

00382,



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA**

**MODELADO NUMERICO DEL IMPACTO DE  
CONTAMINANTES EN NUBES  
CONVECTIVAS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(FISICA DE LA ATMOSFERA)**

**P R E S E N T A :**

**LÉSTER AUGUSTO ALFONSO DÍAZ**

Dirigida por:

Dra. Graciela Binimelis de Raga

MEXICO, D.F

NOVIEMBRE, 2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos

Hay un gran número de personas a las que quisiera agradecer por su contribución al feliz término de esta investigación. En primer lugar, a mi tutora, la Dra. Graciela Binimelis de Raga por esta oportunidad de realizar mi doctorado en la Universidad Nacional. Gracias a su apoyo, confianza, talento y determinación he podido recorrer todo el trayecto. No exagero si digo que sus atenciones en todo esta aventura han sido muchas, y le estoy profundamente agradecido por los esfuerzos invertidos en mi formación. Finalmente, al invitarme a realizar mi doctorado aquí en México, me permitió relanzar mi carrera como investigador.

A los miembros del Comité tutorial Dr. Darrel Baumgardner y M. en C. Armando Báez. En especial quisiera agradecer a Darrel su continua orientación. Su experiencia y consejo hicieron más fácil superar muchos de los escollos que aparecieron durante los tres años de trabajo. A la Dra. Telma Castro por su apoyo, y no solo en las cuestiones científicas, que hicieron más fácil mi adaptación a mi nueva vida en México, y de cuya paciencia sigo abusando hasta hoy en día.

A todos los sinodales, que con sus sugerencias y críticas oportunas mejoraron muchísimo el resultado final.

Quisiera agradecer al Dr. Sasha Madronich de NCAR, y la Dra. Mireya Moya del grupo de Física de Aerosoles, por ser mis consultores en muchas cuestiones de química. Sus consejos le dieron mucho más nivel y consistencia a la parte química de la investigación. En especial debo a Sasha mi interés incipiente por la cinética química.

Un agradecimiento muy especial a mi amigo Daniel Martínez, del Instituto de Meteorología, en la Habana, que fue la persona que me introdujo en este campo de la Física de las Nubes durante nuestro trabajo conjunto en la Habana, y cuyo talento y dedicación admiro mucho.

Para mi amigo el Dr. Alberto García del CINVESTAV del IPN, una mención muy especial. Su apoyo y colaboración constante durante los difíciles años noventa en Cuba, me permitieron mantenerme en el campo de la investigación y venir finalmente a México a continuar mis estudios. Su amistad y comprensión de nuestra necesidad de superación forman parte importante de la prehistoria de esta tesis doctoral.

Al personal tanto científico como administrativo del Centro de Ciencias de la Atmósfera, que siempre nos apoyó.

A la Coordinación del Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra por su apoyo en cada una de las fases de la investigación, en especial a las chicas que con tanta dedicación nos atendieron: Maru, Gloria, Mónica, Aracely y María Luisa.

A mi amigo César Terrero, que siempre me ha acompañado en mis proyectos y ha compartido todos mis sueños

A todos mis amigos del Posgrado: Oscar, José Carlos, Rodrigo, Mónica, Fernando, Jesús, Claudia, Adriana, Paty, Lilia, Esther que con su generosa amistad me hicieron sentir como en casa.

Quiero agradecer a la LNAM, a cuya hospitalidad y generosidad para los apoyos a la investigación debo mi estancia en México, que fue financiada con una beca de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEF).

Y a mi padres, Domingo y Marta, y a mis hermanos Malva y Alexis, que están en Cuba, pero que siempre han estimulado mis ambiciones y mis sueños.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas  
UNAM a difundir en formato electrónico e impre.  
contenido de mi trabajo recepción

NOMBRE:

Alfonso Díaz

FECHA:

11/11/2002

FIRMA:

CAPITULO 1 .....	1
Introducción.....	1
1.1 Las nubes y la química de la tropósfera.....	1
1.2 Tratamiento de los procesos químicos en modelos de nube convectiva con microfísica explícita...3	
1.3 Objetivos de la investigación.....	5
 CAPÍTULO 2 .....	 7
 LOS PROCESOS FÍSICOS DE FORMACIÓN Y DESARROLLO DE LAS NUBES Y SU IMPLEMENTACIÓN EN EL MODELO DE NUBE CONVECTIVA .....	 7
2.1  Introducción .....	7
2.2  Proceso de nucleación.....	8
2.2.1 Parametrización del proceso de nucleación heterogénea.....	8
2.2.2 Método de Berry (1967).....	12
2.3  Crecimiento de una gota por condensación .....	14
2.3.1 Crecimiento de una población de gotas por condensación.....	16
2.3.2 Algoritmo para el cálculo de la condensación de una población de gotas: Método de Kovetz y Olund (1969).....	17
2.3.3 Algoritmo numérico para el cálculo de la condensación.....	18
2.4  Procesos de colisión y coalescencia.....	19
2.4.1 Algoritmo numérico para la solución de la ecuación de coalescencia: Método de Berry y Reinhardt (1974).....	20
2.5  Proceso de Fragmentación .....	22
2.5.1 Algoritmo numérico para el cálculo de la fragmentación.....	23
2.6  Dinámica y termodinámica .....	24
2.7  Métodos numéricos de solución .....	29

<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>34</b>
<b>PRINCIPALES PROCESOS RELACIONADOS CON LA QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN Y SU IMPLEMENTACIÓN EN EL MODELO DE NUBE CONVECTIVA.....</b>	<b>34</b>
3.1 Introducción .....	34
3.2 El modelo químico .....	34
3.2.1 Remoción de aerosoles.....	35
3.2.3 Absorción y desorción de gases.....	37
3.2.4 Reacciones en fase acuosa.....	39
3.2.5 Reacciones de oxidación en fase acuosa .....	43
3.2.6 Cálculo de la condensación / evaporación .....	45
3.2.7 Cálculo de la coalescencia .....	45
3.2.8 Algoritmo numérico de solución del modelo químico .....	46
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>48</b>
<b>EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DEL MODELO QUÍMICO.....</b>	<b>48</b>
4.1 Introducción .....	48
4.2 Ecuaciones del modelo (caso de espectro monodisperso).....	48
4.3 Resultados de las simulaciones para un espectro monodisperso .....	49
4.5 Influencia del espectro .....	55
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>62</b>
<b>APLICACIONES DEL MODELO Y RESULTADOS .....</b>	<b>62</b>
<b>ESTIMANDO EL IMPACTO DE LAS EMISIONES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS EN LA QUÍMICA DE LAS NUBES: LA INFLUENCIA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....</b>	<b>62</b>
5.1 INTRODUCCIÓN.....	62
5.2 Resultados .....	64

5.2.1 Influencia de la composición de los CCN .....	66
5.2.2 Cálculo del pH .....	67
5.3 CONCLUSIONES .....	75
CAPÍTULO 6 .....	77
Conclusiones y recomendaciones.....	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81
APÉNDICE 1.....	85
SISTEMA DE ECUACIONES PARA LA CINÉTICA DE FASE ACUOSA .....	85
APÉNDICE 2.....	88
ESTIMATING THE IMPACT OF NATURAL AND ANTHROPOGENIC EMISSIONS ON CLOUD CHEMISTRY. PART I: SULFUR CYCLE.....	88
APÉNDICE 3 .....	112
ESTIMATING THE IMPACT OF NATURAL AND ANTHROPOGENIC EMISSIONS ON CLOUD CHEMISTRY. PART II. THE INFLUENCE OF ORGANIC COMPOUNDS. ....	112

## RELACIÓN DE FIGURAS

Fig. 2.1. Razón de sobresaturación de equilibrio, en función del tamaño de una gota de disolución. El CCN es de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y tiene un radio de $0.18 \mu\text{m}$ .....	10
Fig. 4.1. Evolución temporal del $\text{H}_2\text{O}_2$ en fase gaseosa para S1, S3.....	50
Fig. 4.2. Evolución temporal del $\text{SO}_2$ en fase gaseosa para S1, S3.....	51
Fig. 4.3. Evolución temporal del pH para S3,S4. ....	52
Fig. 4.4. Evolución temporal de las especies (S(IV), S(VI), $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en fase acuosa.....	53
Fig. 4.5. Evolución temporal de la concentración de peróxido de hidrógeno en fase gaseosa para las simulaciones S5 y S6.....	53
Fig. 4.6. Evolución temporal de la concentración de dióxido de azufre en fase gaseosa para las simulaciones S2 y S6.....	54
Fig. 4.7. Variación en el tiempo de la distribución de gotas con parámetros: $N_d = 50 \text{ cm}^{-3}$ , $\text{LWC} = 1 \text{ g m}^{-3}$ , y $r_m = 16 \mu\text{m}$ .....	56
Fig. 4.8. Concentración en fase acuosa de $\text{H}_2\text{O}_2$ vs radio de las gotas para tres diferentes tiempos (2, 600, 1800 s).....	57
Fig. 4.9. Evolución en el tiempo de la concentración del $\text{H}_2\text{O}_2$ en fase gaseosa para la simulación E1. ....	58
Fig. 4.10. Dependencia del pH del radio de las gotas para la simulación E1, a los 2 y 600 s.59	
Fig. 4.11. Evolución en el tiempo de la concentración del $\text{H}_2\text{O}_2$ en fase gaseosa para las simulaciones E1 y E2.....	60
Fig. 4.12. Concentración del $\text{H}_2\text{O}_2$ vs radio de las gotas a los 600 s, para las simulaciones E1 y E2. ....	61
Fig. 4.13. Concentración de S(VI) vs radio de las gotas a los 2 y 600 s, para la simulación E2. ....	61
Fig. 5.1. Sobresaturación crítica en función del radio de las gotas para los casos inorgánicos (CIC) y inorgánico+orgánico (IOC).....	65
Fig. 5.2. Dependencia de la concentración de gotas con la altura para los casos de composición inorgánica (CIC) y Orgánica+Inorgánica (IOC). ....	66
Fig. 5.3. Concentración (ppb) como función de la altura para los gases $\text{H}_2\text{O}_2$ , HCHO y HCOOH a los 36 min.....	68
Fig. 5.4. pH en tres niveles de la nube a los 44 min s para el caso sin reacciones en fase acuosa.....	69
Fig. 5.5. pH a los 2000 m para $t=2640$ s en los casos con y sin reacciones en fase acuosa y diferentes concentraciones iniciales de HCOOH.....	70
Fig. 5.6. $\text{H}_2\text{O}_2$ (ppb) como función de la altura para los casos con o sin reacciones en fase acuosa.....	71
Fig. 5.7. Concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$ en fase acuosa para los casos con (APR1) y sin (NAPR1) reacciones en fase acuosa. ....	72
Fig. 5.8. Concentración en fase acuosa del ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) <sub>aq</sub> a las alturas de 1000 y 2800 m para el caso con reacciones en fase acuosa y una concentración inicial del gas de 1 ppb.....	73
Fig. 5.9. pH a los 2000 m para $t=44$ min s en los casos con y sin reacciones en fase acuosa para una concentración inicial de HCOOH de 1 ppb.....	74



## RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 3.1 Especies en fase acuosa y gaseosa que aparecen en la ecuación (3.3) .....	37
Tabla 3.2 Reacciones de equilibrio .....	39
Tabla 3.3 Especies en fase acuosa .....	44
Tabla 3.4 Reacciones en fase acuosa. Las constantes de reacción han sido tomadas de Seinfeld y Pandis (1998) .....	44
Tabla 4.1. Simulaciones. ....	49
Tabla 4.2. Simulaciones. ....	55
Tabla 5.1. Resultados obtenidos para las simulaciones en los casos CIC y IOC. ....	67
Tabla 5.2. Simulaciones para los casos con alta (20 ppb) y baja (1 ppb) concentraciones de fondo de SO <sub>2</sub> . ....	67

## Abstract

Organic compounds in the aqueous and aerosol phase have been included for the first time, in a cloud chemistry eulerian model with explicit microphysics. The model includes the microphysical processes of heterogeneous nucleation, condensation and coalescence, and has been coupled to an aqueous chemistry module within a dynamical framework that considers a cylindrical cloud.

Raindrop spectra are calculated from nucleated cloud condensation nuclei (CCN), by taking into account distributions and chemical compositions. Condensation rates depend on drop size, and coalescence and breakup are considered rigorously. The ice phase is not included in the model, and only clouds of small vertical extent are studied.

The aqueous phase and gas phase chemistry, and the mass transfer between different sizes by microphysical processes (nucleation, condensation, coalescence and breakup) are studied in detailed. The sensitivity of the cloud and precipitation development with respect to CCN organic composition was simulated, by using a modified Köhler equation.

The sensitivity of the cloud and precipitation development to chemical composition and solubility was tested, as well as the influence of microphysical and dynamical processes in the final chemical composition of precipitation, for both the sulfur cycle and the case with organic composition. For the organic case, when ambient gaseous concentration of  $\text{SO}_2$  and  $\text{HCOOH}$  are comparable, the importance of formic acid in determining the pH is clearly observed.

The complexity of the processes involved in cloud chemistry has discouraged investigators from simultaneously treating all aspects of multiphase chemistry and microphysics. Therefore, the description of cloud processing in most currently available box and eulerian cloud models focuses either on detailed microphysics or on complex multiphase chemistry. In general, the chemical conversions in the liquid phase are described only in a few aggregated drop categories, or strongly simplified chemical mechanisms are used. This dissertation is an effort toward the solution of this complex problem.

## Resumen

En este trabajo de tesis, por primera vez, se han incluido los compuestos orgánicos en fase acuosa y en fase aerosol en un modelo euleriano de química de nubes con microfísica explícita. El mismo tiene en cuenta los procesos microfísicos de activación, condensación y coalescencia y se ha acoplado a un módulo de química de fase acuosa. Aunque se ha hecho hincapié en los aspectos microfísicos y microquímicos, la dinámica de la nube ha sido contemplada, con un esquema simplificado que considera una nube cilíndrica.

Las distribuciones por tamaños de las gotas son calculadas, a partir de las distribuciones y composiciones químicas de los núcleos de condensación de nube (CCN) que les dieron origen. Las tasas de condensación dependen del tamaño, y procesos de gran importancia como la coalescencia y la fragmentación han sido tenidos en cuenta rigurosamente. La descripción de la fase sólida (hielo) ha sido excluida, y nos hemos concentrado en el estudio de nubes marítimas de poca extensión vertical.

La química ha sido trabajada con suficiente detalle, y las ecuaciones que describen la evolución tanto de los gases como las especies en fase acuosa debido a la activación, condensación, coalescencia y por factores dinámicos están contempladas.

Un resultado fundamental de la investigación ha sido el cálculo de la influencia de los compuestos orgánicos en la generación del espectro de gotas, utilizando una ecuación de Köhler modificada.

Las simulaciones muestran la influencia de los cambios en la solubilidad y las concentraciones en la formación del espectro de gotas, así como la importancia de los factores de tipo microfísico y dinámico en la composición química de la precipitación, tanto para el ciclo del azufre como para el caso con una composición mixta (fase inorgánica+ fase orgánica).

Para el caso orgánico, cuando las concentraciones en fase gaseosa de los gases orgánicos e inorgánicos son comparables, la importancia de los ácidos orgánicos en la acidez resultante de las gotas resulta muy clara.

El formalismo desarrollado resulta muy prometedor, porque se sitúa en la corriente principal de investigaciones de química multifásica, con tratamiento explícito de la precipitación. Aunque la complejidad de estos estudios ha descorazonado a muchos

investigadores que se han concentrado en uno solo de los muchos aspectos de este problema, el objetivo a largo plazo es desarrollar herramientas que hagan hincapié tanto en los aspectos químicos como microfísicos del fenómeno.

Nuestra investigación es un paso hacia una descripción completa de estos procesos.

# CAPITULO 1

## Introducción

La química de la atmósfera es un factor controlador del medio ambiente de nuestro planeta. Debido a ella, cambios globales sin precedentes están ocurriendo: las concentraciones de los gases de invernadero se incrementan, el ozono estratosférico está disminuyendo, y el cambio de composición en la atmósfera probablemente ha limitado su capacidad para "autolimpiarse" a través de la oxidación.

Estos cambios globales, que amenazan las condiciones en que se desenvuelve la vida, pueden ser debidos a la industrialización, deforestación y otras actividades humanas. Debido a esto, las temperaturas pueden estar incrementándose y los niveles de radiación ultravioleta y contaminantes van en aumento.

Dentro de todo este complejo panorama, las nubes son protagonistas. Se forman debido a la condensación del vapor en partículas de aerosol en masas de aire sobresaturadas, y juegan un papel fundamental en el sistema climático. Cerca del 60% de la superficie de la tierra está cubierta por nubes, y aunque éstas solo ocupan un 7% del volumen total de la tropósfera constituyen una de las principales variables en la determinación de la energía absorbida por el sistema climático (Arking, 1991). A su vez participan en los procesos de transporte vertical, remoción, difusión, reacciones químicas y formación de nuevas especies tanto en fase gaseosa como de aerosol, lo que hace que su impacto en la química de la tropósfera sea sumamente importante.

