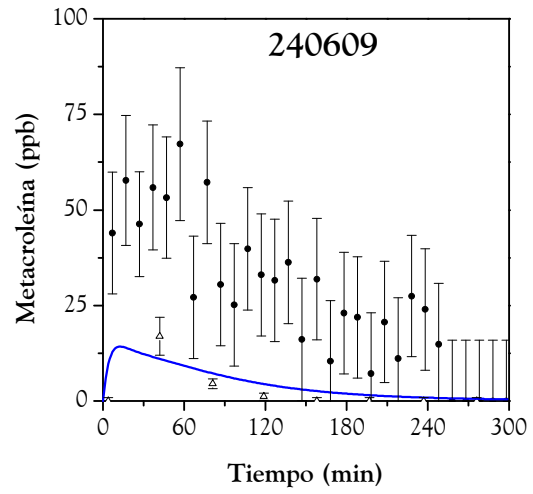
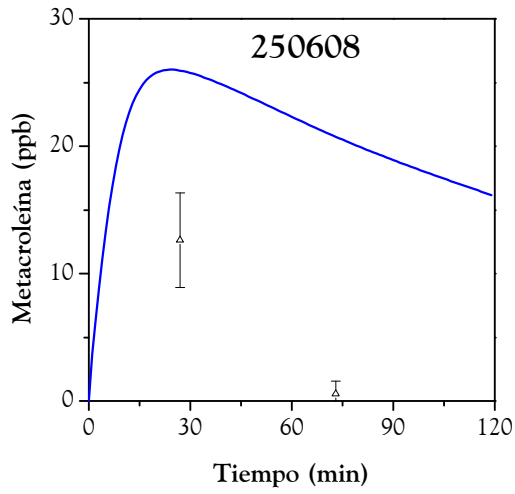


○ GC — SAPRC99

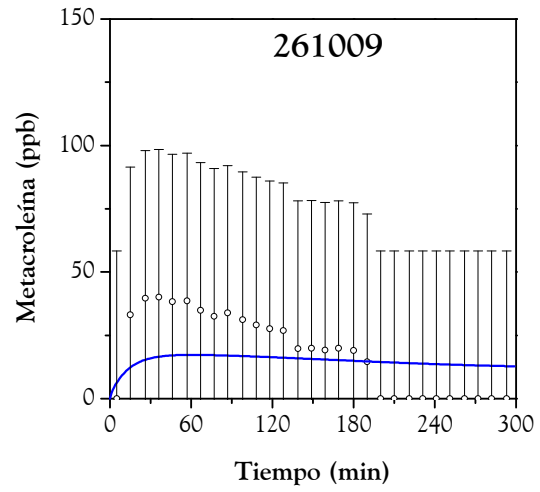
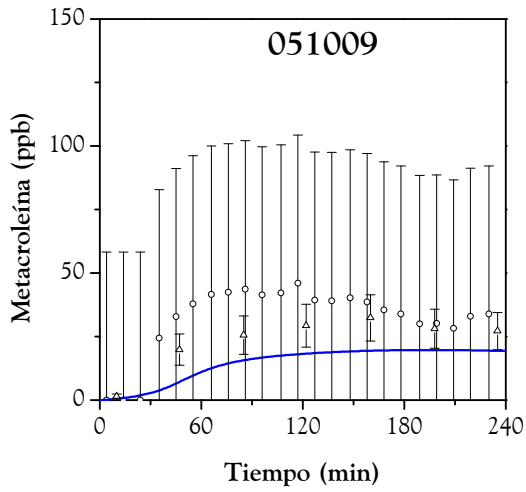


△ GCMS ● FTIR ○ GC — SAPRC99

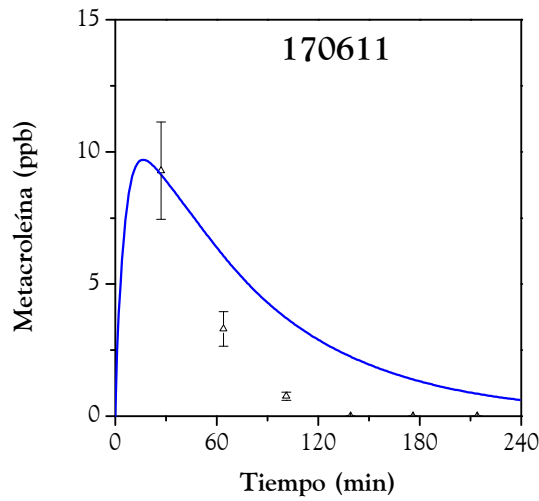
METACROLEÍNA



• FTIR    △ GCMS    — SAPRC99



○ GC    △ GCMS    — SAPRC99



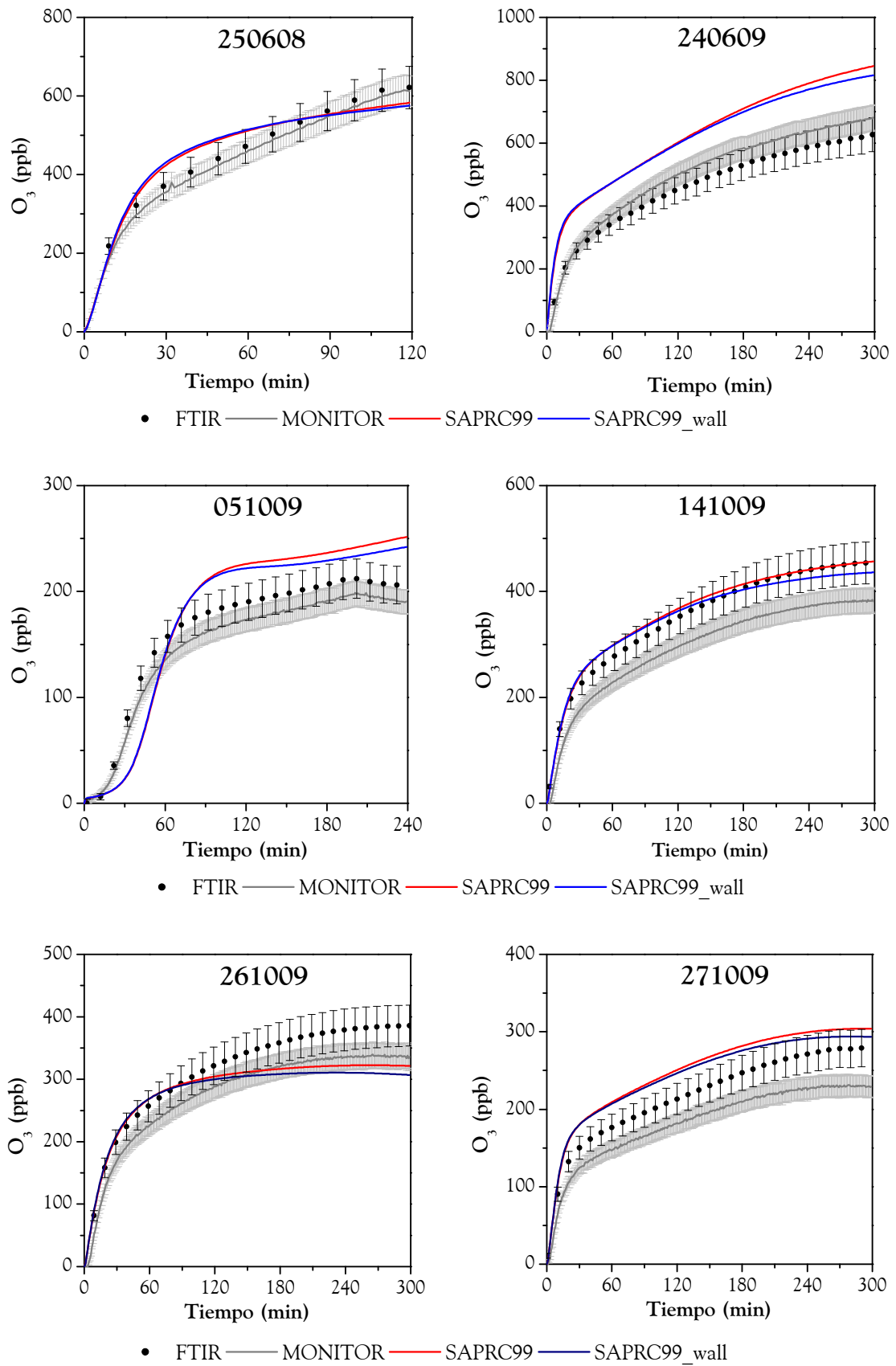
△ GCMS    — SAPRC99

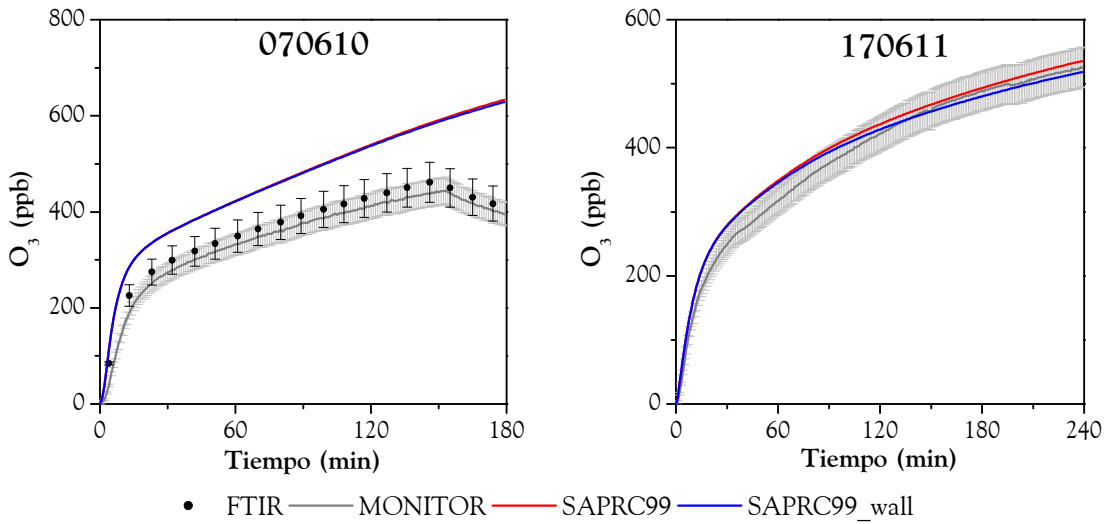
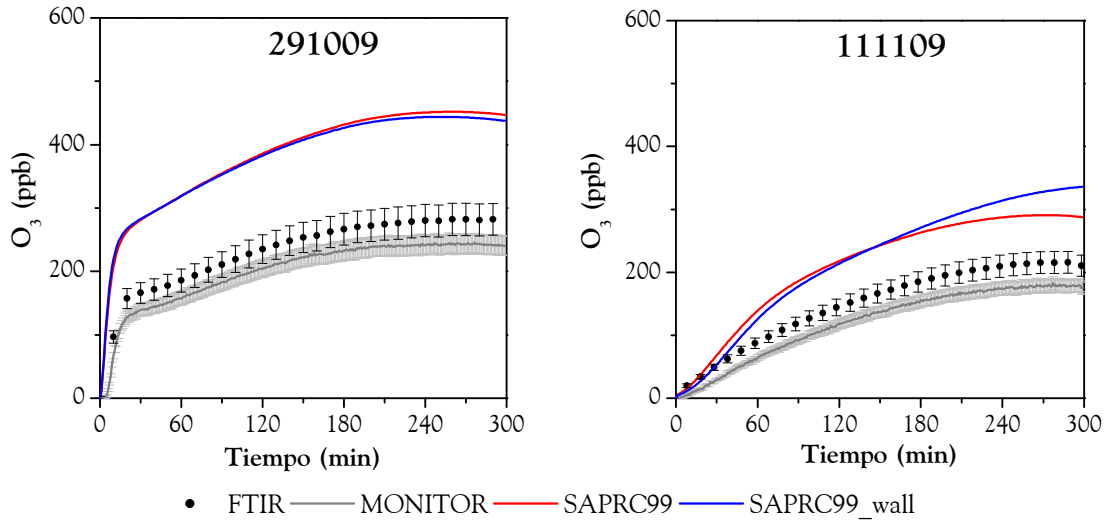
## ANEXO D