### 1.1 Las nubes y la química de la tropósfera

Las nubes pueden afectar la química de la tropósfera de muchas formas, De hecho, ellas redistribuyen los gases y los aerosoles emitidos y formados en la superficie terrestre desde la capa límite hasta la tropósfera libre, y en algunos casos, hasta la estratósfera. Interactúan con la radiación solar y de onda larga emitida por la tierra afectando la fotoquímica y el balance radiativo. Además, producen precipitación, que es un mecanismo muy eficiente para la remoción de gases y aerosoles. Finalmente, ellas constituyen un medio ideal para muchas reacciones químicas que no tienen lugar en la fase gaseosa. Por ejemplo,

los estudios de modelación (Fuzzi, 2001) demuestran que mas del 70% de la oxidación global ocurre en las gotas de nube.

Las especies en fase acuosa son producto de la incorporación de sustancias solubles a partir de la nucleación, de la difusión de especies en fase gaseosa y de las reacciones que forman diferentes productos. Su importancia ha sido ampliamente reconocida por muchos autores (Fuzzi, 2001; Chameides, 1984).

Dos familias de especies químicas son claves en las reaciones que ocurren en las nubes: los compuestos del azufre y los compuestos orgánicos. Se conoce mucho de las reacciones en las gotas para el ciclo del azufre, sin embargo, el caso orgánico no está suficientemente estudiado y el conocimiento de la composición del agua de precipitación es muy limitado (Saxena y Hildemann, 1996). Por lo tanto, la descripción de la química de los compuestos orgánicos en un medio multifásico es uno de los grandes retos de la química de la atmósfera.

Al ser la atmósfera un medio multifásico, la química de la tropósfera debe considerar la influencia de todas las fases: la gaseosa, la sólida (aerosoles y partículas de hielo) y la líquida (gotas de nube y precipitación y aerosoles húmedos). La descripción de cada uno de ellos es incompleta sin la descripción del sistema como un todo.

Otro factor importante en la química de las nubes está vinculado al hecho de que la composición de las gotas depende de su tamaño. Los resultados de los modelos (Hegg y Larson, 1990) muestran que las tasas de conversión de sulfuros (S(IV)) a sulfatos (S(VI)) son mucho mayores cuando se considera de forma explícita el tamaño de las gotas y los esquemas gruesos ("bulk") son desechados, esto es debido a la dependencia del pH del tamaño de las gotas lo que genera tasas diferenciadas de producción de sulfatos. La limitante en este caso es la falta de datos experimentales que nos permitan detectar las inhomogeneidades en la composición asociadas con los diferentes tamaños de gotas.

Finalmente, nuestro conocimiento de la química de la precipitación está fundamentalmente relacionado con las nubes calientes. Los procesos en fase sólida no están prácticamente estudiados, son un campo prácticamente virgen para la investigación, y constituyen uno de los principales retos para el futuro.

## 1.2 Tratamiento de los procesos químicos en modelos de nube convectiva con microfísica explícita

Como vimos en la sección anterior, la composición química de las gotas de nube y precipitación es dependiente del tamaño, esto le confiere una gran importancia a los modelos de nube con microfísica explícita. En este marco adquiere un especial interés la modelación del impacto de los contaminantes, tanto aerosoles como gases en los espectros de gotas y en la composición química de la lluvia.

Los primeros modelos de nube convectiva datan de la década de los años sesenta y en ellos la microfísica era tratada de forma parametrizada, utilizando expresiones relativamente sencillas para los procesos de autoconversión y colección. De ese período es el modelo de Asai y Kasahara (1967), que incluía un formalismo dinámico unidimensional relativamente sencillo y muy utilizado en variantes posteriores, y una gama bastante reducida de procesos físicos, hasta modelos con mayor complejidad en el tratamiento de la física de la formación de la precipitación, por ejemplo el de Ogura y Takahashi (1971).

El siguiente paso era calcular los espectros de gotas. Los primeros modelos de este tipo que incluían la dinámica de la nube fueron elaborados a principios de la década de los setenta. Se destacan los de Ogura y Takahashi(1973), Clark(1973), Cotton (1972) y Danielsen et al. (1972), en los que se calculaba la evolución de los espectros de gotas bajo la influencia de una serie de procesos físicos, como son la condensación y la colisión y coalescencia, que era modelada resolviendo la ecuación estocástica de coalescencia (SCE).

La SCE es una ecuación integrodiferencial muy compleja y por tanto requiere la utilización de métodos numéricos especialmente elaborados para la misma (Berry, 1967; Berry y Reinhardt, 1974; Bleck, 1970; Tzivion et al., 1987; Bott 1998). En los primeros esfuerzos los autores hallaron la solución utilizando un método numérico que conserva en alto grado el contenido de agua, pero no acoplaron la ecuación con un formalismo dinámico adecuado, aspecto tenido en cuenta por Ogura y Takahashi (1973), Clarke (1973) y Cotton (1972). Un paso muy importante en la modelación con microfísica explícita fue dado por Hall (1980), con un modelo bidimensional que incluye la fase sólida, aunque no existe una ecuación estocástica para el hielo. El modelo de Hall continúa siendo, hasta hoy en día, uno de los más completos elaborados. Existen en la actualidad bastantes variantes de modelos con microfísica explícita formulados durante la década de los años ochenta y noventa como

son el modelo tridimensional elaborado por Kogan (1991), con un tratamiento explícito de la formación de la precipitación, y con la fase sólida incluida (Ovtchinnikov y Kogan, 2000).

Las concentraciones de las especies en fase acuosa dependen del tamaño de las gotas, y varían en el tiempo debido a los diferentes procesos microfísicos (activación, condensación, coalescencia y fragmentación) y dinámicos (advección, difusión turbulenta, arrastre), lo que a su vez influye en las tasas de reacción de las diferentes especies.

Feingold et al. (1998) clasificó de la siguiente forma a los modelos de química de la precipitación, teniendo en cuenta la complejidad en la descripción de los procesos microfísicos y dinámicos:

### **1) Modelos con una microfísica y química complejas pero con una pobre descripción de los procesos dinámicos.**

Esta categoría de modelos incluye a los modelos de caja ("box-models") o modelos cero-dimensionales (Chameides, 1984), modelos de parcela (Hegg y Larson, 1990, Bower y Choulaton, 1993). La ventaja de estos modelos es que consideran una red móvil (que se mueve al mismo tiempo que van creciendo los núcleos de condensación de nube (CCN por sus siglas en inglés) y las gotas por condensación) en lugar de una red fija. La red móvil permite no hacer diferencias entre aerosoles y gotas. Además, al no haber necesidad de interpolación durante el crecimiento por condensación, se eliminan los problemas asociados con la difusión numérica.

### **2) Modelos con una dinámica compleja pero con descripción poco compleja de los procesos microfísicos y químicos.**

Estos modelos tienen la desventaja de que utilizan una microfísica y química parametrizada, que no considera el tamaño de las gotas, y por lo tanto, errores sustanciales son introducidos durante el cálculo del pH (calculado a partir de la concentración del ión  $H^+$  /  $pH = -\log_{10}([H]^+)$  del agua de nube, como ha sido demostrado por Pandis et al. (1990) y otros autores. Por ejemplo, la sola consideración de un equilibrio entre las concentraciones en fase gaseosa y acuosa (ley de Henry) puede llevar a serias discrepancias



entre los modelos bulk (con microfísica parametrizada) y los modelos con microfísica explícita (Hegg y Larson, 1990).

### 3) Modelos con un balance entre dinámica, microfísica y química.

En esta categoría podemos incluir el modelo bidimensional de Flossman (1994) y el "trajectory ensemble model" de Feingold (1998). El modelo de Alfonso y Raga (2002), y que será descrito con detalle en este informe, debe ser incluido en esta categoría.

## 1.3 Objetivos de la investigación

El objetivo fundamental de la investigación es la formulación de un modelo de nube con microfísica explícita, que describa los principales procesos microfísicos, dinámicos y químicos que definen el desarrollo de la precipitación en las nubes convectivas de extensión vertical limitada. La influencia tanto de los aerosoles en el espectro de gotas como de los diferentes gases en la composición química y el pH de la precipitación en superficie, ha sido considerada.

En una primera fase de la investigación, el ciclo del azufre ha sido estudiado en detalle, y la influencia de los aerosoles, y de los gases como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la composición química del agua en superficie ha sido estudiada. El modelo ha sido aplicado al área de estudio del Golfo de Campeche, donde se observan nubes convectivas pequeñas y se han reportado altos niveles de contaminación.

En una segunda fase se han incluido los compuestos orgánicos en aerosoles y gases y se ha hecho una evaluación del impacto de los mismos en el desarrollo de la precipitación y en la acidez de las gotas. La influencia de la parte orgánica soluble en la distribución de gotas ha sido incluida a través de la ecuación de Köhler modificada (Mircea et al, 2002), y la fase acuosa ha sido tratada con un nivel aceptable de complejidad. Aunque otros autores han trabajado sistemas en fase acuosa más complejos (Chameides, 1984), hasta el momento la química orgánica no había sido incluida de forma simultánea en aerosoles y en las gotas en un modelo con una dinámica, una microfísica y una química con este nivel de detalle, lo que le da una gran importancia a nuestra investigación.

Esta tesis consta de seis capítulos y tres anexos. En el Capítulo 2 se describe en detalle el modelo de nube, así como las parametrizaciones y los algoritmos numéricos utilizados. En el Capítulo 3 exponemos en detalle el modelo químico, y en el Capítulo 4 evaluamos el desempeño del mismo. El Capítulo 5 exponemos brevemente algunas de las aplicaciones del modelo y los resultados obtenidos. El Capítulo 6 está dedicado a las conclusiones. Tres anexos han sido incorporados, el primero de ellos detalla las ecuaciones que describen la cinética de fase acuosa, los anexos 3 y 4 son dos artículos publicados: uno de ellos describe el ciclo del azufre, el otro, la influencia de los compuestos orgánicos en el desarrollo de la precipitación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO 2

# Los procesos físicos de formación y desarrollo de las nubes y su implementación en el modelo de nube convectiva

### 2.1 Introducción

La formación y evolución de las nubes convectivas es un fenómeno de extremada complejidad. Esto se refleja en los modelos, que deben describir escalas espaciales y temporales muy diferentes, y desde los procesos relacionados con la dinámica, hasta la formación y el crecimiento de gotas a partir de los CCN (la microfísica). Por otro lado, todos estos fenómenos tienen tiempos característicos muy diferentes.

Siguiendo la definición dada por Kogan et al. (1984), podemos definir a un modelo numérico de nube como:

- 1) Un sistema de ecuaciones que describen la evolución espacio-temporal de los diferentes parámetros de la atmósfera (por ejemplo, temperatura, presión, humedad, velocidad)
- 2) Las condiciones iniciales y de frontera.
- 3) Un algoritmo de solución de nuestro sistema de ecuaciones.
- 4) Un programa de computadora que nos permita "realizar" nuestro algoritmo numérico.

Los modelos numéricos difieren según se traten estos elementos. La complejidad de los procesos relacionados con la nubosidad implica que no podemos resolver todos los procesos a partir de "primeros principios". Por tanto, los modelos son en parte semiempíricos, y esto se refleja en el uso de parametrizaciones para la descripción de diversos procesos. En este capítulo de la tesis, vamos a exponer las ecuaciones y parametrizaciones de los procesos dinámicos y microfísicos de nuestro modelo, conjuntamente con los métodos numéricos y los algoritmos de solución de las mismas.

## 2.2 Proceso de nucleación

La **nucleación** es el proceso espontáneo mediante el cual la fase líquida se forma a partir de la fase gaseosa, como resultado de fluctuaciones espaciales y temporales de temperatura y densidad. Existen dos tipos de nucleación, la **homogénea**, que ocurre cuando no hay otras sustancias ni partículas sólidas, y prácticamente solo se da en condiciones de laboratorio. Efectivamente, las observaciones demuestran, que son necesarias humedades relativas de varios cientos por ciento para formar gotas en una masa homogénea de vapor de agua (**nucleación homogénea**).

Como las humedades relativas en una nube están en un rango entre 100-101% (o lo que es lo mismo, sobresaturaciones entre el 0.1 y 1 %) la formación de gotas en la atmósfera ocurre por la vía de la **nucleación heterogénea** en la que intervienen partículas de aerosol. Las partículas de aerosol capaces de formar gotas a bajas sobresaturaciones son los núcleos de condensación de nube (CCN). En la próxima sección vamos a discutir las parametrizaciones utilizadas para describir este proceso.

### 2.2.1 Parametrización del proceso de nucleación heterogénea

Uno de los problemas más difíciles de describir en un modelo es precisamente el espectro de gotas formadas a partir de los CCN que ascienden con la parcela, y las cuales se forman a partir de la nucleación heterogénea en la base de la nube. Es por eso que el conocimiento de la distribución y composición de los aerosoles es muy importante. Los CCN son higroscópicos y muchos comienzan su crecimiento en regiones donde la humedad es menor al 100%, manteniéndose en equilibrio con el medio ambiente circundante. Por tanto, necesitamos calcular la distribución de gotas por tamaños en la base de la nube:

$$n(r,0) = n(r_0) \quad (2.1)$$

donde  $n(r,0)$  es la distribución de inicial de gotas,  $r$  es el radio de las gotas y  $r_0$  el radio inicial de las gotas.

La ecuación de crecimiento, que describe la difusión de vapor hacia los CCN requiere para su integración de pasos de tiempo extremadamente pequeños (entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  segundos). Por lo tanto, es muy costoso calcular de forma explícita la evolución de los CCN hasta formar las gotas. La ecuación que describe a los aerosoles en equilibrio con su medio ambiente a una sobresaturación dada es la ecuación de Köhler, que tiene la forma (Pruppacher y Klett, 1997):

$$S = \frac{A}{r} - \frac{Br_N^3}{r^3} \quad (2.2)$$

donde

$$A = \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T}, \quad B = \frac{\nu\Phi_s \varepsilon M_w \rho_N}{M_N \rho_w} \quad (2.3)$$

Aquí  $\nu$  es el número de iones resultado de la disociación de la sal en la partícula (para el NaCl  $\nu=2$ , para el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $\nu=3$ ),  $\sigma$  es la tensión superficial,  $\varepsilon$  es la solubilidad,  $R_v$  es la constante del gas para el vapor,  $T$  es la temperatura,  $M_N$  y  $M_w$  son los pesos moleculares de la sal en el CCN y el agua respectivamente,  $\Phi_s$  es el coeficiente osmótico,  $\rho_N$  y  $\rho_w$  son las densidades del CCN y del agua,  $r_N$  inicial de la partícula y  $r$  es el radio de equilibrio a la sobresaturación  $S$ .

En la ecuación (2.2), el término  $A/r$  puede ser interpretado como un "término de curvatura", que expresa el aumento de la razón de sobresaturación sobre una gotita, frente al correspondiente a una superficie plana. El término  $Br_N^3/r^3$  puede considerarse como el término de disolución, puesto que expresa la disminución de la presión de vapor debida a la presencia del soluto. La curva resultante, denominada de Köhler, viene expresada en la Fig. 2.1.

Debido al efecto de disolución, una gota de muy chico puede encontrarse en equilibrio a humedades relativas inferiores al 100%. A medida que la humedad relativa va creciendo, la gotita tenderá a crecer hasta que sea lo bastante grande para quedar de nuevo en equilibrio.

La sobresaturación crítica ( $S_c$ ) corresponde al pico de la curva de Köhler, para la cual el radio de equilibrio es  $r_c$ , que es el radio crítico (Ver Fig. 2.1). Hasta ese punto, para que la

gota creciera era preciso que la humedad relativa fuera aumentando, pero para  $r > r_{act}$ , el vapor se difundirá hacia la gota que continuará creciendo, sin necesidad de un nuevo aumento adicional de la razón de saturación ambiental. Se dice que un CCN está activado, cuando la gota formada sobre el mismo alcanza el tamaño  $r_{act}$ .

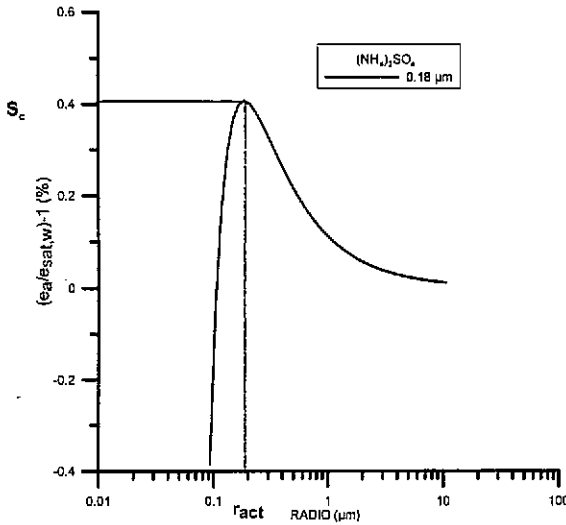


Fig. 2.1. Razón de sobresaturación de equilibrio, en función del tamaño de una gota de disolución. El CCN es de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y tiene un radio de  $0.18 \mu\text{m}$ .