### EFECTO DE LAS REACCIONES DE PARED EN EL MECANISMO SAPRC99

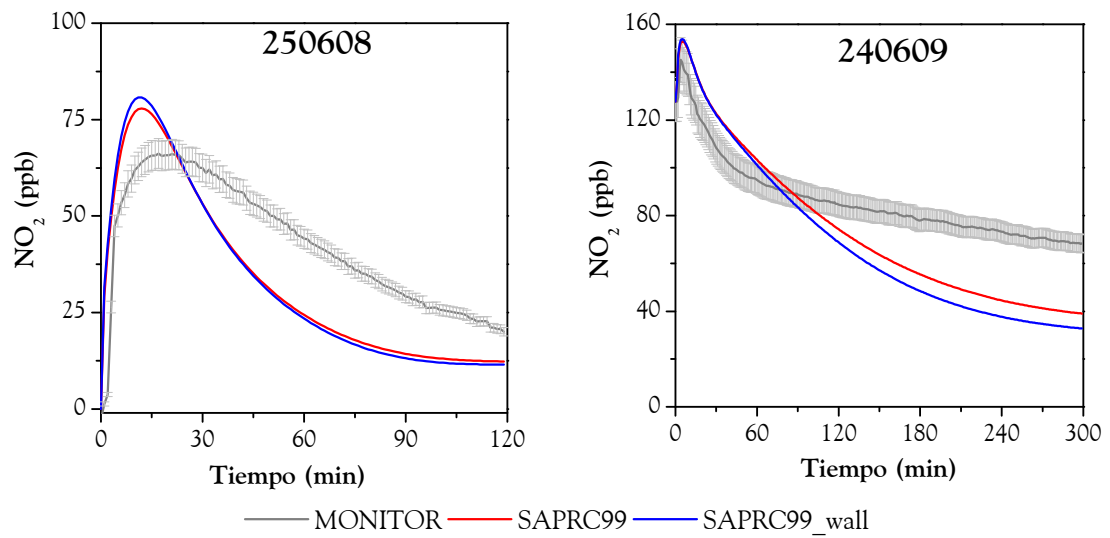


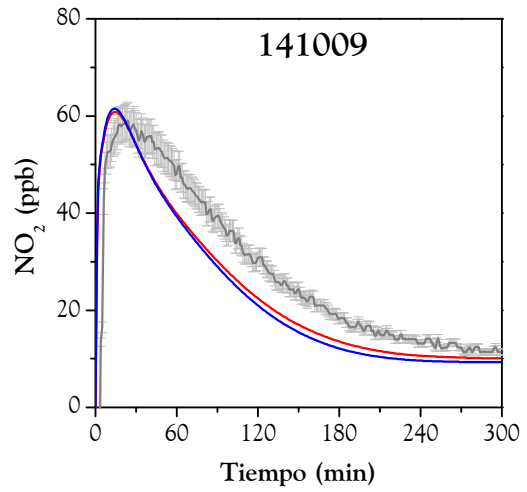
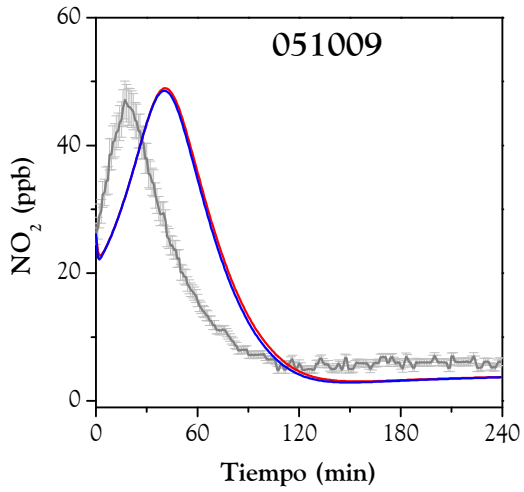
OZONO (O<sub>3</sub>)



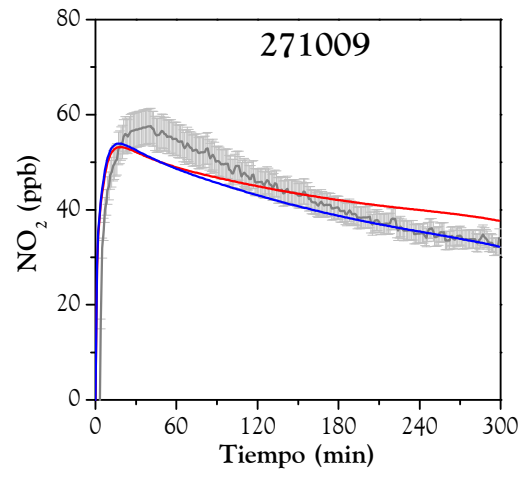
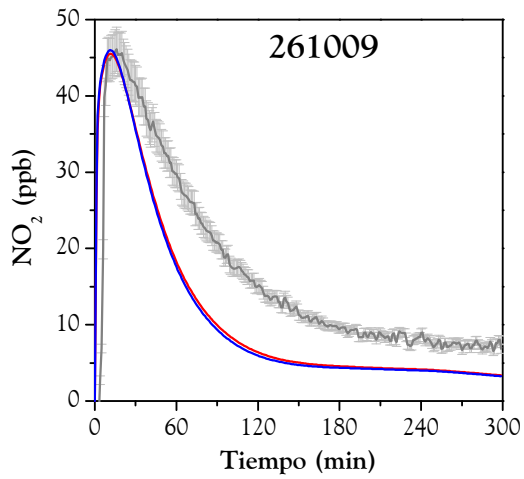