(i) Cálculo del número de gotas activadas

Para calcular el número de gotas activadas  $N_{CCN}$ , utilizamos la sobresaturación  $S$  calculada por el modelo, que es utilizada como la sobresaturación crítica ( $S_c$ ) para un CCN de radio crítico  $r_{act}$ . Por lo tanto tenemos:

$$S = S_c = \left[ \frac{4A^3}{27B(r_{act})} \right]^{1/2} \text{ y para el radio crítico: } r_{act}^3 = \left( \frac{4}{27} \right) \left( \frac{A^3}{BS_c^2} \right) \quad (2.4)$$

donde A y B están definidos en las expresiones 2.3. El número total de gotas activadas lo obtenemos integrando la función de distribución para los CCN de la siguiente forma:

$$N_r = \int_{r_{act}(S_r)}^{\infty} n(r) dr \quad (2.5)$$

$r_{act}(S_r)$  es calculado según (2.4), y  $n(r)$  es la distribución por tamaños de los CCN.

(ii) *Cálculo de radio inicial de los CCN activados*

Una vez calculada la concentración, el problema, por tanto, consiste en calcular el radio inicial de las gotas formadas a partir de los CCN de determinado radio.

En los años 70 y 80 se desarrollaron parametrizaciones para describir este proceso sin necesidad de recurrir al costoso problema de integración discutido anteriormente.

En nuestro modelo, utilizamos la parametrización desarrollada por Ivanova et al. (1977), para calcular el radio de los CCN activados en la base de la nube, o sea, cuando la humedad relativa es 100%. Los CCN activados tienen el radio de equilibrio a la sobresaturación dada si crecieron a partir de núcleos con radio  $r < r^*$ , donde

$$r^* = 0.09w^{0.16} \quad (2.6)$$

aquí  $w$  es la velocidad vertical en m/s,  $r$  es el radio de partícula de CCN en micrómetros.

El radio inicial para las gotas formadas a partir de CCN con radios  $r > r^*$  se calcula multiplicando el radio inicial de los CCN por una función, que en general depende del radio (Kogan, 1991), pero en particular puede ser una constante. En este caso escogimos el valor de  $m=5$  reportado por Kogan et al. (1984). En la expresión (2.6) el radio disminuye con el aumento de la velocidad vertical, esto nos quiere decir que la partícula tuvo menos tiempo de crecer durante su aproximación a la base de la nube. O sea, las partículas en corrientes ascendentes más intensas tienen menos tiempo de crecer, y por lo tanto, de alcanzar su radio de equilibrio, que las partículas en corrientes débiles. Los CCN de mayor tamaño, que tienen una tasa de crecimiento más lenta, no alcanzan su radio de equilibrio en la base de la nube.

(iii) *Actualización del espectro de CCN después de la activación*

Finalmente actualizamos la distribución de CCN después de la activación. La concentración final se reduce en la cantidad  $N_c$ . La distribución  $n(r)$  es truncada y solo se conservan las partículas con  $r < r_{ac}$

De esta forma podemos definir la distribución inicial de gotas  $n(r_0)$  a partir de la distribución inicial de CCN. Este esquema es considerablemente mejor que utilizar simplemente la ecuación:

$$N(s) = CS^k \quad (2.7)$$

que no nos da información sobre la distribución por tamaños.

## 2.2.2 Método de Berry (1967)

A continuación se explica en detalle el formalismo utilizado para describir las distribuciones por tamaños, tanto de gotas como de aerosoles.

Las gotas se clasifican en categorías por tamaños según la escala logarítmica propuesta por Berry (1967). La masa y el radio se calculan en la forma:

$$m(J) = m_0 2^{\frac{(J-1)}{J_0}} \quad (2.8)$$

$$r(J) = r_0 2^{\frac{(J-1)}{3J_0}} \quad (2.9)$$

donde  $m_0$  y  $r_0$  es la masa y radio respectivamente de las gotas y los aerosoles en la categoría más pequeña respectivamente, y  $J_0$  es una constante, en el caso analizado,  $J_0=2$ . El índice  $J$  va barriendo valores enteros, obteniéndose de esta forma una discretización mucho más eficiente. Por ejemplo, si el radio inicial es de  $1\mu\text{m}$ , solo se necesitan 73 categorías para obtener una discretización de la rejilla hasta  $4096\mu\text{m}$ .

Para las gotas y los aerosoles definiremos las funciones de distribución  $f(x,y,z,r,t)$  y



$n(x,y,z,r,t)$ , que dependen de las coordenadas espaciales, del tiempo y del radio de las partículas. La expresión:

$$dN_{CCN} = n(r, t)dr \quad (2.10)$$

nos define la cantidad de CCN por unidad de volumen en el tiempo  $t$  y con radios de los núcleos de condensación entre  $r$  y  $r+dr$  (Kogan, 1991). De igual forma

$$dN_r = f(r, t)dr \text{ es la cantidad de gotas con radios entre } r, r+dr \quad (2.11)$$

En nuestro caso concreto, vamos a considerar tres funciones de distribución:

- 1) una para los aerosoles, con un intervalo de tamaños desde  $0.0041 \mu\text{m}$  hasta  $5.96 \mu\text{m}$ .
- 2) una segunda distribución para las gotas entre  $0.0041$  y  $1 \mu\text{m}$ .
- 3) una tercera distribución para las gotas entre  $1$  y  $4096 \mu\text{m}$ .

Todas las funciones de distribución son representadas en el espacio discreto de la variable  $J$ , transformándose a partir de la condición:

$$f(r)dr = f_d(J)dJ \quad (2.12)$$

A partir de esta relación obtenemos que la función en el espacio discreto tiene la forma:

$$f_d(J) = f(r)r(J)(\ln 2 / J_0) \quad (2.13)$$

Por tanto según el formalismo de Berry, la expresión (2.5) para el cálculo del número total de gotas activadas se reescribe en la forma:

$$N_r = \int_{r_{crit}(S_c)}^{\infty} n(r)dr = \sum_{J=1}^{J=J_{max}} f_d(J) \quad (2.14)$$

donde  $f_d$  es la función de distribución en el espacio discreto (para los aerosoles el índice  $J$  toma valores de 1 a 49, con radios que varían desde  $0.0041$  hasta  $5.96 \mu\text{m}$ ).

## 2.3 Crecimiento de una gota por condensación

La ecuación de crecimiento de una gota por difusión a partir de primeros principios se deduce a partir de las siguientes hipótesis: una parcela cerrada al intercambio de masa, compuesta de una mezcla binaria ideal de aire seco y vapor de agua; nucleación heterogénea considerando una sola especie de aerosol atmosférico; y campos de transferencia de masa y de calor con simetría esférica.

Para analizar el crecimiento por condensación de una gota partimos de la ecuación de difusión para la densidad del vapor de agua, que tiene la forma:

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = D_v \nabla^2 \rho_v \quad (2.15)$$

aquí  $D_v$  es el coeficiente de difusión del vapor y  $\rho_v$  es la densidad. Al escribir esta ecuación, que describe un proceso no estacionario, hemos hecho varias consideraciones, en primer lugar, consideramos una gota de agua pura. Este es un caso ideal, dado el hecho de que como sabemos, la nucleación en las nubes siempre ocurre sobre una partícula de aerosol. En segundo lugar, suponemos que la gota está en reposo, de lo contrario tendríamos en la misma un término relacionado con la velocidad y un flujo advectivo.

Si asumimos la estacionariedad del proceso y la simetría de los campos entonces la ecuación (2.15) puede resolverse, utilizando las condiciones de frontera  $\rho_v = \rho_{v,\infty}$  calculándose el flujo de masa en la forma:

$$-D_v \left( \frac{\partial \rho_v}{\partial t} \right)_{r=a} = \frac{D_v (\rho_{v,a} - \rho_{v,\infty})}{a} \quad (2.16)$$

La integración por la superficie de la gota nos lleva a la expresión para el incremento de masa:

$$\left( \frac{dm}{dt} \right)_0 = 4\pi a D_v (\rho_{v,\infty} - \rho_{v,a}) \quad (2.17)$$

Paralelamente a la condensación tiene lugar el desprendimiento de calor latente que tiende a elevar la temperatura de la gota por encima de la ambiental. La difusión de calor, a partir de la gota, viene dada por una ecuación análoga a (2.17)

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_0 = 4\pi r k_a (T_r - T) \quad (2.18)$$

donde  $T$  es la temperatura ambiente,  $T_r$  la de la superficie de la gota y  $k_a$  es el coeficiente de conductividad térmica del aire.

A partir de este sistema de ecuaciones podemos deducir la ecuación para la variación del radio de la gota (invocando la ecuación de estado, Pruppacher y Klett, 1997) que tiene la forma:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{S - y}{F_K + F_D} \quad (2.19)$$

donde  $S$  es la sobresaturación y

$$y = \frac{A}{r} - \frac{Br_N^3}{r^3} \quad (2.20)$$

$A$  y  $B$  están definidos según las expresiones (2.3) y  $F_K$ ,  $F_D$  representan los efectos de conductividad del calor y difusividad.

$$F_K = \frac{\rho_w R_v T_\infty}{e_{sat,w}(T_\infty) D_v} \quad F_D = \frac{L_e \rho_w}{k_a T_\infty} \left( \frac{L_e}{T_\infty R_v} - 1 \right) \quad (2.21)$$

$R_v$  es la constante del gas para el vapor,  $T_\infty$  es la temperatura lejos de la gota,  $L_e$  el calor latente de vaporización,  $D_v$  el coeficiente de difusión del vapor en el aire,  $k_a$  es el coeficiente de conductividad térmica del aire y  $e_{sat,w}$  es la presión de saturación del vapor.

En general el término relacionado con la influencia del soluto puede ser eliminado para gotas mayores de 1  $\mu\text{m}$ . Para las gotas que exceden unos cuantos micrómetros el término representado como  $\gamma$  es mucho más pequeño que el término asociado con la sobresaturación  $S$  y puede ser omitido. Por lo tanto la ecuación es utilizada con todos sus términos básicamente durante la nucleación, y son eliminados durante el crecimiento difusivo a partir de un cierto radio, obteniéndose la ecuación simplificada:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{S}{F_K + F_D} \quad (2.22)$$

### 2.3.1 Crecimiento de una población de gotas por condensación

Como ya puntualizamos anteriormente, la función de distribución de gotas  $f(r)$  está definida según (2.11). Durante el crecimiento por condensación se modifican las variables termodinámicas, como la temperatura y la humedad. La complejidad del problema radica en el hecho de que en el caso explícito,  $M_c$  (en  $\text{g g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) es la tasa de condensación y es calculada a partir de la variación del radio de las gotas en la forma:

$$M_c = \frac{4\pi\rho_l}{\rho_a} \int_0^{\infty} f(r)r^2 \frac{dr}{dt} dr \quad (2.23)$$

donde  $\rho_w$  y  $\rho_a$  son las densidades del agua y del aire respectivamente,  $dr/dt$  es calculado a partir de la ecuación de crecimiento (2.19) para la gota de radio  $r$ . Finalmente la sobresaturación es calculada mediante la relación:

$$\frac{dS}{dt} = A_1 w - A_2 M_c \quad (2.24)$$

$A_1$  y  $A_2$  son funciones de la temperatura,  $w$  es la velocidad vertical. El primer término de esta

ecuación nos expresa la tendencia dinámica de la sobresaturación, que tiende a incrementar la misma para corrientes ascendentes y el segundo término es la tendencia microfísica, que tiende a reducirla durante la condensación.

### 2.3.2 Algoritmo para el cálculo de la condensación de una población de gotas: Método de Kovetz y Olund (1969)

El método de Kovetz y Olund (1968) empleado en nuestro modelo, utiliza una interpolación para calcular la variación de la función de distribución debido al crecimiento por condensación. Las funciones de distribución deben estar formuladas según el método de Berry (1967) expuesto anteriormente.

El algoritmo es formulado en el espacio de las masas. Después de calcular el crecimiento difusivo de las gotas y partículas:

$$m^*(J) = m(J) + \left(\frac{dm}{dt}\right)_J \Delta t \quad (2.25)$$

donde  $m^*(J)$  es la masa de la gota en la categoría  $J$  después de crecer por condensación durante el tiempo  $\Delta t$ .

La nueva función de distribución se calcula en la forma:

$$f^*(J) = \sum_{J^*=1}^J R(J, J^*) f(J^*) \quad (2.26)$$

donde la matriz  $R(J, J^*)$  es

$$R(J, J^*) = \frac{m^*(J^*) - m(J-1)}{m(J) - m(J-1)} \quad (2.27)$$

cuando  $m(J-1) < m^*(J^*) \leq m(J)$  y

$$R(J, J^*) = \frac{m(J+1) - m^*(J^*)}{m(J+1) - m(J)} \quad (2.28)$$

cuando  $m(J) < m^*(J^*) < m(J+1)$

En el resto de los casos  $R(J, J^*)$  es igual a cero. Este algoritmo conserva el número de gotas:

$$\sum_{J=1}^{J=J_{\max}} f(J)_{t+\Delta t} = \sum f(J)_t = \text{const} \quad (2.29)$$

### 2.3.3 Algoritmo numérico para el cálculo de la condensación

En nuestro código hemos definido dos rejillas para las gotas, la primera en un rango de tamaños entre 0.0041  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , la segunda desde 1 hasta 4096  $\mu\text{m}$ . El número total de ecuaciones coincide con el número de categorías: 64 ecuaciones para los CCN y 48+73 ecuaciones para las gotas. Finalmente tenemos:

- 1) Una función de distribución para el contenido de agua para las gotas pequeñas (48 categorías desde 0.0041  $\mu\text{m}$  hasta 1  $\mu\text{m}$ )
- 2) Una función de distribución para el contenido de agua de las gotas mayores de 1  $\mu\text{m}$  (69 categorías: desde 1 hasta 4096  $\mu\text{m}$ )
- 3) Una función de distribución para la concentración de CCN (64 categorías, desde 0.0041  $\mu\text{m}$  hasta 8  $\mu\text{m}$ )

El algoritmo utilizado para el cálculo de la condensación es el siguiente:

- Si la humedad relativa es mayor que 100% generamos una distribución inicial de núcleos de condensación y gotas a partir de una distribución inicial de aerosoles. El radio inicial de las gotas se calcula según Ivanova (1977) y la concentración para cada tamaño también es calculada. Las gotas obtenidas por activación son distribuidas en las dos rejillas definidas para las gotas de nube.
- Después de la advección (que se detallará en la Sección 2.6) nuevos valores de la razón de saturación de vapor, razón de vapor y temperatura ( $Q_w$ ,  $Q_v$ , y  $T$ ) son calculados a partir

de las ecuaciones dinámicas. La ecuación de crecimiento de una gota es evaluada cada 0.01 seg, para evitar inestabilidades. Nuevos valores de sobresaturación son calculados después de cada 0.01 seg, que son subsecuentemente utilizados en la ecuación de crecimiento.

- Después de repetir este proceso 200 veces (el paso dinámico de tiempo es de 2 seg), la nueva función de distribución es calculada utilizando el método de Koverz y Olund (1969).

## 2.4 Procesos de colisión y coalescencia

Una vez que las gotas están formadas, comienzan los procesos de colisión y colección, que junto con la activación y la condensación descritas anteriormente hacen cambiar la forma de la función de distribución. El proceso de colección estocástico se describe por la ecuación:

$$\frac{\partial f(m)}{\partial t} = \int_0^{m/2} f(m_1) f(m - m_1) K(m, m - m_1) dm_1 - f(m) \int_0^{\infty} f(m_1) K(m, m_1) dm_1 \quad (2.30)$$

donde  $m$  es la masa de las gotas,  $f(m)$  es la función de distribución,  $f(m)dm$  es el número de gotas de masa  $m$  y  $dm$  por unidad de volumen,  $K(m, m_1)$  es el núcleo de colección, que determina la probabilidad de colisión entre gotas de masa  $m$  y  $m_1$ . Parel caso de la colección gravitatoria, el núcleo de colección tiene la forma:

$$K(m, m_1) = \pi(r + r_1)^2 E_{col} E_{coal} |V_T - V_{T1}| \quad (2.31)$$

donde  $r$ ,  $r_1$  y  $V_T$ ,  $V_{T1}$  son los radios y velocidades terminales de las gotas de masa  $m$  y  $m_1$ , respectivamente.  $E_{col}$  es la eficiencia de colisión, que se define como la razón entre la área de colisión y la sección geométrica  $\pi(r+r_1)^2$ .  $E_{coal}$  es la eficiencia de coalescencia, que determina la fracción de las colisiones que resultan en coalescencia. El primer término de (2.30) es el incremento de gotas en la categoría  $m$  por colisión de gotas de masa  $m_1$  y con gotas de masa  $m - m_1$ . La segunda integral refleja la pérdida de gotas de masa  $m$  por colisiones con gotas de las restantes categorías. El núcleo de colección utilizado en nuestro trabajo es el (2.31), pero

debemos señalar que existen otras formas de la función  $K(m,m)$ , como por ejemplo la propuesta por Golovin (1963), que es igual a la suma de las masas  $K(m,m)=c(m+m)$ . La determinación de las eficiencias de colisión es un gran problema, y los valores obtenidos por muchos autores son en ocasiones inconsistentes (Pruppacher y Klett, 1997). Una aproximación para el cálculo de las eficiencias de colisión para rangos de masa muy amplios fue propuesta por Pinsky et al. (1999). En nuestro modelo utilizamos las eficiencias de colisión descritas por Hall (1980), que son una compilación de los valores reportados en diferentes estudios y son obtenidas por interpolación.

La justificación teórica de la ecuación de coalescencia estocástica ha sido dada por Scott (1967,1968) y Gillespie (1972) y discutida de forma profunda por Pruppacher y Klett (1997). Estos estudios concluyen que las soluciones de la ecuación (2.30) son determinísticas y reflejan una promediación del comportamiento esperado, es por eso que en ocasiones se utiliza el término de cuasi-estocástico para describir las soluciones de la misma.