**DIÓXIDO DE NITRÓGENO (NO<sub>2</sub>)**

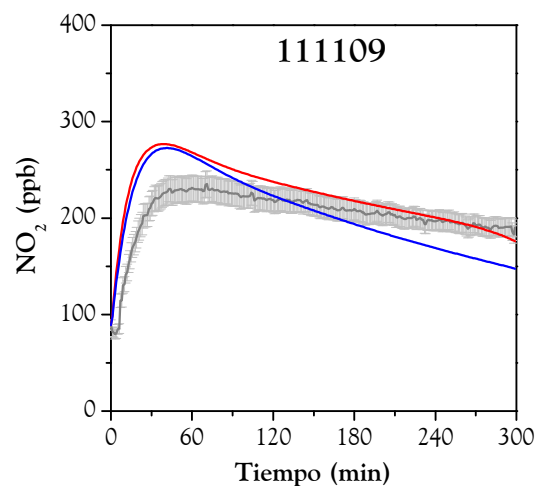
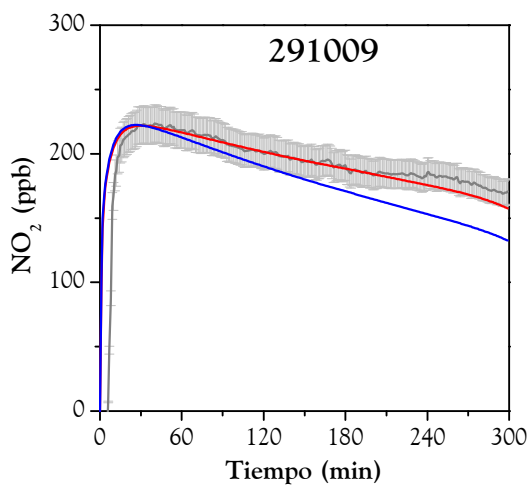