La velocidad terminal de las gotas en  $\text{cm s}^{-1}$  se calcula a partir de las siguientes expresiones:

$$V_T = 1.26 \times 10^6 r^2 \quad \text{para } r < 40 \mu\text{m} \quad (2.32)$$

$$V_T = 8000 r \quad \text{para } 40 \mu\text{m} \leq r < 500 \mu\text{m} \quad (2.33)$$

$$V_T = 1400 (2r)^{1/2} \quad \text{para } r \geq 500 \mu\text{m} \quad (2.34)$$

donde (2.31) es la ecuación de Stokes.

## 2.4.1 Algoritmo numérico para la solución de la ecuación de coalescencia: Método de Berry y Reinhardt (1974)

A lo largo de los años han sido desarrollados numerosos métodos para resolver la ecuación estocástica de coalescencia (2.30): los métodos de interpolación de Berry (1967), Berry y Reinhardt (1974), y Kovetz y Olund (1968) y las muchas variantes del método de los



momentos, desarrolladas por Golovin (1963), Bleck (1970), Danielsen et al. (1970) y Tzivion et al. (1987). En este apartado nos referimos al método de Berry y Reinhardt (1974) que se utiliza en nuestro modelo.

La integración de la SCE, generalmente implica la sustitución de las integrales y derivadas por sumas y diferencias finitas respectivamente, resolviéndose un sistema de ecuaciones para las variables en la rejilla discreta. Las funciones de distribución son calculadas en los puntos de rejilla definidos según el método de Berry (1967). Para resolver las integrales en la parte derecha de (2.30), es necesario realizar interpolaciones. Se utilizó una interpolación de Lagrange de seis puntos, que no conserva exactamente el contenido de agua (si tenemos en cuenta que los momentos de orden cero y orden uno de la distribución, concentración y contenido de agua líquida, no están definidos para un espectro discreto). Sin embargo, el método tiene un alto grado de exactitud.

Cuando resolvemos la ecuación de coalescencia en diferencias finitas lo que hacemos es avanzar en el tiempo de la forma:

$$f(m_k, \Delta t) = f(m_k, 0) + \frac{\partial f(m_k, t)}{\partial t} \quad (2.35)$$

este proceso es repetido hasta que obtenemos el espectro para cada  $t > 0$ . Conociendo que el espacio discreto la función de distribución continua se calcula a partir de  $f(m)$  según la expresión:

$$f_d(J) = f(m)m(J)(\ln 2 / J_0) \quad (2.36)$$

entonces la ecuación (2.30) se puede reescribir en la forma:

$$\frac{\partial f(J)}{\partial t} = m(J) \int_1^{J-1} \frac{K(J_c, J)}{m(J_c)} f(J_c) f(J_1) dJ_1 - f(J) \int_0^{J \max} f(J_1) K(J, J_1) dJ_1 \quad (2.37)$$

El límite superior en la primera integral es definido a partir de la condición:

$$m(J_{up}) = m(J)/2 \quad \text{por lo tanto} \quad J_{up} = J - (J_0 \ln 2)/3$$

y definimos  $J_R = J_0 \ln(2/3)$

A partir de la condición  $m_c = mm_i$ , calculamos el valor de  $J_c$ :

$$J_c = J + \frac{J_R}{\ln 2} \left[ 1 - 2^{(J_1 - J)/J_R} \right] \quad (2.38)$$

Al calcular (2.37) hay que realizar dos tipos de operaciones. En primer lugar como  $J_c$  no es un entero, el valor de  $f(J)$  debe ser interpolado, y en segundo lugar, las integrales deben ser calculadas utilizando algún tipo de cuadratura numérica. El esquema de Berry y Reinhardt (1974) resuelve este problema con un alto grado de eficiencia y exactitud.

## 2.5 Proceso de Fragmentación

Las gotas que alcanzan un tamaño crítico dentro de la nube son inestables y tienden a romperse en gotas más pequeñas provocando incrementos en las concentraciones para las gotas de radios pequeños. Existen dos tipos de fragmentación, la espontánea y la hidrodinámicamente inducida. Cuando se modela la variante espontánea se postula una probabilidad de rompimiento de la gota que aumenta con el incremento de la masa.

Srivastava (1971) utilizó un método adoptado también por Ogura y Takahashi (1973), Kogan et al. (1984) y otros basándose en las funciones de probabilidad obtenidas experimentalmente por Komabayashi et al. (1964) y que tienen la forma:

$$P(m) = 2.97 \times 10^{-7} \exp(34r_m) \quad (2.39)$$

donde  $r_m$  es el radio de la gota de masa  $m$ .  $P(m)$  representa la probabilidad de rompimiento de una gota de radio  $r_m$  en la unidad de tiempo. La función:

$$Q(m, m_1) = \left(\frac{ab}{3m}\right) \left(\frac{r_m}{r_{m_1}}\right) \exp\left(\frac{-br_m}{r_{m_1}}\right) \quad (2.40)$$

representa la probabilidad de que una gota de masa  $m_1$ , por rompimiento, genere una gota de masa  $m$  en la unidad de tiempo.

En este trabajo se utiliza el formalismo para la fragmentación espontánea elaborado y descrito por Danielsen et al. (1972). El proceso es parametrizado de forma tal que las gotas mayores que un radio determinado se redistribuyen instantáneamente de acuerdo a un espectro dado. El porcentaje de masa colocado en cada categoría es descrito por Hall (1980).

## 2.5.1 Algoritmo numérico para el cálculo de la fragmentación

Para la condición de fragmentación hidrodinámica, la ecuación evolutiva tiene la forma:

$$\frac{\partial n(m, t)}{\partial t} = \int_0^{\infty} Q(m, m_1) P(m_1) n(m_1, t) dm_1 - n(m, t) P(m) \quad (2.41)$$

aquí  $P(m)$  es la expresión (2.39) para la probabilidad de fragmentación de una gota de masa  $m$ , y  $Q$  representa el número de gotas obtenidas después de la fragmentación de una gota de masa  $m_1$ , y  $n(m, t)$  es la función de distribución de gotas. En nuestro modelo utilizamos el mismo enfoque propuesto por Hall (1980), donde

$$P(m) = 1 \quad \text{para } r(m) \geq r_{\text{critico}} = 4096 \mu m$$

y

$$P(m) = 0 \quad \text{para } r(m) < r_{\text{critico}} = 4096 \mu m$$

La distribución de fragmentos  $Q(m, m_1)$  puede ser consultada en la tabla 10.2 en el Pruppacher y Klett (1997). La ecuación 2.41 se escribe en el espacio discreto según el

método de Berry (1967) y se resuelve con las correspondientes interpolaciones y las cuadraturas para el cálculo de las integrales de forma análoga a (2.30).

## 2.6 Dinámica y termodinámica

El modelo dinámico está basado en el formalismo unidimensional desarrollado por Asai y Kasahara (1967), que asume una nube cilíndrica con un radio "a" independiente del tiempo en un medio ambiente en reposo. Las ecuaciones están todas formuladas en coordenadas cilíndricas y las variables físicas son promediadas en la sección transversal de la nube.

En el formalismo unidimensional, no hay forma de determinar la perturbación de presión. Por eso se asume que la presión se ajusta instantáneamente a la presión ambiental en todos los niveles de la nube, y toma los mismos valores de la presión ambiental que está en equilibrio hidrostático. Si escribimos las ecuaciones en coordenadas cilíndricas  $(r, \lambda, z)$  la ecuación para la componente vertical de la velocidad se puede escribir en la forma:

$$\rho_a \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_a r u w) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\rho_a v w) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_a w w) = \rho_a g \left( \frac{T_v - T_{ve}}{T_{ve}} \right) \quad (2.42)$$

donde u,v,w son las componentes radial, tangencial y vertical de la velocidad,  $T_v$  es la temperatura virtual y g la aceleración de la gravedad. El subíndice e denota a las magnitudes ambientales,  $\rho_a$  es la densidad del aire ambiental.

Al deducir (2.42) fue utilizada la ecuación de continuidad en la forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_a r u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\rho_a v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_a w) = 0 \quad (2.43)$$

La temperatura virtual se calcula a partir de la temperatura T con ayuda de la ecuación:

$$T_v = T(1 + 0.608Q_v) \quad (2.44)$$

Para cada variable A del modelo, el promedio horizontal esta dado por la expresión:

$$\bar{A} = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^{2\pi} \int_0^a A r dr d\lambda \quad (2.45)$$

y el promedio a lo largo de la frontera exterior de la nube:

$$\bar{A} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} A d\lambda \quad \text{en } r=a \quad (2.46)$$

tenemos además:

$$A' = A - \bar{A} \quad \text{y} \quad A_a'' = A - \bar{A}_a \quad (2.47)$$

Si aplicamos (2.46) a las ecuaciones (2.42) y (2.43) obtenemos finalmente (Ogura y Takahashi, 1971):

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + \frac{2}{a} \left( \overline{u_a w_a} + \overline{u_a'' w_a''} \right) + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \rho_a \left( \overline{w w} + \overline{w' w'} \right) \right] = g \left( \frac{\bar{T} - T_{v0}}{T_{v0}} \right) \quad (2.48)$$

y

$$\frac{2}{a} \overline{u_a'' w_a''} + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} (\rho_a \bar{w}) = 0 \quad (2.49)$$

El término  $\overline{u_a'' w_a''}$  representa el intercambio turbulento de momento en la dirección radial entre la nube y el medio ambiente en reposo y es muy importante desde el punto de vista del arrastre (entrainment). Asumiendo para el intercambio turbulento la expresión:

$$\overline{u''_a w''_a} = \frac{\nu}{a} \overline{w} \quad (2.50)$$

a partir de análisis dimensional Ogura y Takahashi (1971) asumieron que

$$\nu = \alpha^2 a |\overline{w}| \quad (2.51)$$

Para el flujo turbulento vertical de momento  $\overline{w'w'}$  consideramos la siguiente parametrización (Cotton y Anthes, 1989):

$$\overline{w'w'} = K \left( \frac{\partial \overline{w}}{\partial z} \right) \quad (2.52)$$

que expresa el flujo turbulento en términos del coeficiente de difusión turbulenta y el gradiente vertical de la velocidad promediada. Con la ayuda de (2.50), (2.51) y (2.52), adicionando el peso de los hidrometeoros y omitiendo de ahora en adelante los símbolos de promediación, las ecuaciones (2.48) y (2.49) se escriben finalmente en la forma:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -w \frac{\partial w}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2 w}{a} |w| + \frac{2}{a} u_a (w - w_a) + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial w}{\partial z} \right) + g \left( \frac{T_v - T_{ve}}{T_{v0}} \right) - g Q_w \quad (2.53)$$

$$\frac{2}{a} u_a + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} (\rho w) = 0 \quad (2.54)$$

En (2.53),  $u_a$  se calcula a partir de la ecuación (2.54) con la condición de frontera  $w=0$  en  $z=0$ . Cada variable en la periferia de nube ( $A_a$ ) se calcula en la forma:

$$\begin{aligned} A_a &= A_a & \text{si} & \quad u_a < 0 \\ A_a &= A & \text{si} & \quad u_a > 0 \end{aligned} \quad (2.55)$$

donde  $A_a$  es el valor ambiental y  $A$  el valor en el interior de la nube.

El primer término en (2.53) representa la advección vertical, el segundo el intercambio turbulento, el tercero el intercambio de masa para satisfacer la conservación de

la masa, el cuarto el flujo turbulento vertical, el quinto la buoyanza y el sexto término es el peso de los hidrometeoros.

$Q_w$  en la ecuación (2.53) es la razón de mezcla de agua de nube y se calcula de la forma:

$$Q_w = \frac{1}{\rho_a} \left( \sum_{J=1}^{J_{\max}} f(J)m(J) \right) \quad (2.56)$$

donde  $m(J)$  es la masa de la gota en la categoría  $J$ .

Este modelo tan sencillo representa bastante bien los valores promediados en el cilindro y ha sido utilizado por muchos autores para la simulación de la convección utilizando tanto microfísica parametrizada como explícita (Ogura y Takahashi, 1971; Silverman y Glass, 1973; Takahashi, 1976).

Este mismo formalismo dinámico fue utilizado por Alfonso et al. (1998) para simular el desarrollo convectivo sobre Cuba, con resultados satisfactorios. Las ecuaciones dinámicas también incluyen la temperatura,  $T$ ; la razón de mezcla del vapor de agua,  $Q_w$ ; la función de distribución para la concentración de núcleos de condensación (CCN) para la categoría  $I$ ,  $n(I)$  (el índice  $i$  en lugar de  $J$  fue utilizado para los CCN); la función de distribución de gotas en la categoría  $J$ ,  $f(J)$ .

Las variables con subíndice  $e$  denotan magnitudes ambientales, el subíndice  $a$  se refiere a variables en el perímetro de la nube,  $t$  es el tiempo,  $\alpha^2$  es el coeficiente de mezcla y es igual a 0.1, de acuerdo con Ogura y Takahashi (1971). Consideramos el mismo coeficiente de difusión turbulenta  $K$  en todas las ecuaciones, con un valor de  $25 \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $a$  es el radio de la nube y tiene un valor de 1000 m en todas las simulaciones,  $\rho_a$  es la densidad del aire y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

La ecuación para la razón de mezcla de vapor de agua se expresa como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_v}{\partial t} = & -w \frac{\partial Q_v}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [Q_v - Q_w] \\ & + \frac{2}{a} u_a [Q_v - Q_w] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial Q_v}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial Q_v}{\partial t} \right)_{\text{microf}} \end{aligned} \quad (2.57)$$

La ecuación para la tendencia de la temperatura, derivada a partir de la ecuación de la energía:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & -w \frac{\partial T}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [T - T_{ve}] \\ & + \frac{2}{a} u_a [T - T_a] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{microf} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Al igual que en (2.53) el primer término en las ecuaciones dinámicas (2.57) y (2.58) es la advección vertical, el segundo representa el adentramiento turbulento, el tercero el adentramiento dinámico, el cuarto la difusión turbulenta y el último término representa las variaciones debido a procesos microfísicos (condensación y evaporación).

Las ecuaciones que calculan la evolución de las funciones de distribución para las concentraciones de CCN y las gotas son las siguientes.

Para la concentración de CCN (categoría I):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(I)}{\partial t} = & -w \frac{\partial n(I)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [n(I) - n_e(I)] \\ & + \frac{2}{a} u_a [n(I) - n_a(I)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial n(I)}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial n(I)}{\partial t} \right)_{act} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Para la distribución de gotas (categoría J):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(J)}{\partial t} = & -(w - V_T(J)) \frac{\partial f(J)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [f(J) - f(J)_e] + \frac{f(J) V_T(J)}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} \\ & + \frac{2}{a} u_a [f(J) - f_a(J)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial f(J)}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial f(J)}{\partial t} \right)_{act} + \left( \frac{\partial f(J)}{\partial t} \right)_{CE} + \left( \frac{\partial f(J)}{\partial t} \right)_{coal} + \left( \frac{\partial f(J)}{\partial t} \right)_B \end{aligned} \quad (2.60)$$

En las ecuaciones (2.59) y (2.60) para las distribuciones el primer término en la parte derecha de las ecuaciones dinámicas es la advección vertical, donde  $V_T(J)$  es la velocidad terminal de las gotas en la categoría J; el segundo representa el adentramiento turbulento, el



tercero el efecto de la divergencia, el cuarto el adentramiento ordenado, el quinto la difusión turbulenta y los últimos representan las variaciones debido a procesos microfísicos,  $(\partial/\partial t)_{act}$ , activación;  $(\partial/\partial t)_{CE}$ , condensación y evaporación;  $(\partial/\partial t)_{coal}$ , coalescencia;  $(\partial/\partial t)_B$ , fragmentación.

Para resolver el sistema de ecuaciones (2.53-2.60) necesitamos determinadas condiciones iniciales y de frontera. Los perfiles verticales de presión, temperatura y humedad son asimilados a partir del sondeo, y los perfiles verticales de las distribuciones de aerosoles y las concentraciones de gases también deben ser conocidos. La función de distribución de gotas es cero en el momento inicial.

Las condiciones de frontera están tomadas de forma tal que la velocidad vertical se anula en la superficie y en el tope de la atmósfera. Las funciones de distribución también son tomadas como cero en el tope de la atmósfera, pero son calculadas por interpolación en la superficie. Las condiciones iniciales empleadas en las simulaciones se presentan en el Anexo 2.

## 2.7 Métodos numéricos de solución

Al igual que en Ogura y Takahashi (1971) y Shiino (1978) el esquema en diferencias finitas utilizado es básicamente un esquema "forward-upstream". Los términos advectivos han sido aproximados con un esquema "upstream", que garantiza muy bien la estabilidad numérica pero tiene cierta difusión.

Todas las derivadas espaciales, excepto la de los términos advectivos han sido aproximadas con diferencias centrales. El paso de tiempo utilizado es de 2 s. El tamaño de rejilla es de 100 m, el dominio de integración es de 6000 m.