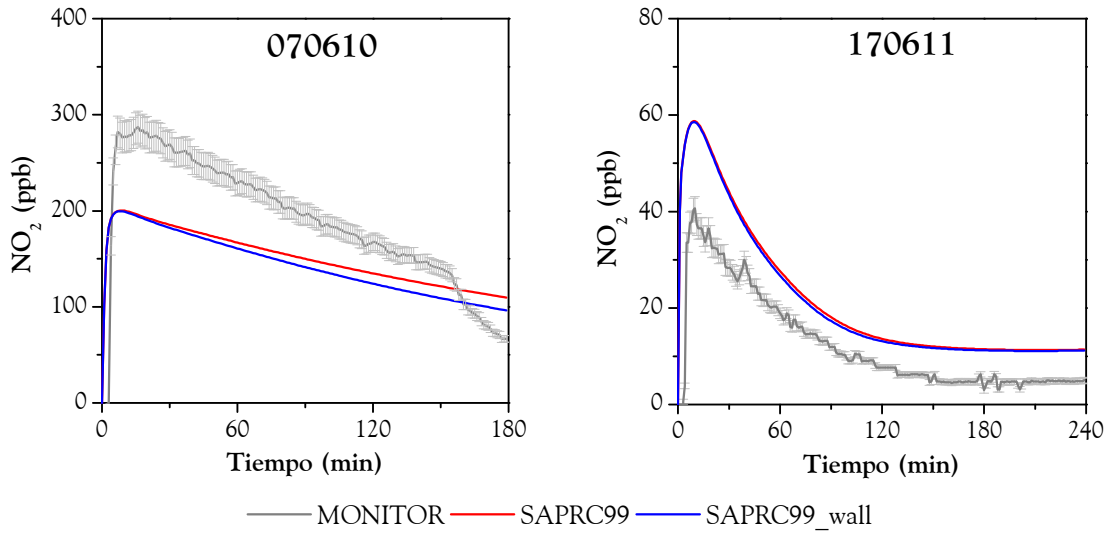
— MONITOR — SAPRC99 — SAPRC99\_wall



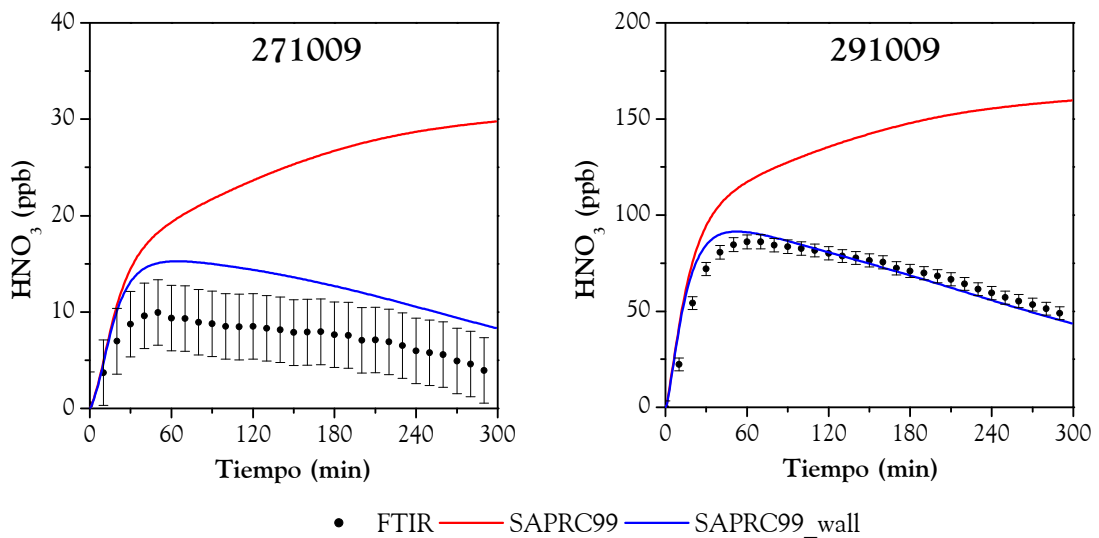
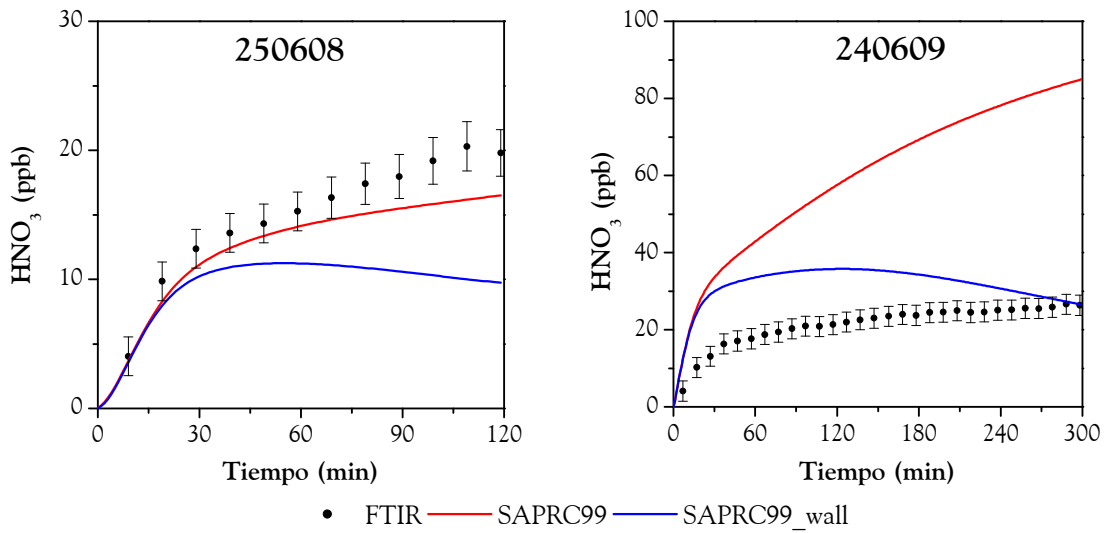
— MONITOR — SAPRC99 — SAPRC99\_wall

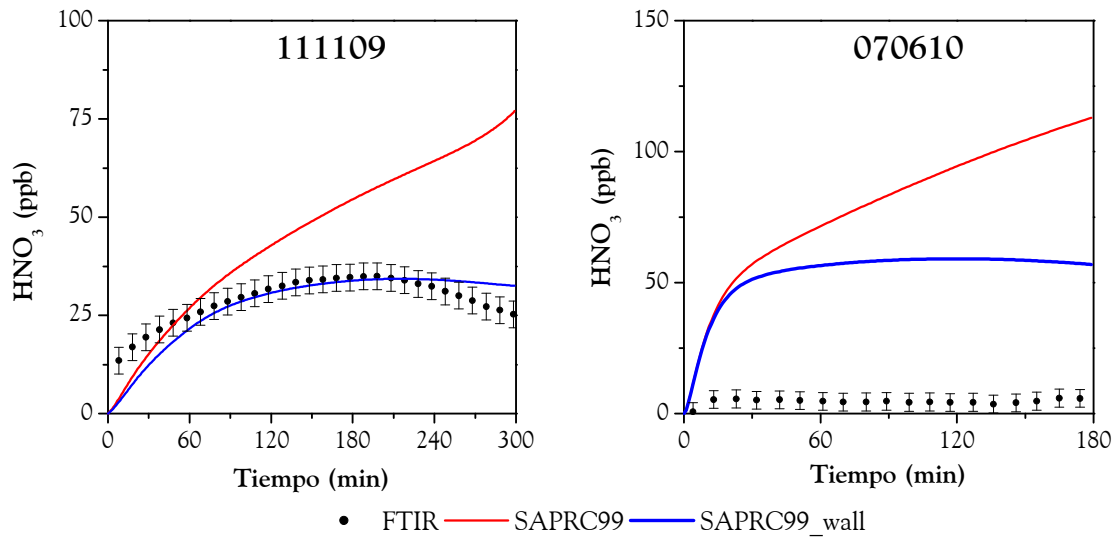


— MONITOR — SAPRC99 — SAPRC99\_wall



ÁCIDO NÍTRICO (HNO<sub>3</sub>)







## ANEXO E

### DISTRIBUCIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES DE SIMPOL.1 PARA EL CÁLCULO DE LAS PRESIONES DE VAPOR



Tabla E.I. Parámetros de los grupos funcionales utilizados en el método de cálculo SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008)

Grupo	k	$B_{1,k}$	$B_{2,k}$	$B_{3,k}$	$B_{4,k}$
Cero	0	-4.26938E+02	2.89223E-01	4.42057E-03	2.92846E-01
Carbono (C)	1	-4.11248E+02	8.96919E-01	-2.48607E-03	1.40312E-01
Anillo no aromático	2	-8.73E+01	1.78E+00	-3.07E-03	-1.04E-01
Doble enlace (C=C)	3	5.73335E+00	1.69764E-02	-6.28957E-04	7.55434E-03
Hidroxilo (-OH)	4	-7.25373E+02	8.26326E-01	2.50957E-03	-2.32304E-01
Aldehido (-COH)	5	-7.29501E+02	9.86017E-01	-2.92664E-03	1.78077E-01
Acetona (C=O)	6	-1.37456E+01	5.23486E-01	5.50298E-04	-2.76950E-01
Carboxílico (-COOH)	7	-7.98796E+02	-1.09436E+00	5.24132E-03	-2.28040E-01
Nitrato (-ONO <sub>2</sub> )	8	-7.84E+02	-1.03E+00	-1.07E-03	3.16E-01
Carboniloperoxinitrato (PAN)	9	-2.84E+02	-6.25E-01	-8.22E-04	-8.81E-02
Hidroperóxido (-OOH)	10	-2.03E+01	-5.49E+00	8.39E-03	1.08E-01

$$b_k(T) = \frac{B_{1,k}}{T} + B_{2,k} + B_{3,k}T + B_{4,k} \ln(T)$$

$$\log_{10} p_{L,i}^0(T) = b_0(T) + \sum_{i=1}^n v_{k,i} b_k(T)$$

**Tabla E.II.** Distribución de grupos funcionales de los productos de oxidación de  $\alpha$ -pineno. Las especies APINAOOH (*2-peroxi-3-hidroxi-pinano*) y APINANO3 (*2-nitrato-3-hidroxi-pinano*) han sido seleccionadas como representativas de los hidroperóxidos y los nitratos orgánicos del  $\alpha$ -pineno

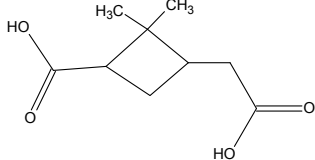
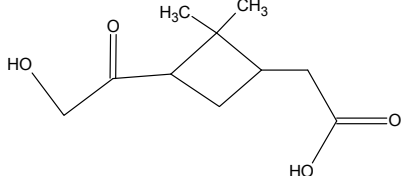
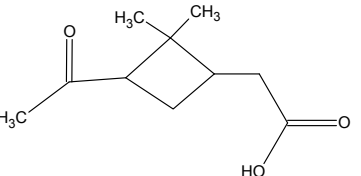
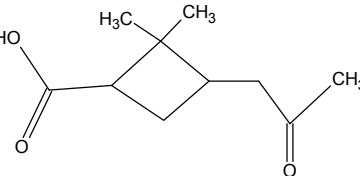
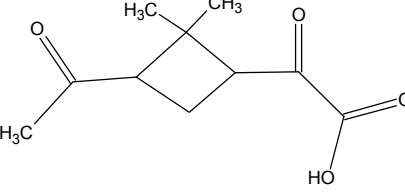
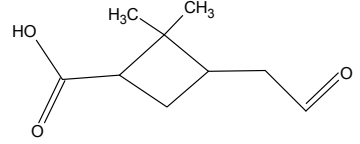
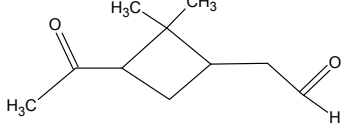
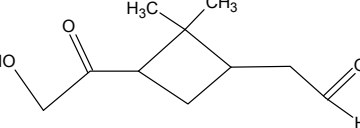
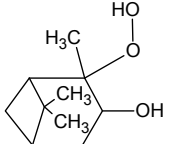
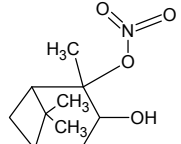
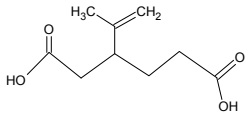
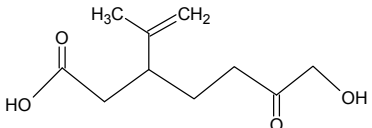
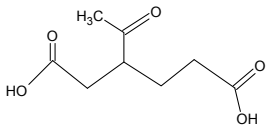
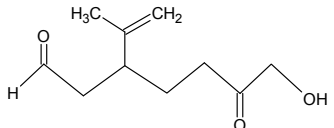
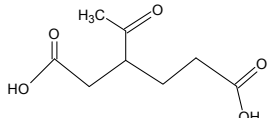
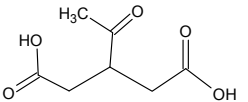
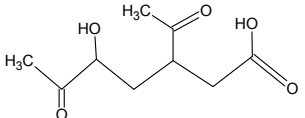
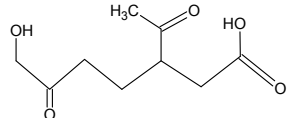
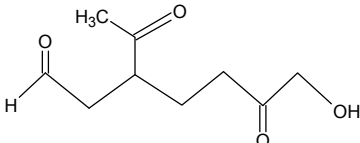
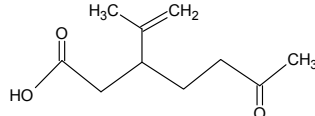
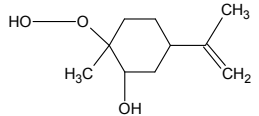
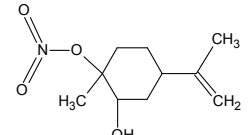
$\alpha$ -pineno + NO <sub>x</sub>			
<p><b>Ác. Pinico</b> 1(0), 9(1), 2(7)</p> 	<p><b>Ác. 10-Hidroxi-pinónico</b> 1(0), 10(1), 1(4), 1(6), 1(1)</p> 	<p><b>Ác. Pinónico</b> 1(0), 10(1), 1(6), 1(1)</p> 	<p><b>Ác. Norpinónico</b> 1(0), 9(1), 1(6), 1(7)</p> 
<p><b>Ác. 4-Oxopinónico</b> 1(0), 10(1), 2(6), 1(7)</p> 	<p><b>Ác. 3-Pinálico</b> 1(0), 9(1), 1(6), 1(7)</p> 	<p><b>Pinonaldehído</b> 1(0), 10(1), 1(6), 1(7)</p> 	<p><b>10-Hidroxi-pinonaldehído</b> 1(0), 10(1), 1(4), 1(5), 1(6)</p> 
<p><b>Hidroperóxido APINAOOH</b> 1(0), 10(1), 1(2), 1(4), 1(10)</p> 	<p><b>Nitrato orgánico APINANO3</b> 1(0), 10(1), 1(2), 1(4), 1(8)</p> 		