Los esquemas "upstream" tienen implícita cierta difusión, por lo que una cierta modificación ha sido introducida en el mismo, considerando que la velocidad es promediada entre dos puntos, en el punto anterior si  $w > 0$ , y en el posterior si  $w < 0$ . Esta sencilla modificación disminuye en más de un 20% la difusión implícita en este tipo de esquemas en diferencias (Ogura y Takahashi, 1971).

O sea, que para la advección de la magnitud A tenemos:

$$\frac{A^{n-1} - A^n}{\Delta t} = -\frac{1}{2}(w_i^n + w_{i-1}^n) \left( \frac{A_i^n - A_{i-1}^n}{\Delta x} \right) \quad \text{si } w_i^n \geq 0 \quad (2.61)$$

$$\frac{A^{n-1} - A^n}{\Delta t} = -\frac{1}{2}(w_i^n + w_{i+1}^n) \left( \frac{A_i^n - A_{i+1}^n}{\Delta x} \right) \quad \text{si } w_i^n < 0 \quad (2.62)$$

Este esquema es de primer orden en el tiempo y en el espacio, y como ya señalamos, tiene cierto grado de difusión numérica. La condición de estabilidad lineal de este esquema es la de Courant-Friedrichs-Levy (CFL) y se expresa en la forma:

$$\Delta t < \frac{\Delta x}{w} \quad (2.63)$$

Las diferencias finitas para el término difusivo tienen la forma:

$$\frac{A^{n-1} - A^n}{\Delta t} = K \left( \frac{A_{i+1}^n - 2A_i^n + A_{i-1}^n}{(\Delta x)^2} \right) \quad (2.64)$$

este es un esquema de segundo orden y su condición de estabilidad lineal es

$$\frac{K\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (2.65)$$

Como se puede inferir a partir de (2.63), la condición de estabilidad se cumple aún para valores de la velocidad vertical superiores a los 40 m/s. La condición (2.64) también se cumple, ya que el coeficiente de difusión turbulenta utilizado en nuestro estudio es de 25 m<sup>2</sup>/s.

Uno de los propósitos de incluir la difusión turbulenta vertical es acelerar el desarrollo de la convección, desde el momento que nuestro modelo, por ser unidimensional, no tiene en cuenta la perturbación de presión. Shiino (1978), en sus simulaciones de desarrollo convectivo realizó experimentos con valores del coeficiente de difusión turbulenta

que iban desde 80 hasta 1000 m<sup>2</sup>/s. En general para valores del coeficiente de difusión muy pequeños no se obtiene un desarrollo de la convección aún con el esquema (2.61)-(2.62), que tiene una cierta difusión implícita, por lo tanto, la inclusión de la difusión turbulenta vertical, tanto a través del coeficiente  $K_v$  como del esquema en diferencias es necesaria para el desarrollo de la convección.

(i) *Sobre la conservación de las magnitudes por los métodos numéricos utilizados*

Para estudiar la conservación de las magnitudes por los métodos numéricos utilizados vamos a trabajar con una versión simplificada del modelo antes descrito, una versión parametrizada que solo incluya como procesos microfísicos la condensación y la evaporación. La sedimentación va a ser excluida de nuestro análisis. Vamos a utilizar las ecuaciones (2.53) y (2.54), y las ecuaciones de conservación del vapor y del contenido de agua (no precipitable) que tienen la forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_v}{\partial t} = & -w \frac{\partial Q_v}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [Q_v - Q_{ve}] \\ & + \frac{2}{a} u_a [Q_v - Q_{va}] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial Q_v}{\partial z} \right) - P1 + P2 \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_c}{\partial t} = & -w \frac{\partial Q_c}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [Q_c - Q_{cv}] \\ & + \frac{2}{a} u_a [Q_c - Q_{ca}] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial Q_c}{\partial z} \right) + P1 - P2 \end{aligned} \quad (2.67)$$

Es evidente que los métodos numéricos que resuelven el sistema (2.66)-(2.67) no van a conservar exactamente la suma total  $Q_T = Q_v + Q_c$ , debido a que el sistema está escrito en forma no conservativa, y debido al esquema en diferencias (2.61)-(2.62) utilizado vamos a tener ciertas flujos, pero que no deben ser muy grandes.

Si sumamos las ecuaciones (2.66) y (2.67), y utilizamos la ecuación de continuidad obtenemos la ecuación para  $Q_T = Q_v + Q_c$  en forma conservativa:

$$\rho_a \frac{\partial Q_T}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho_a w Q_T)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial Q_T}{\partial z} \right) - \frac{2}{a} \rho_a u_a Q_{va} + \frac{2\alpha^2}{a} \rho_a |w| (Q_{T0} - Q_T) \quad (2.68)$$

de donde se puede observar que los únicos flujos que hacen variar a  $Q_T$  en el volumen de control analizado (además de los flujos por el tope y la superficie) son flujos laterales asociados con el arrastre (entrainment) que por lo tanto no vamos a considerar en nuestro análisis en aras de simplificar. Finalmente vamos a trabajar con la ecuación para  $Q_T$  en forma no conservativa, donde solo hemos conservado la variación por advección y difusión:

$$\frac{\partial Q_T}{\partial t} = -w \frac{\partial Q_T}{\partial z} + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial Q_T}{\partial z} \right) \quad (2.69)$$

El esquema en diferencias para la advección es el único factor que nos puede alterar la conservatividad, debido a que el esquema en diferencias (2.64), que resuelve el término difusivo, es conservativo, efectivamente, si integramos por todo el volumen la magnitud  $\rho Q_T$  obtenemos, considerando constante la densidad en aras de simplificar el análisis ( $\rho_a = 1 \text{ kg m}^{-3}$ ), para el caso de la difusión:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= \sum_{i=1}^N \left( \rho_a \frac{\partial Q_T}{\partial t} \right)_i \Delta z = \sum_{i=1}^N \rho_a K \frac{Q_{T_{i+1}} - 2Q_{T_i} + Q_{T_{i-1}}}{\Delta z} \\ &= \rho_a K \frac{Q_{T_0} - Q_{T_1}}{\Delta z} - \rho_a K \frac{Q_{T_{N-1}} - Q_{T_N}}{\Delta z} \end{aligned} \quad (2.70)$$

por lo tanto

$$\frac{dM}{dt} = F_1 - F_N \quad (2.71)$$

o sea, la variación de la masa es igual a la diferencia de los flujos difusivos en la frontera. En el caso general, cuando consideramos todos los flujos, tanto el difusivo como el advectivo obtenemos y eliminando la variación por el flujo por difusión en la frontera, obtuvimos en las simulaciones:

$$\frac{dM}{dt} = \sum_{i=1}^N \left( \rho_a \frac{\partial Q_T}{\partial t} \right)_i \Delta z \approx 10^{-4} \quad (2.72)$$

lo que nos demuestra que la variación del contenido total de los hidrometeoros debido al método numérico es realmente pequeña.

## CAPÍTULO 3

# Principales procesos relacionados con la química de la precipitación y su implementación en el modelo de nube convectiva

### 3.1 Introducción

El enfoque espectral de la microfísica es fundamental en el caso de los procesos químicos, porque éstos dependen fuertemente del tamaño de las gotas. Investigaciones recientes demuestran que hay diferencias sustanciales entre los enfoques "bulk", que no tienen en cuenta los tamaños de las partículas (tanto gotas como aerosoles) y los enfoques espectrales (Flossman, 1994; Fahey y Pandis, 2001). Muchos de los modelos de química de la precipitación que simulan tanto el intercambio de gases entre las fases gas y líquido como las reacciones en fase acuosa tienen en cuenta la influencia de los tamaños de las gotas (Hegg y Larson, 1990; Bower y Choulaton, 1993). En muchos otros casos, se consideran espectros monodispersos, y procesos tan importantes como la condensación, evaporación y coalescencia no son tenidos en cuenta (Chameides, 1984)

En este capítulo se describen los principales procesos relacionados con la química de la precipitación y su implementación en modelos numéricos de nube.

### 3.2 El modelo químico

Se definen funciones de distribución de masa tanto de los gases como de los aerosoles en las gotas  $g_{d,i}$ , con respecto a la categoría:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial t} = & -(w - V_T(J)) \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [g_{d,i}(J) - g_{de,i}(J)] \\
 & + \frac{g_{d,i}(J) V(J)}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \frac{2}{a} u_a [g_{d,i}(J) - g_{da,i}(J)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial z} \right) \\
 & + \left( \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial t} \right)_{CE} + \left( \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial t} \right)_{coal} + \left( \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial t} \right)_B + \left( \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial t} \right)_{ox} + \left( \frac{\partial g_{d,i}(J)}{\partial t} \right)_{diff} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Aquí el índice  $i$  corresponde a las especies en fase acuosa (en nuestro caso  $i=1,8$ ), o sea, que en el nuestro modelo vamos a considerar 8 ecuaciones del tipo (3.1), porque necesitamos calcular la evolución del contenido de aerosoles en las gotas (una ecuación), y siete ecuaciones adicionales para las siguientes especies en fase acuosa: el contenido de sulfuros,  $S(IV)$ ; el contenido de sulfatos,  $S(VI)$ ; el contenido de peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ ; el contenido total de ácido fórmico en las gotas,  $(HCOOH+HCOO^-)$ ; el contenido total de formaldehído,  $(H_2C(OH)_2+HCHO)$ ; el contenido total del ion hydroxymethanesulfonato HMSA,  $(HOCH_2SO_3^-)$ ; y el contenido del radical OH.

Los cinco primeros términos definen la evolución dinámica de las magnitudes, y el resto describen la evolución de las especies en fase acuosa debido a los procesos microfísicos y químicos:  $(\partial/\partial t)_{act}$ , activación;  $(\partial/\partial t)_{CE}$ , condensación y evaporación;  $(\partial/\partial t)_{ccal}$ , coalescencia;  $(\partial/\partial t)_B$ , fragmentación;  $(\partial/\partial t)_{diff}$ , absorción y desorción de los gases y  $(\partial/\partial t)_{ox}$ , reacciones en fase acuosa. Una explicación más detallada de la evolución microfísica y química será dada más adelante.

Las concentraciones de las especies en fase gaseosa evolucionan según la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{g,k}}{\partial t} = & -w \frac{\partial c_{g,k}}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| (c_{g,k} - c_{ge,k}) \\ & + \frac{2}{a} u_a (c_{g,k} - c_{ga,k}) + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_a K \frac{\partial c_{g,k}}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial c_{g,k}}{\partial t} \right)_{diff} \end{aligned} \quad (3.2)$$

aquí  $c_{g,k}$  ( $k=1,5$ ) representa las concentraciones de los gases  $SO_2$ ,  $H_2O_2$ , OH, HCHO y HCOOH en el aire, por lo tanto debemos resolver cinco ecuaciones del tipo (3.2), una para cada uno de los gases. El último término representa los procesos de absorción y desorción de gases.

### 3.2.1 Remoción de aerosoles

El aire contiene una gran variedad de partículas sólidas y líquidas y gases que no son precisamente gotas de nubes. En general, algunas de las partículas sólidas en suspensión, que tiene una composición química muy diversa, sirven como núcleos de condensación de nubes y de esta forma influyen en la composición química de los gotas. A su vez, los gases se

difunden hacia las gotas y son removidos también de la atmósfera. Una vez disueltos en las gotas, estos gases reaccionan obteniéndose nuevos compuestos.

Existen varios procesos a partir de los cuales los aerosoles son removidos de la atmósfera:

- 1) **Remoción por nucleación:** Es responsable de la remoción entre el 75% y el 90% de la masa total de aerosoles (Flossman y Pruppacher, 1988). La contribución de la remoción por nucleación a la captación total de los aerosoles por gotas es calculada mediante el método descrito en la sección 2.2.
- 2) **Remoción por impacto:** Ocurre a partir de los choques con gotas de nube y de precipitación y partículas de fase sólida.

La razón de disminución en la concentración de aerosoles por unidad de volumen debido a la remoción por gotas de precipitación se puede expresar de la forma:

$$-\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = n(r,t) \int_0^{\infty} K(r,a) n_d(a,t) da$$

Donde  $n_d da$  es el número de gotas por unidad de volumen de aire en el tiempo  $t$  y en el intervalo de  $a+da$  y  $K(r,a)$  es el núcleo que define el tipo de interacción entre las gotas y los aerosoles. La fracción:

$$-\frac{\partial n(r,t)}{n(r,t) \partial t} = \Lambda(r,t) = \int_0^{\infty} K(r,a) n_d(a,t) da$$

es el coeficiente de remoción, por lo tanto está definida por el núcleo de colección. Si consideramos que la distribución de gotas no varía en el tiempo entonces tenemos que la ecuación anterior puede ser integrada fácilmente obteniéndose la expresión:

$$n(r,t) = n(r,0) \exp(-\Lambda(r)t)$$

Existen muchos tipos de remoción por impacto:



Por **difusión browniana convectiva**, por **termofóresis** y **difusiofóresis**, y por **impacto gravitacional e inercial**. Debido a que no están incluidos en nuestro modelo, no vamos a profundizar más en el tema, pero son analizados en detalle, por ejemplo, en Pruppacher y Klett (1997).

### 3.2.3 Absorción y desorción de gases

Los términos  $\left(\frac{\partial g_{d,j}(J)}{\partial t}\right)_{diff}$  y  $\left(\frac{\partial c_{g,k}}{\partial t}\right)_{diff}$  en las ecuaciones (3.1) y (3.2) describen el efecto de la absorción y desorción de gases en las concentraciones de las especies en las fases acuosa y gaseosa, que son mostradas en la Tabla 3.1. En el caso de la absorción vamos a tener un incremento de la concentración de las especies correspondientes en fase acuosa y una disminución de las especies en fase gaseosa, en el caso de la desorción tenemos el proceso inverso.

La absorción-desorción se describe a partir de las ecuaciones (Pruppacher y Klett, 1997):

$$\frac{dC_{il}}{dt} = \frac{3D_g f_g}{r^2} (C_{ig^{\infty}} - \frac{C_{il}}{K_h RT}) \quad (3.3)$$

se cumple además la relación:

$$\left(\frac{\partial g_{d,j}(J)}{\partial t}\right)_{diff} = \frac{dC_{il}}{dt} \quad (3.4)$$

Tabla 3.1 Especies en fase acuosa y gaseosa que aparecen en la ecuación (3.3)

Especies en fase acuosa	Especies en fase gaseosa
$C_{1l} = S(IV)$	$C_{1g^{\infty}} = (SO_2)_g$
$C_{2l} = (H_2O_2)_{aq}$	$C_{2g^{\infty}} = (H_2O_2)_g$
$C_{3l} = (HCOOH + HCOO)_{aq}$	$C_{3g^{\infty}} = (HCOOH)_g$
$C_{4l} = (H_2C(OH)_2 + HCHO)_{aq}$	$C_{4g^{\infty}} = (HCHO)_g$
$C_{5l} = (OH)_{aq}$	$C_{5g^{\infty}} = (OH)_g$

En (3.3) y (3.4)  $C_{ij}$  representa las concentraciones en fase acuosa (en mol/l) de las especies que aumentan (disminuyen) su concentración a partir de la absorción (desorción) de las especies en fase gaseosa (ver Tabla 1): S(IV),  $\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ , la concentración total de ácido fórmico ( $\text{HCOOH} + \text{HCOO}^\cdot$ ), la concentración total de formaldehído ( $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{HCHO}$ ), y el radical OH.  $D_g$  es el coeficiente de difusión para los gases,  $f_g$  es el coeficiente de ventilación para el vapor en el aire,  $r$  es el radio de la gota,  $K_h^*$  el coeficiente de Henry modificado (que va a ser descrito en detalle en la sección 3.2.4) que depende del pH,  $R$  la constante universal del gas,  $T$  la temperatura y  $C_{i, \text{gaseo}}$  es la concentración (en mol/l) de los diferentes gases en el aire. Siguiendo el enfoque desarrollado por Alfonso y Raga (2002) (ver Anexo 2), en cada paso de tiempo las concentraciones de las especies en fase acuosa son calculadas de acuerdo a la solución "analítica":

$$C_{ij}(t) = (C_{i0} - K_h^* RTC_{i, \text{gaseo}}) e^{((-3D_g/r^2 K_h^* RT)t)} + K_h^* RTC_{i, \text{gaseo}} \quad (3.5)$$

Estrictamente, (3.5) no es una solución analítica de la ecuación (3.3), porque el coeficiente  $K_h^*$ , depende del pH de la gota, y el pH es calculado a su vez a partir de las concentraciones, lo que hace que la ecuación (3.4) sea fuertemente no-lineal. El método empleado es el siguiente: en  $t=0$ , el pH y la concentración son calculados a partir de la ecuación (3.5) mediante un método iterativo, que da exactamente el valor del pH y la concentración de las especies en el momento inicial, evitando de esta forma oscilaciones en el tiempo de las concentraciones, y eliminando la necesidad de fijar un valor inicial para el pH de la solución.

En el paso  $t=1$ , la solución es evaluada utilizando los valores de las concentraciones de las especies en  $t=0$ . La constante  $K_h^*$ , es la constante de Henry, y está definida para cada una de las especies en una forma que especificaremos más adelante. Por lo tanto, en cada paso del tiempo, el valor de  $K_h^*$  para cada especie, se calcula a partir de una relación del tipo:

$$K_h^{*n+1} = K_h^{*n+1} (\text{pH}(\text{NH}_4^{*n}), \text{HCOOH}^{\text{total}}, \text{S(VI)}^n, \text{S(IV)}^n) \quad (3.6)$$

donde las magnitudes  $K_b^*$  en  $t=1$ , son definidas a partir de las concentraciones de las especies en  $t=0$ .