Tabla E.III. Distribución de grupos funcionales de los productos de oxidación de limoneno. Las especies LIMAOOH (1-metil-1-peroxi-2-hidroxi-4-isopropenilciclohexano) y LIMANO3 (1-metil-1-nitrato-2-hidroxi-4-isopropenilciclohexano) han sido seleccionados como representativos de los hidroperóxidos y los nitratos orgánicos del limoneno

Limoneno + NO <sub>x</sub>			
<b>Ác. Limónico</b> 1(0), 9(1), 1(3), 1(7) 	<b>Ác. 7-Hidroxilimonónico</b> 1(0), 10(1), 1(3), 1(4), 1(6), 1(7) 	<b>Ác. Acetolimonónico</b> 1(0), 8(1), 1(6), 2(7) 	<b>7-Hidroxilimononaldehído</b> 1(0), 10(1), 1(3), 1(4), 1(5), 1(6) 
<b>Ác. Acetolimonónico</b> 1(0), 9(1), 2(6), 1(7) 	<b>Ác. Acetonorlimonónico</b> 1(0), 7(1), 1(6), 2(7) 	<b>Ác. 5-Hidroxiketolimonónico</b> 1(0), 9(1), 1(4), 1(6), 1(7) 	<b>Ác. 7-Hidroxiketolimonónico</b> 1(0), 9(1), 1(4), 1(6), 1(7) 
<b>7-Hidroxiacetolimononaldehído</b> 1(0), 9(1), 1(4), 1(5), 1(6) 	<b>Ác. Limonónico</b> 1(0), 10(1), 1(3), 1(6), 1(7) 	<b>Hidroperóxido LIMAOOH</b> 1(0), 10(1), 1(2), 1(3), 1(4), 1(10) 	<b>Nitrato orgánico LIMANO3</b> 1(0), 10(1), 1(2), 1(3), 1(4), 1(8) 

**Tabla E.IV.** Presiones de vapor ( $p_{L,i}^0(T)$ ) y constantes de partición ( $K_{OM,i}(T)$ ) calculados con el método SIMPOL.1 (Pankow and Asher, 2008) y la teoría de condensación de Pankow (1994), para cada uno de los compuestos mostrados en las Tablas 7.2 y 7.3 a la temperatura de referencia de 298 K

$\alpha$ -pineno + NO <sub>x</sub>	$p_{L,i}^0$ (298 K)	$K_{OM,i}$ (298 K)	Limoneno + NO <sub>x</sub>	$p_{L,i}^0$ (298 K)	$K_{OM,i}$ (298 K)
	(Torr)	(m <sup>3</sup> µg <sup>-1</sup> )		(Torr)	(m <sup>3</sup> µg <sup>-1</sup> )
Ác. Pinico	7.60E-07	0.145	Ác. Limónico	6.00E-07	0.186
Ác. 10-Hidroxipinónico	7.10E-07	0.156	Ác. 7-Hidroxilimonónico	5.50E-07	0.2
			Ác. Acetolimonónico	2.40E-07	0.471
			Ác. Acetonorlimonónico	6.20E-07	0.177
			Ác. 5-Hidroxiketolimonónico	2.20E-07	0.507
			Ác. 7-Hidroxiketolimonónico	2.20E-07	0.507
Ác. Pinónico	1.10E-04	0.001	Ác. Limonónico	8.40E-05	0.001
Ác. Norpinónico	2.90E-04	0.0004	Ác. Acetolimonónico	3.30E-05	0.003
Ác. 4-Oxopinónico	1.30E-05	0.009	7-Hidroxilimononaldehído	8.61E-05	0.001
Ác. 3-Pinálico	2.87E-04	0.0004	7-Hidroxiacetolimononaldehído	3.40E-05	0.003
Pinonaldehído	1.08E-04	0.001	Hidroperóxido (LIMAOOH)	5.40E-05	0.002
10-Hidroxipinonaldehído	1.10E-04	0.001	Nitrato orgánico (LIMANO3)	1.00E-04	0.001
Hidroperóxido (APINAOOH)	6.90E-05	0.002			
Nitrato orgánico (APINANO3)	1.20E-04	0.001			





## TRABAJOS RELACIONADOS

---



Durante la realización de esta tesis doctoral se han llevado a cabo las siguientes publicaciones y presentaciones en congresos, en los que se han utilizado, en mayor o menor medida, los datos y procedimientos mostrados y desarrollados en esta tesis.

### PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

1. Vivanco M. G. and **Santiago M.** (2010). Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a mixture of organic gases in a chamber. Capítulo para el libro *Air Quality*. Ed. Sciyo, 265-282.
2. Vivanco M. G., **Santiago M.**, Martínez-Tarifa A., Borrás E., Ródenas M., García-Diego C. and Sánchez M., 2011. SOA formation in a photoreactor from a mixture of organic gases and HONO for different experimental conditions. *Atmospheric Environment*, 45, 708-715.
3. Vivanco M. G. and **Santiago M.** (2011). Secondary organic aerosol formation from the oxidation of different mixtures of organic gases. Capítulo para el libro *Advances in Chemistry Research 9*. Ed. NOVA Publishers. 307-320.
4. **Santiago M.**, Stein A. F., Ngan F. and Vivanco M. G. (2011). Evaluation of SOA Formation Using a Box Model Version of CMAQ and Chamber Experimental Data. ICCSA 2011, Part III, LNCS 6784, Springer. 374 - 386.
5. **Santiago M.**, Vivanco M. G. and Stein A. F., 2011. SO<sub>2</sub> Effect on Secondary Organic Aerosol From a Mixture of Anthropogenic VOCs: Experimental and Modelled Results. *Artículo aceptado para su publicación en la revista International Journal of Environment and Pollution (special HARMO 14 issue) el 18 de Julio de 2012.*
6. Vivanco, M.G., **Santiago, M.**, Borrás, E., Sánchez, M., Clavero, M.A., Ródenas, M., Alacreu, F. y Stein, A.F. Experimental data on SOA formation for anthropogenic and biogenic mixtures of organic gases. *Artículo enviado a la revista Atmósfera el 21 de Diciembre de 2011*
7. **Santiago, M.** Vivanco, M.G. y Stein, A.F., 2012. Evaluation of CMAQ parameterizations for SOA formation from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene and limonene against smog chamber data. *Atmospheric Environment*, 56,236-245