### 3.2.4 Reacciones en fase acuosa

Las especies en fase acuosa  $C_{i1}$ , son resultado de la absorción de diferentes gases. Una vez disueltas, estas especies se disocian y forman iones que contribuyen al incremento de la acidez de la solución. La ley que describe el equilibrio entre las concentraciones de un gas en el aire y en fase acuosa es la ley de Henry, que por ejemplo, para el caso del  $SO_2$  tiene la forma:

$$[SO_2]_{aq} = K_h [SO_2]_g \quad (3.7)$$

Las concentraciones en fase gaseosa y acuosa están expresadas en (mol/l). Si un gas tiene una constante de Henry grande entonces es muy soluble. Las constantes de Henry en general son dependientes de la temperatura. Los valores de dichas constantes para los diferentes gases incorporados a nuestro modelo se pueden consultar en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Reacciones de equilibrio

Reacción	$K_{t=298} \text{ (M atm}^{-1}\text{)}$	$\Delta H_{298}/R$	Referencia
$(SO_2)_g \leftrightarrow (SO_2)_{aq}$	1.2	-3135	Hoffmann&Calvert 1985)
$(SO_2)_{aq} \leftrightarrow HSO_3^- + SO_3^{2-}$	$1.7 \times 10^{-2}$	-2090	Chameides (1984)
$(H_2O_2)_g \leftrightarrow (H_2O_2)_{aq}$	$9.7 \times 10^4$	-6600	Chameides(1984)
$(OH)_g \leftrightarrow (OH)_{aq}$	25	-5200	Klanning et al. (1985)
$(HCHO)_g \leftrightarrow (CH_2(OH)_2)_{aq}$	$7 \times 10^3$	6425	Chameides (1984)
$(HCOOH)_g \leftrightarrow (HCOOH)_{aq}$	$3.7 \times 10^3$	-5700	Chameides (1984)
$(HCOOH)_{aq} \leftrightarrow HCOO^- + H^+$	$1.8 \times 10^{-4}$	-151	Helas et al. (1992)

La ley de Henry se expresa en la forma:

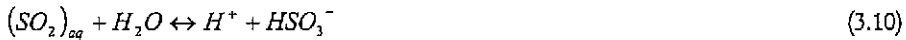
$$[C]_{aq} = K_h p \quad (3.8)$$

donde la presión del gas está expresada en atmósferas. Una vez disuelto el gas, se disocia en iones. Las diferentes reacciones de equilibrio y las constantes de reacción en fase acuosa también están reflejadas en la Tabla 3.2.

A continuación analizaremos las reacciones para los diferentes gases. Por ejemplo, para el caso del  $SO_2$  tenemos:

$$[SO_2]_{aq} = K_h p_{SO_2} \quad (3.9)$$

El  $[SO_2]_{aq}$  a su vez se disocia en iones, (ver Tabla 3.2).



con constantes de equilibrio definidas en la forma:

$$K_H = \frac{[(SO_2)_{aq}]}{p_{SO_2}} \quad (3.12) \quad K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[(SO_2)_{aq}]} \quad (3.13) \quad K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \quad (3.14)$$

Definimos la concentración total de especies en la forma:

$$[S(IV)] = [(SO_2)_{aq}] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \quad (3.15)$$

A partir de estas expresiones podemos calcular las concentraciones de los iones en función de la concentración de  $S(IV)$ . Planteando el sistema de ecuaciones:

$$[HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] + [(SO_2)_{aq}] = S(IV) \quad (3.16)$$

$$[HSO_3^-] - \frac{K_1}{[H^+]} [SO_2]_{aq} = 0 \quad (3.17)$$

$$[SO_3^{2-}] - \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} [SO_2]_{aq} = 0 \quad (3.18)$$

la solución de este sistema nos expresa las concentraciones de los iones y especies en fase acuosa en función de la concentración total de las especies S(IV):

$$[SO_2]_{aq} = \frac{[S(IV)]}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}\right)} \quad (3.19)$$

$$[SO_3^{2-}]_{aq} = \frac{K_1 K_2 S(IV)}{([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2)} \quad (3.20)$$

$$[HSO_3^-]_{aq} = \frac{K_1 S(IV) [H^+]}{([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2)} \quad (3.21)$$

Debemos calcular las concentraciones de los iones porque la magnitud  $C_i$  en la ecuación (3.5) es precisamente S(IV). La expresión (3.19) se puede reescribir en la forma:

$$[S(IV)] = K_H \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}\right) p_{SO_2} \quad (3.22)$$

que no es más que la ley de Henry, solo que en este caso expresamos el equilibrio entre el gas y la concentración total de sulfuros [S(IV)]. Esta expresión nos demuestra que la ley de Henry puede ser obtenida a partir de (3.5) cuando el radio de las gotas tiende a cero, o el tiempo de integración tiende a infinito. Efectivamente, realizando cualquiera de estos límites obtenemos la ley de Henry en la forma:

$$C_{il}(t) = K_h^* RTC_{lgs} \quad (3.23)$$

donde,  $K_h^*$ , la constante de Henry modificada se define a partir de la expresión:

$$K_h^* = K_H \left( 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) \quad (3.24)$$

lo que nos define estados de equilibrio tanto para gotas pequeñas, como para tiempos muy grandes. Las concentraciones de los iones para el resto de las especies se definen de forma similar, para el caso del ácido fórmico tenemos:

$$[HCOOH]_{total} = [HCOOH]_{aq} + [HCOO^-] \quad (3.25)$$

$$[HCOOH]_{aq} = K_H [HCOOH]_g \quad (3.26)$$

La concentración de los iones en solución a partir de la concentración total de las especies:

$$[HCOO^-] = \frac{K_1 [HCOOH]_{total}}{(K_1 + [H^+])} \quad (3.27)$$

donde  $K_1$  es la constante de disociación.

Para la concentración total de las especies en fase acuosa en el caso del formaldehído tenemos:

$$[HCHO]_{total} = [HCHO]_{aq} + [H_2C(OH)_2] \quad (3.28)$$

El primer término en la expresión corresponde a la concentración en fase acuosa del formaldehído, y el segundo al formaldehído hidratado. La concentración de formaldehído hidratado se calcula a partir de la concentración total en la forma:

$$\frac{[H_2C(OH)_2]}{[HCHO]_{total}} = \frac{K_{H1}}{(1 + K_{H1})} \quad (3.29)$$

donde  $K_{Hf}$  es la constante en la ley de Henry para el formaldehído hidratado (ver Tabla 3.2)

### 3.2.5 Reacciones de oxidación en fase acuosa

Las especies y las reacciones en fase acuosa están listadas en las Tablas 3.3 y 3.5. El término  $\left(\frac{\partial G_{d,i}(J)}{\partial t}\right)_{diff}$  en la ecuación 3.1, representa la influencia de las reacciones en fase acuosa en la variación de la concentración. Las reacciones de oxidación en el modelo tienen en cuenta la conversión de S(IV) a S(VI), (el oxidante considerado para esta reacción es el peróxido de hidrógeno); la producción de ácido fórmico a partir del formaldehído hidratado, con  $(OH)_{aq}$  como oxidante. El  $HSO_3^-$  y el  $SO_3^{2-}$  reaccionan con el  $(HCHO)_{aq}$  para formar el ion hidroximetanosulfonate (HMSA), que incrementa la concentración de S(VI). Los valores de las constantes de reacción aparecen en la Tabla 3.4. El pH de la gota es calculado a partir de la concentración de las diferentes especies partiendo de la ecuación de electroneutralidad que en el caso general tiene la forma:

$$\sum \gamma_i n_i = 0$$

donde  $n_i$  es la concentración del ión de carga  $\gamma_i e$  (donde  $e$  es la carga del electrón) en la solución, que para el sistema en estudio es:

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HCOO^-] + 2[HOCH_2SO_3^{2-}] \\ + [H_2D]([K_1/[H^+] + 2K_1K_2]/([H^+] + K_1/[H^+] + K_1K_2)) \quad (3.30)$$

donde el último término representa la contribución de un ácido dicarboxílico presente en el aerosol (ver Anexo 3) y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de disociación. A partir de esta ecuación calculamos la concentración de  $[H^+]$  y el pH a partir de la expresión:

$$pH = -\log_{10}([H^+]) \quad (3.31)$$

Tabla 3.3 Especies en fase acuosa.

Especies en fase acuosa
$S(IV) = SO_2 + HSO_3^- + SO_3^{2-}$
$S(VI) = SO_4^{2-} + HSO_4^- + H_2SO_{4(aq)}$
$HCOOH + HCOO^-$
$H_2C(OH)_2$
$HCHO$
$HOCH_2SO_3^-$
$H_2O_2$
$OH$

Tabla 3.4 Reacciones en fase acuosa. Las constantes de reacción han sido tomadas de Seinfeld y Pandis (1998).

Reacción	Constante de reacción ( $M^n s^{-1}$ )
$S(IV) + H_2O_2 \rightarrow S(VI) + H_2O$	$7.45 \times 10^7$
$HSO_3^- + OH^- \rightarrow OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} + SO_4^-$	$4.5 \times 10^9$
$HCHO_{(aq)} + HSO_3^- \rightarrow HOCH_2SO_3^-$	$7.9 \times 10^2$
$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$4.5 \times 10^7$
$H_2C(OH)_2 + OH^- \rightarrow HCOOH + HO_2 + H_2O$	$2 \times 10^9$
$HCOOH + OH^- \rightarrow H_2O + CO_2 + HO_2$	$2.5 \times 10^9$
$HCOO^- + OH^- \rightarrow HO_2 + CO_2 + OH^-$	$2 \times 10^8$
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	$2 \times 10^{-6}$

La cinética de las reacciones de fase acuosa es descrita a partir de un sistema de doce ecuaciones con doce incógnitas (todas las especies listadas en la Tabla 3.3). El sistema de ecuaciones y las constantes de reacción pueden ser consultados en el Apéndice 1.



### 3.2.6 Cálculo de la condensación / evaporación

Las funciones de distribución para la masa de cada una de las especies por categoría son calculadas a partir de la concentración de las especies en la forma:

$$g(J) = \frac{C(J)}{M_{mol} V_d(J) f(J)} \quad (3.32)$$

aquí  $C(J)$  es la concentración de la especie en la categoría  $J$ ,  $M_{mol}$  es la masa molecular y  $f(J)$  es la función de distribución de gotas y  $V_d(J)$  es el volumen en litros de las gotas en la categoría  $J$ .

Para el cálculo de la evolución por condensación de la función  $g^*(J)$  tenemos la expresión:

$$g^*(J) = \sum_{J^*=1}^J R(J, J^*) g(J^*) \quad (3.33)$$

donde la matriz (3.33) se calcula según (2.26). De esta forma queda definida la nueva función de distribución para la masa de la especie en la categoría  $J$  en el tiempo actual. A partir de dicha definición calculamos entonces la derivada parcial  $\left( \frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t} \right)_{CE}$ .

### 3.2.7 Cálculo de la coalescencia

La ecuación de coalescencia para el cálculo de la evolución del contenido de las especies  $g(m)$  para cada categoría tiene la forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(m)}{\partial t} = & \int_0^{m/2} [Q(m_1) m_1 + Q(m - m_1) [m - m_1]] f(m_1) f(m - m_1) K(m, m - m_1) dm_1 \\ & - g(m) \int_0^{\infty} f(m_1) K(m, m_1) dm_1 \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde para  $Q(m)$  tenemos la expresión:

$$Q(m) = \frac{g(m)}{mf(m)} \quad (3.35)$$

### 3.2.8 Algoritmo numérico de solución del modelo químico

Las especies tanto en fase acuosa como gaseosa van a variar como resultado de procesos dinámicos, microfísicos y químicos; el sistema de ecuaciones que describe todo el proceso es el siguiente:

$$\left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{Total} = \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{dina} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{CE} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{coal} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_B + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{ox} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{diff} \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{total} = \left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{dina} + \left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{diff} \quad (3.37)$$

Nuestro objetivo consiste en calcular todos los términos, y la forma de calcular cada una de las derivadas parciales fue detallada en los puntos anteriores, resumiendo:

- 1 La evolución dinámica de cada una de las especies en fase acuosa y de las especies en fase gaseosa es calculada según las ecuaciones (3.1) y (3.2). Utilizamos un  $\Delta t_{din} = 2$  s
- 2 La concentración de los aerosoles en las gotas es calculada después de la activación.
- 3 Después de la advección nuevos valores de  $Q_w$ ,  $Q_v$ , y  $T$  son calculados. La ecuación de crecimiento es evaluada cada 0.01 seg, para evitar inestabilidades. Nuevos valores de sobresaturación son calculados después de cada 0.01 seg, mismos valores que son utilizados en la ecuación de crecimiento.
- 4 Después de repetir este proceso 200 veces ( $\Delta t_{din} = 2$ s) las nuevas funciones de distribución de cada una de las especies  $g_{id}(J)$  son calculadas utilizando el método de Kovetz y Olund (ecuación 3.33).
- 5 La absorción y desorción es calculada (a partir de 3.3) y los valores de las especies en fase acuosa y gaseosa son actualizados.
- 6 Se calcula la variación de las especies en fase acuosa, resolviendo el sistema de

ecuaciones para la cinética.

- 7 Los nuevos valores de las especies en fase acuosa calculados evolucionan por coalescencia y fragmentación. El  $\Delta t_{\text{cud}}=2\text{ s}$ .
- 8 Volvemos nuevamente al punto 1.

# CAPÍTULO 4

## Evaluación del desempeño del modelo químico.

### 4.1 Introducción

En este capítulo vamos a evaluar la efectividad del desempeño del modelo químico descrito en el Capítulo 3. El sistema es uno de los mas sencillos, e incluye solamente algunas especies inorgánicas. En la fase gaseosa: el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y tres especies en fase acuosa ( $\text{S(IV)}$ ,  $\text{S(VI)}$  y  $(\text{H}_2\text{O}_2)_{aq}$ ). No se toma en cuenta la influencia de los aerosoles disueltos en la acidez resultante de las gotas, solo los procesos de absorción, desorción y oxidación para dos casos (espectros monodisperso y polidisperso). Además, para el caso polidisperso, la coalescencia también será incluida en las simulaciones.

### 4.2 Ecuaciones del modelo (caso de espectro monodisperso)

Para este caso, consideramos un solo tamaño de gotas. La variación de la concentración de las especies (en fase acuosa y gaseosa) está dada por las ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{Total} = \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{ox} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{diff} \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{total} = \left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{diff} \quad (4.2)$$

Por lo tanto, no vamos a considerar ningún factor de tipo microfísico aparte de la coalescencia. La dinámica también está excluida de nuestras simulaciones.

Para las reacciones en fase acuosa tenemos:

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{k_1[HSO_3^-][H_2O_2][H^+]}{(1 + K[H^+])} \quad (4.3)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{-k_1[HSO_3^-][H_2O_2][H^+]}{(1 + K[H^+])} \quad (4.4)$$

donde  $k_1 = 7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . La variación de las especies en fase gaseosa se describe por el sistema (3.3).

### 4.3 Resultados de las simulaciones para un espectro monodisperso

Para simplificar el análisis, vamos a considerar un sistema con un espectro monodisperso con gotas de  $1 \mu\text{m}$  ( $J=1$ ).

Se realizaron 6 simulaciones considerando un contenido de agua de 0.01 y  $0.1 \text{ g m}^{-3}$  (correspondientes a concentraciones de  $2387.31 \text{ cm}^{-3}$  y  $23873.1 \text{ cm}^{-3}$  gotas respectivamente) y diferentes concentraciones iniciales de las especies en fase gaseosa. Los contenidos de agua y las concentraciones iniciales correspondientes a cada simulación se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Simulaciones.**

Simulaciones	Concentración inicial de las especies en fase gaseosa (ppb)		Contenido de agua ( $\text{g m}^{-3}$ )
	$(SO_2)_g$	$(H_2O_2)_g$	
S1	20	1	0.1
S2	1	1	0.1
S3	20	1	0.01
S4	1	1	0.01
S5	20	5	0.1
S6	1	5	0.1

La disminución del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es muy marcada (ver Fig. 4.1), como consecuencia de las reacciones en fase acuosa, y su alta solubilidad. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se va difundiendo hasta prácticamente agotarse en fase gaseosa. La evolución temporal del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa se muestra para S1, S3 se muestra en las Fig. 4.1, 4.2.

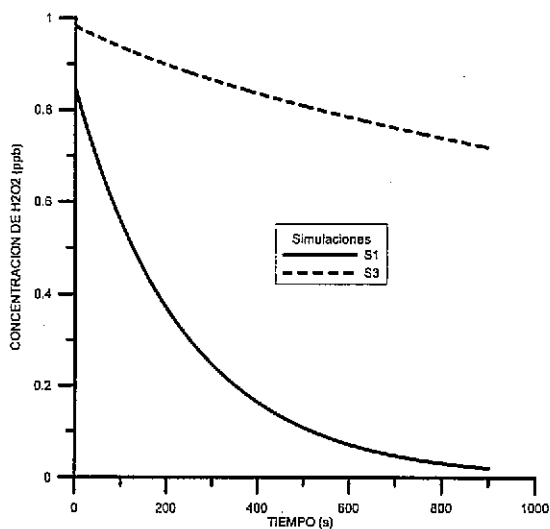


Fig. 4.1. Evolución temporal del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase gaseosa para S1, S3.

Se observa una disminución más marcada de la concentración de las especies para S1, que tiene mayor contenido de agua ( $0.1 \text{ g m}^{-3}$ ), como es de esperar. La Fig. 4.3 muestra la evolución del pH para diferentes valores de la concentración inicial del  $\text{SO}_2$  (S3, S4), obteniéndose valores del pH inferiores a 3 para el caso de alta concentración de fondo (20 ppb).

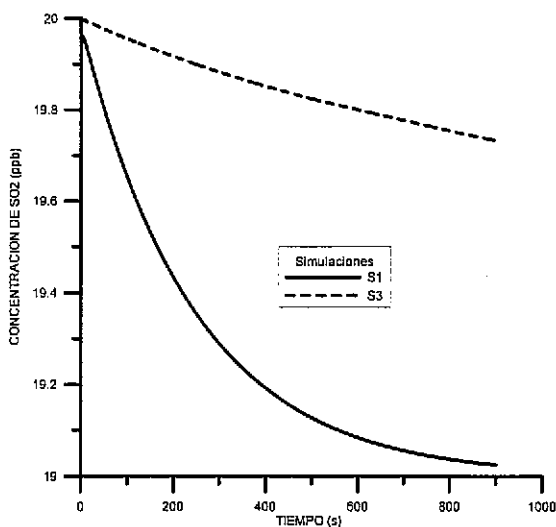


Fig. 4.2. Evolución temporal del  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa para S1, S3.

La evolución en el tiempo de las concentraciones en fase gaseosa es una consecuencia de las reacciones de oxidación, que van provocando un desequilibrio al agotarse en las gotas tanto el  $\text{S(IV)}$  como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y por tanto, una continua absorción para restaurar el equilibrio, generando un proceso evolutivo. La variación de las concentraciones de las especies en fase acuosa son mostradas en la Fig. 4.4. para el caso S1 con  $\text{LWC}=0.1 \text{ g m}^{-3}$  y  $[\text{SO}_2]_g=20 \text{ ppb}$ .

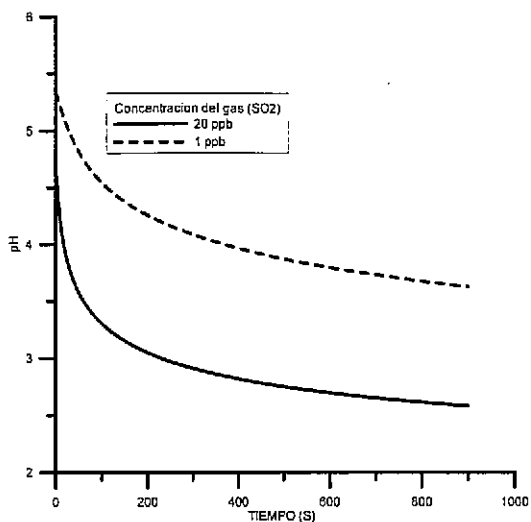


Fig. 4.3. Evolución temporal del pH para S3,S4.

Se observa un aumento de la concentración del S(VI) producto de la oxidación del S(IV), y una disminución del S(IV) y del  $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{aq}}$ . Observando la Fig. 4.4, se puede evaluar la influencia del acoplamiento entre los procesos de fase gaseosa y acuosa. Lo que define la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase acuosa son las constantes de reacción con el S(IV), que son muy altas (el peróxido de hidrógeno es el mejor oxidante para el S(IV)) Seinfeld y Pandis, 1998). El peróxido se consume muy rápidamente tan pronto se difunde. En el caso del  $\text{SO}_2$ , que es menos soluble que el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la difusión es el proceso determinante.

Las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 nos muestran la sensibilidad del modelo a las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno (ver figura 4.5) disminuye muy fuertemente cuando la concentración inicial de  $\text{SO}_2$  es de 20 ppb (simulación S5), como es de esperarse, obteniéndose una concentración de cerca de 1 ppb a los 900 s de simulación. En la simulación S6 (concentración inicial de  $\text{SO}_2$  de 1 ppb), la variación es mucho menor, y la concentración del gas al final de la simulación es de 4 ppb.



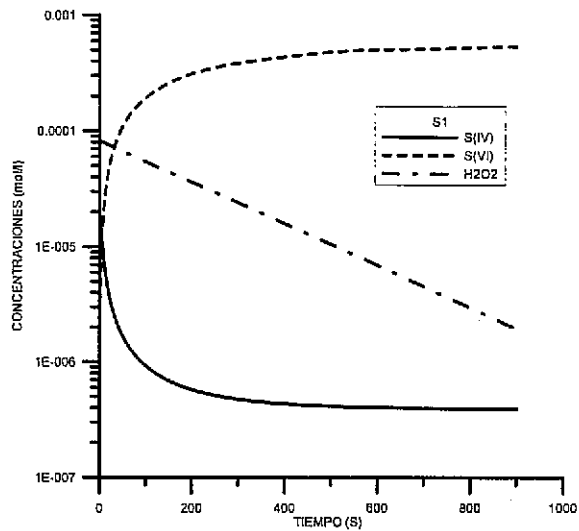


Fig. 4.4. Evolución temporal de las especies (S(IV), S(VI), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en fase acuosa.

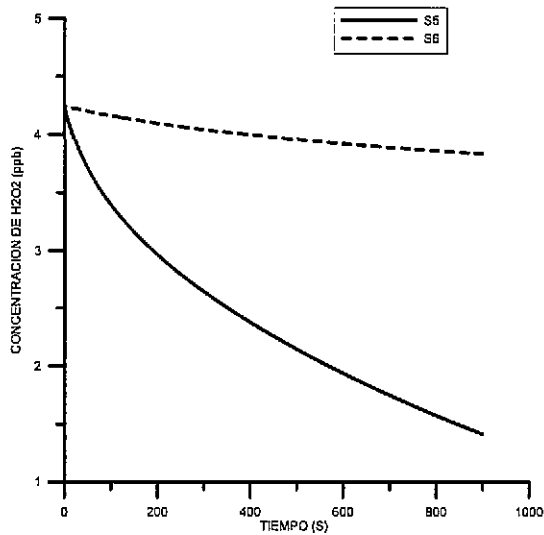


Fig. 4.5. Evolución temporal de la concentración de peróxido de hidrógeno en fase gaseosa para las simulaciones S5 y S6.

La variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa para las simulaciones S2 y S6 (con concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno de 1 y 5 ppb respectivamente), se observa en la figura 4.5, con una reducción mucho más pronunciada en la simulación S6 como es de esperar.

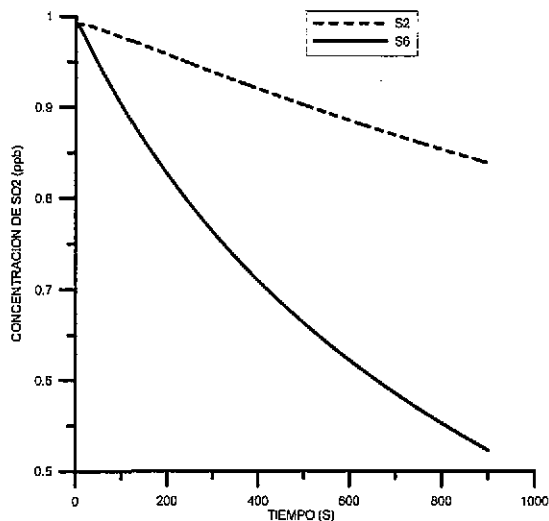


Fig. 4.6. Evolución temporal de la concentración de dióxido de azufre en fase gaseosa para las simulaciones S2 y S6.

La evolución temporal de la concentración de  $\text{SO}_2$  para las simulaciones S2 y S6 (con una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1 y 5 ppb) es mostrada en la figura 4.6, observándose una mayor reducción en el caso S6 (1 ppb), debido a las reacciones en fase acuosa que oxidan con mayor rapidez el S(IV), intensificando la difusión del  $\text{SO}_2$  hacia las gotas.

## 4.5 Influencia del espectro

La complejidad de los modelos numéricos que consideran un enfoque espectral radica en el hecho de que para cada una de las categorías se tienen diferentes comportamientos para la difusión, y por tanto diferentes concentraciones para las especies en fase acuosa. La evolución en el tiempo para un espectro polidisperso la calculamos de la forma:

$$\left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{Total} = \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{ox} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial g_{id}(J)}{\partial t}\right)_{coal} \quad (4.5)$$

$$J=1,73$$

donde la variación por coalescencia también es considerada. Para las concentraciones de los gases tenemos:

$$\left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{total} = \left(\frac{\partial c_{kg}}{\partial t}\right)_{diff} \quad (4.6)$$

Los resultados van a diferir del caso monodisperso debido, en primer lugar, a las diferentes tasas de difusión para diferentes tamaños de gotas. La distribución inicial utilizada en las simulaciones es del tipo marítimo, con una concentración de gotas de  $50 \text{ cm}^{-3}$ , un contenido de agua de  $1 \text{ g m}^{-3}$ , y un radio medio de  $16 \mu\text{m}$ . El valor de temperatura utilizado es de  $T=290^\circ\text{K}$ , y la presión de  $900 \text{ mb}$ , que en este caso consideramos como los valores de las variables termodinámicas en la base de la nube.

Los contenidos de agua y las concentraciones iniciales de los gases para cada una de las simulaciones se muestran en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2. Simulaciones.**

Simulaciones	Concentración inicial de las especies en fase gaseosa (ppb)		Contenido de agua ( $\text{g m}^{-3}$ )	Reacciones de oxidación en fase acuosa
	$(\text{SO}_2)_g$	$(\text{H}_2\text{O}_2)_g$		
E1	20	1	1.0	No
E2	20	1	1.0	Si

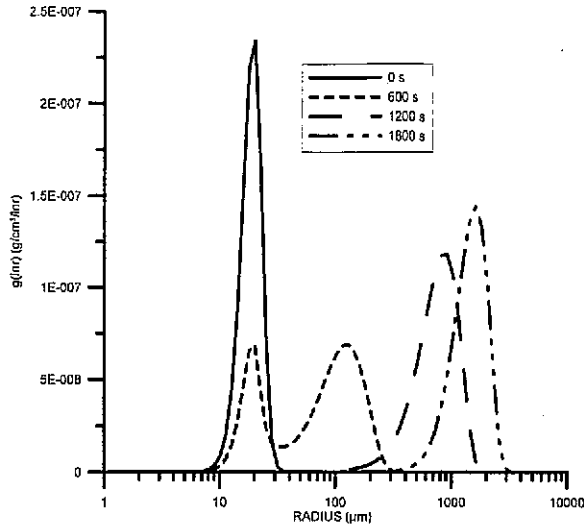


Fig. 4.7. Variación en el tiempo de la distribución de gotas con parámetros:  $N_d = 50 \text{ cm}^{-3}$ ,  $LWC = 1 \text{ g m}^{-3}$ , y  $r_m = 16 \mu\text{m}$ .

La figura 4.7 muestra la evolución en el tiempo de la función de distribución de gotas debido al proceso de coalescencia.

Como consecuencia de los procesos de colisión y coalescencia, se van generando gotas de mayor radio. El espectro a los 600 s es bimodal, apareciendo gotas entre 200 y 300  $\mu\text{m}$ , pero a los 1200 y 1800 s, como resultado de la evolución del proceso, prácticamente solo se obtienen gotas de radios mayores a los 200  $\mu\text{m}$ . Al final de la simulación el espectro es unimodal, formado por gotas de gran tamaño.

#### a) Simulación E1

En la primera simulación (E1), no vamos a considerar las reacciones en fase acuosa, por lo que las especies sólo van a variar como resultado de la absorción, desorción y coalescencia. La gráfica 4.8 muestra la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase acuosa como función del radio para diferentes tiempos (2, 600 y 1800 s), para la simulación E1.

A los 2 s, el único proceso responsable del comportamiento de la concentración es la difusión del gas hacia las gotas. Tenemos equilibrio para las gotas de hasta  $3\mu\text{m}$  y después una disminución de la concentración para radios mayores, que no han alcanzado el equilibrio a los 2 s de simulación. A los 600 s, la curva mostrada es resultado de procesos de absorción, desorción y coalescencia. Como resultado vemos que las gotas de hasta  $80\mu\text{m}$  están en equilibrio con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero para radios mayores las gotas aún no están en equilibrio. En este momento, como resultado de la coalescencia se han formado gotas de hasta  $1000\mu\text{m}$  (Ver Fig. 4.7). La concentración en fase acuosa para las gotas en equilibrio disminuye en el tiempo (ver Fig. 4.8), como resultado de la disminución de la concentración del peróxido de hidrógeno en fase gaseosa producto de la absorción (Fig. 4.9).

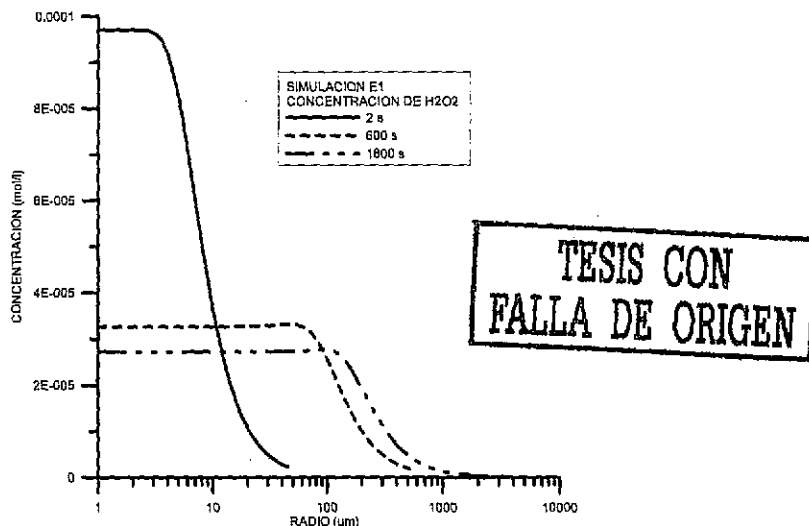


Fig. 4.8. Concentración en fase acuosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  vs radio de las gotas para tres diferentes tiempos (2, 600, 1800 s).

La Fig. 4.9 merece un análisis más detallado. En los primeros 12 s, vemos una variación muy rápida de la concentración del gas producto de la absorción y después, hasta los 500 s aproximadamente, el valor es constante. La rápida disminución a partir de los 500 s es resultado del desarrollo de la coalescencia, y la generación de gotas de mayor radio. Estas

gotas, al estar en desequilibrio con el gas, generan un proceso transitorio y la consecuente absorción que disminuye la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para los tiempos mayores a 700 s.

Las curvas para el pH son mostradas en la Fig. 4.10, donde se observa un pH prácticamente constante a los 2 s, y después una disminución de la acidez con el radio para las gotas en desequilibrio con el gas.

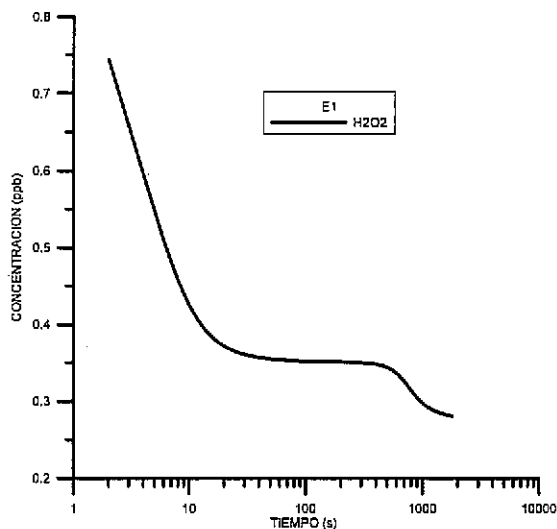


Fig. 4.9. Evolución en el tiempo de la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase gaseosa para la simulación E1.

#### b) Simulación E2

Para la simulación E2 incluimos las reacciones en fase acuosa. En este caso se produce S(VI) como resultado de la oxidación, y es de esperar una disminución mucho mayor de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa.

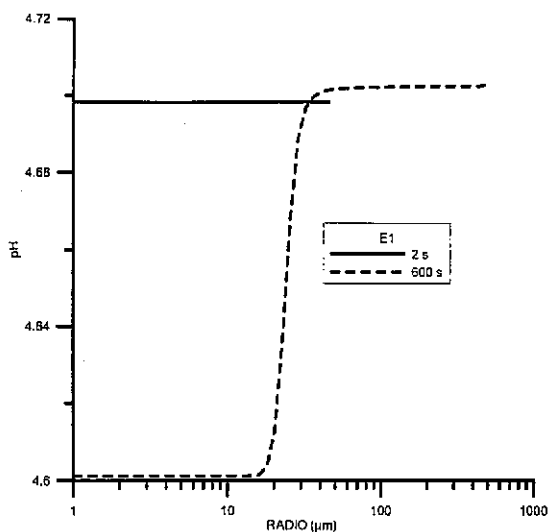


Fig. 4.10. Dependencia del pH del radio de las gotas para la simulación E1, a los 2 y 600 s.