## PRESENTACIONES A CONGRESOS

Autores: Vivanco, M.G., **Santiago, M.**, Diego, C.G., Borrás, E, Ródenas, M. y Martínez-Tarifa, A.

Título: Effect of SO<sub>2</sub> Concentration on SOA Formation in a Photoreactor from a Mixture of Anthropogenic VOCs and HONO

Tipo de participación: Póster

Congreso: European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2010

Lugar de celebración: Viena, Austria

Fecha: 2-7 Mayo de 2010

Autores: **Santiago, M.**, Vivanco, M.G., Stein, A., Saylor, R. y Ngan, F.

Título: Using Smog Chamber Data to Improve the Understanding of SOA Formation

Tipo de participación: Poster

Congreso: 9<sup>th</sup> Annual CMAS (Community Modeling and Analysis System) Conference

Lugar de celebración: Carolina del Norte, EEUU

Fecha: 11-13 Octubre de 2010

Autores: Stein, A.F., **Santiago, M.**, Saylor R. y Vivanco, M.G.

Título: Modeling studies of sulfate and secondary organic aerosol formation

Tipo de participación: Poster

Congreso: International Workshop on Air Quality Forecasting Research (IWAQFR) 2010

Lugar de celebración: Québec, Canadá

Fecha: 16-18 Noviembre de 2010

Autores: **Santiago, M.**, Vivanco, M.G., Stein, A., Saylor, R. y Ngan, F.

Título: Modelling the aerosol mass formed in a smog chamber under different VOCs/NOX conditions

Tipo de participación: Poster

Congreso: European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2011

Lugar de celebración: Viena, Austria

Fecha: 3-8 Abril de 2011

Autores: Vivanco, M.G., **Santiago, M.**, Borrás, E., Alacreu, F. y Ródenas, M.

Título: Effect of humidity on SOA formation

Tipo de participación: Poster

Congreso: European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2011

Lugar de celebración: Viena, Austria

Fecha: 3-8 Abril de 2011

Autores: **Santiago, M.**, Vivanco, M.G., Stein, A., Saylor, R. y Ngan, F.  
Título: Evaluation of SOA Formation Using a Box Model Version of CMAQ v4.7 and a Chamber Experiment Data  
Tipo de participación: Oral  
Congreso: ICCSA (International Conference of Computational Sciences and its Applications)  
Lugar de celebración: Santander  
Fecha: 20-23 Junio de 2011

Autores: Vivanco, M.G., **Santiago, M.**, Borrás, E., Ródenas, M. y Alacreu, F.  
Título: Comparison of the aerosol yield of different mixtures of organic gases  
Tipo de participación: Poster  
Congreso: V Reunión Española de Ciencia y Tecnología de los Aerosoles  
Lugar de celebración: Madrid  
Fecha: 27-29 Junio de 2011

Autores: **Santiago, M.**, Vivanco, M.G. y Stein, A.F.  
Título: Secondary organic aerosol modelization in air quality models  
Tipo de participación: Poster  
Congreso: V Reunión Española de Ciencia y Tecnología de los Aerosoles  
Lugar de celebración: Madrid  
Fecha: 27-29 Junio de 2011

Autores: Vivanco, M.G., **Santiago, M.**, y Stein, A.F.  
Título: Modelling SOA formed in a chamber from a mixture of organic gases  
Tipo de participación: Poster  
Congreso: European Aerosol Conference (EAC) 2011  
Lugar de celebración: Manchester, Reino Unido  
Fecha: 4-9 Septiembre de 2011

Autores: **Santiago, M.**, Vivanco, M.G. y Stein, A.F.  
Título: SO<sub>2</sub> effect on secondary organic aerosol formation from a mixture of anthropogenic VOCs: Experimental and modelled results  
Tipo de participación: Oral  
Congreso: 14<sup>th</sup> International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes (HARMO)  
Lugar de celebración: Isla de Kos, Grecia  
Fecha: 2-6 Octubre de 2011

Autores: **Santiago, M.**, Stein, A.F., Vivanco, M.G., Choi, Y. and Saylor, R.  
Título: A new parameterization of biogenic SOA formation based on smog chamber data: 3D testing in CMAQ  
Tipo de participación: Oral  
Congreso: 10<sup>th</sup> Annual CMAS (Community Modeling and Analysis System) Conference  
Lugar de celebración: Carolina del Norte, EEUU  
Fecha: 24-26 Octubre de 2011

Autores: Vivanco, M.G., **Santiago, M.**, Stein, A.F.

Título: Diferencias en las estimaciones de compuestos gaseosos según diferentes mecanismos químicos

Tipo de participación: Oral

Congreso: XXXII Jornadas Científicas de la Asociación Meteorológica Española

Lugar de celebración: Madrid

Fecha: 28-30 Mayo de 2012

Autores: **Santiago, M.**, Vivanco, M.G., Stein, A.F.

Título: Application of a SOA parameterization for  $\alpha$ -pinene and limonene photooxidation to different conditions

Tipo de participación: Poster

Congreso: European Aerosol Conference (EAC) 2012

Lugar de celebración: Granada

Fecha: 2 – 7 Septiembre de 2012