La dependencia del pH con el radio es mostrada en la Fig. 4.10. A los 2 s, el pH no depende del tamaño, ya que todas son gotas pequeñas y están en equilibrio con el  $\text{SO}_2$ . A medida que se forman gotas de mayor radio como resultado de los procesos de colisión y coalescencia las mismas comienzan a estar en desequilibrio, mientras las más pequeñas van a estar en equilibrio con un gas a menor concentración.

En la Fig. 4.11. se observa la variación de la concentración en fase gaseosa para las simulaciones E1 y E2. Para el caso E2, que incluye las reacciones de oxidación en fase acuosa, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el aire se agota casi totalmente a los 200 s. En las gotas, para E2, las concentraciones también son muy bajas debido a la reacción con el S(IV), que consume muy rápidamente el gas disuelto (Fig. 4.12).

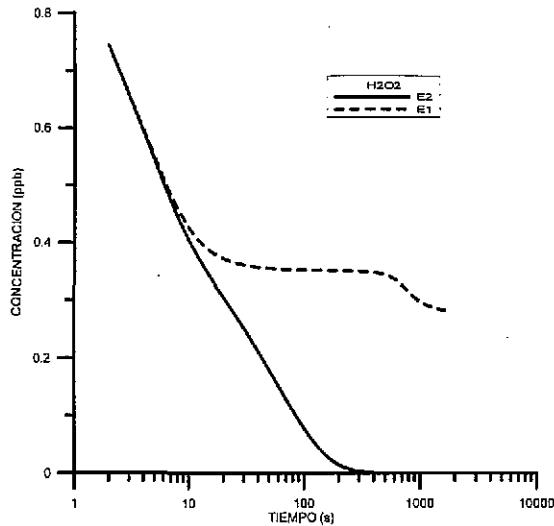


Fig. 4.11. Evolución en el tiempo de la concentración del  $H_2O_2$  en fase gaseosa para las simulaciones E1 y E2.

A partir de los 600 s, debido al agotamiento del  $H_2O_2$  las variaciones son casi únicamente debido a la coalescencia (Fig. 4.12), por su parte, la concentración de S(VI) aumenta en el tiempo, como se puede observar en la Fig 4.13.

El modelo químico para el caso monodisperso ha sido comparado con otros modelos de fase acuosa para el caso descrito anteriormente (Moya, M., comunicación personal), con un desempeño muy bueno.



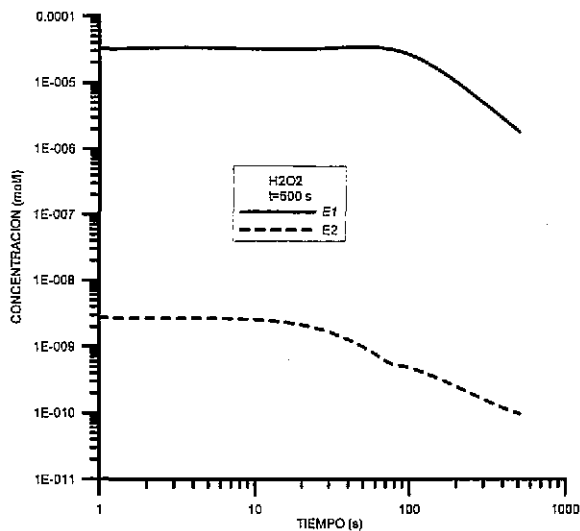


Fig. 4.12. Concentración del  $H_2O_2$  vs radio de las gotas a los 600 s, para las simulaciones E1 y E2.

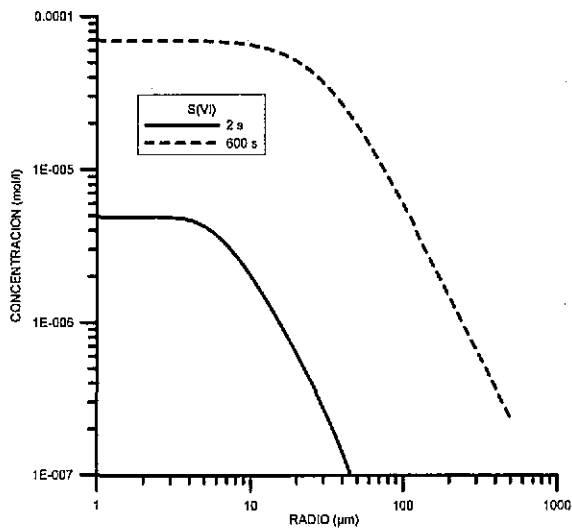


Fig. 4.13. Concentración de  $S(VI)$  vs radio de las gotas a los 2 y 600 s, para la simulación E2.

## CAPÍTULO 5

### Aplicaciones del modelo y resultados

#### Estimando el impacto de las emisiones naturales y antropogénicas en la química de las nubes: La influencia de los compuestos orgánicos.

##### 5.1 Introducción

El modelo de química de nubes desarrollado en esta tesis, y reportado en los capítulos 2, 3 y 4, ha sido aplicado para estudiar la influencia de las emisiones tanto naturales y antropogénicas en las nubes marítimas de las zonas petroleras de Campeche. Antes de exponer con más detalle los resultados obtenidos para los compuestos orgánicos vamos a exponer rápidamente algunos resultados obtenidos en la simulación del ciclo del azufre, que son de interés (Alfonso y Raga, 2002a). La sensibilidad del modelo a diferentes composiciones y solubilidades de los CCN fue analizada, obteniéndose un desarrollo más temprano de la precipitación en el caso con menor solubilidad.

En general, las nubes obtenidas no fueron muy sensibles a las diferentes composiciones químicas, siendo este resultado consistente con Fitzgerald (1974) y Takeda y Kuba (1982). La consideración hecha en estas simulaciones, de que las concentraciones de los oxidantes  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  son constantes en la fase gaseosa, y que los valores de los mismos en la fase acuosa son iguales a los valores obtenidos a partir del equilibrio según la ley de Henry, es no realista, desde el momento que los oxidantes se van agotando en la fase gaseosa debido al proceso de oxidación en las gotas, además de no considerarse de forma adecuada la evolución dinámica de los mismos.

Sin embargo, en esta fase de la investigación se considera esta simplificación con vistas a estudiar los efectos de los procesos relacionados con la microfísica y su impacto en el espectro de pH por tamaños. Un modelo de química de nubes con simplificaciones similares ha sido estudiado en el pasado con un formalismo de parcela adiabática por Flossman et al. (1987), que consideraba una tasa constante de oxidación. En nuestro caso, la dinámica es más compleja, y la influencia de la sedimentación de las gotas y la coalescencia estudiados en detalle.

Este esfuerzo inicial permitió un estudio más completo desde el punto de vista químico (Alfonso y Raga, 2002b). Este estudio pone de manifiesto como los fenómenos relacionados con la microfísica influyen en la química y viceversa. Además, el estudio de los espectros de pH en las zonas de subsaturación no ha sido acometido por muchos autores en el pasado. Aunque Flossman (1994) tiene un estudio bastante completo al respecto.

Los principales resultados obtenidos en la simulación del ciclo del azufre son expuestos a continuación. Una exposición detallada puede encontrarse en el Anexo 2 de esta tesis, que presenta el primer artículo de esta investigación doctoral titulado: **Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part I: Sulfur cycle** publicado en la Revista *Atmospheric Research* Vol. 62 (2002) páginas 33-55.

Algunos de los resultados más importantes obtenidos para el ciclo del azufre son los siguientes:

- Se desarrolló un nuevo método para el cálculo de la absorción utilizando una solución cuasianalítica de la ecuación de difusión. Este método permite calcular la absorción de las diferentes especies mediante un método iterativo, de esta forma, los valores de las concentraciones de las especies correspondientes a los diferentes pH de las gotas son calculados. El paso de tiempo coincide con el  $\Delta t_{din} = 2$  s
- La influencia de la composición, solubilidad y concentración fue estudiada. No se encontraron diferencias sustanciales entre los casos con diferentes composiciones (NaCl y  $(NH_4)_2SO_4$ ).
- Las mayores diferencias fueron encontradas entre los casos de espectros con alta solubilidad (100% de la masa del aerosol se consideraba soluble) y baja solubilidad (solo un 10% de la fracción del aerosol se consideraba soluble). En el caso con baja solubilidad la concentración total de gotas fue menor, y se encontró un desarrollo más temprano de la precipitación.
- Se obtuvieron distribuciones trimodales, como consecuencia del proceso de sedimentación de gotas de precipitación desde los niveles cercanos al tope, hasta la base de la nube. Al tener mayor contenido de sulfatos (S(VI)) se obtuvieron gotas más ácidas en la base de la nube en la fase de madurez de la nube. Las distribuciones unimodales fueron obtenidas en las zonas subsaturadas, por debajo de la base de la nube.

- En general el aumento de la acidez con el incremento del radio estuvo asociado con la oxidación del S(IV) para formar S(VI), proceso que requiere cierto tiempo. Por lo tanto, el sulfato va a estar más concentrado en las gotas grandes que tienen más tiempo dentro de la nube. Resultados similares fueron obtenidos por Flossman et al. (1987).
- El pH medio estuvo en el rango (3.86-4.07) para el caso con una alta concentración del SO<sub>2</sub> (50 ppb), y entre 5.24 y 5.39 para el caso con una baja concentración del gas (1 ppb)
- En superficie, como resultado de la evaporación, la acidez siempre disminuye con el aumento del radio de las gotas.

El modelo de química de las nubes desarrollado en esta tesis, y reportado en los capítulos 2, 3 y 4, ha sido aplicado para estudiar el impacto de los compuestos orgánicos en la química de la precipitación en el área petrolera de Campeche (Alfonso y Raga, 2002).

Las investigaciones sobre los compuestos orgánicos y su impacto en el desarrollo de la precipitación han cobrado importancia en los últimos años, al comprobarse que los mismos pueden actuar como núcleos de condensación de nube (Novakov y Penner, 1993; Mírcea et al., 2002).

## 5.2 Resultados

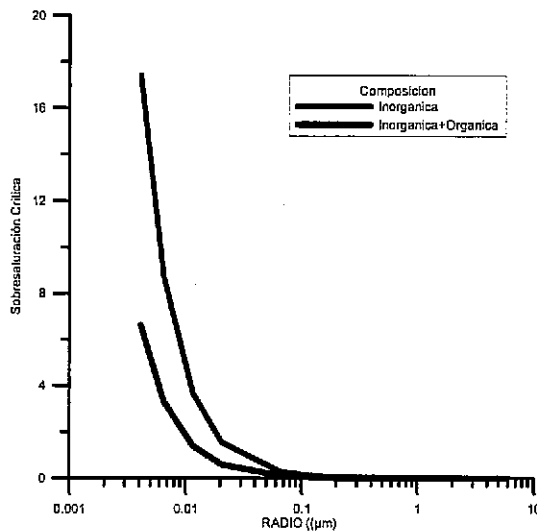
Vamos a exponer los resultados obtenidos en caso orgánico, cuando además de una fracción inorgánica totalmente soluble ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), existe una fracción formada por un compuesto orgánico soluble (WSOC) y otra insoluble. Por consiguiente, una nueva modificación de la ecuación de Köhler ha sido propuesta, en la forma (Mírcea et al., 2002):

$$S = \frac{2\sigma M_w}{R_v T \rho_w r} - \frac{3\Phi_s M_w}{4\pi \rho_w r^3} \times \left( \sum_{i\_inorg} \frac{\nu_i m_i}{M_i} + \sum_{i\_org} \frac{\nu_j m_j}{M_j} \right) \quad (5.1)$$

donde  $S$  es la sobresaturación,  $M_w$  y  $\rho_w$  son las masas moleculares y la densidad del agua respectivamente,  $\sigma$  es la tensión superficial,  $\Phi_s$  es el coeficiente osmótico ( $\Phi_s=1$ ),  $R$  es la constante del gas,  $T$  es la temperatura,  $r$  es el radio de las gotas, y  $\nu_i m_i / M_i$  y  $\nu_j m_j / M_j$  son los iones disociados, masas y masas moleculares de las partes inorgánicas y orgánicas respectivamente. A partir de (5.1) podemos deducir una disminución de la sobresaturación crítica para un radio dado si consideramos una fracción orgánica soluble, y por tanto un

incremento en el número de núcleos de condensación activados (CCN ) para una sobresaturación dada.

Se tuvo en cuenta la influencia de los WSOC en la sobresaturación crítica de los CCN, y por tanto en la concentración total de gotas generadas a partir de la activación. Se



**Fig. 5.1. Sobresaturación crítica en función del radio de las gotas para los casos inorgánicos (CIC) e inorgánico+orgánico (IOC).**

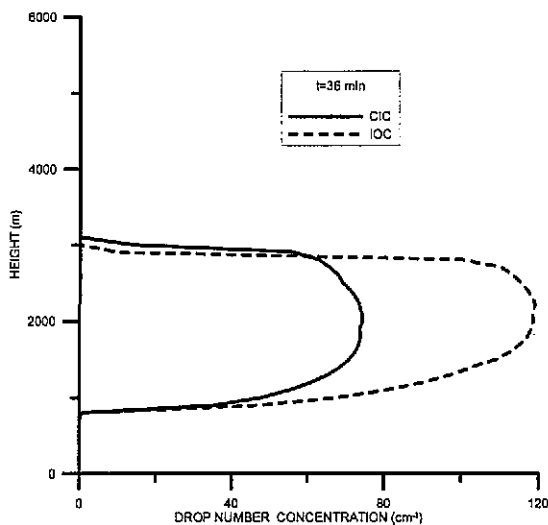
consideraron dos tipos de composiciones en nuestro estudio. El caso clásico inorgánico (CIC): La composición considerada fue un 10% de sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , totalmente soluble, y el resto compuestos orgánicos insolubles (90%) de la masa restante, con una densidad de  $2.55 \text{ g cm}^{-3}$ . En el caso de composición inorgánica+orgánica (IOC), un 10% de la masa es sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , totalmente soluble, un 40% de la masa fue considerada como un WSOC (ácido oxálico), y el 50% restante se consideró como insoluble.

La Fig. 5.1 muestra la disminución en la sobresaturación crítica para los casos IOC y CIC. A partir de ahí se puede inferir un fuerte aumento en el número de CCN activados para el caso con influencia orgánica. En nuestras simulaciones utilizamos los mismos parámetros de entrada y las condiciones termodinámicas de Alfonso y Raga (2002) ( ver Apéndice 2 ).

Por lo tanto la evolución termodinámica y microfísica coincide con la descrita en dicho trabajo.

## 5.2.1 Influencia de la composición de los CCN

Un resumen de los resultados obtenidos para las simulaciones con los casos IOC y CIC es mostrado en la Tabla 1. En cada uno de los casos el tope de la nube es de unos 6 Km. Las diferencias en las velocidades verticales no son importantes, pero los máximos fueron obtenidos a diferentes tiempos. Las diferencias más pronunciadas fueron obtenidas



**Fig. 5.2. Dependencia de la concentración de gotas con la altura para los casos de composición inorgánica (CIC) y Orgánica+Inorgánica (IOC).**

en las concentraciones de gotas como se puede apreciar en la Fig. 5.2, que muestra el perfil vertical de la concentración obtenida a los 36 min de simulación. La concentración en el caso CIC es menor en un 35%. Estas diferencias tienen un efecto en el desarrollo de la precipitación. En el caso CIC, la razón de mezcla en superficie es de  $1 \text{ g kg}^{-1}$  a los 60 min, para el caso IOC esto se logra 3 minutos después.

La sobresaturación máxima es mayor en el caso CIC, debido a que la concentración de gotas es menor ( $S=3.4\%$  in the CIC vs  $2.9\%$  in the IOC).

**Tabla 5.1. Resultados obtenidos para las simulaciones en los casos CIC y IOC.**

Simulación	CIC	IOC
Velocidad vertical máxima ( $m s^{-1}$ )	10.03	10.33
Tiempo (min) y altura (m)	43, 3600	47, 3800
Concentración de gotas ( $cm^{-3}$ )	74.6	119.4
Tiempo (min) y altura (m)	33, 2000	29.5, 2000
Tiempo en que la razón de mezcla de ( $1g kg^{-1}$ ) llega a la superficie	60	63
Sobresaturación máxima (%)	3.4	2.9
Tiempo (min) y altura (m)	50, 4500	53, 4900

## 5.2.2 Cálculo del pH

### a) Alta concentración de fondo de $SO_2$ (20 ppb)

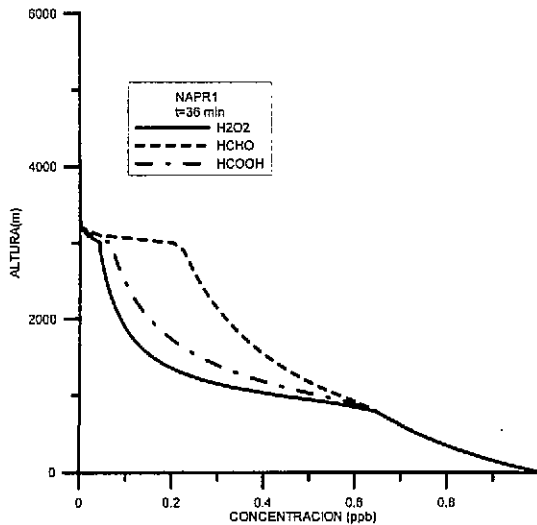
Para este caso, cuatro simulaciones fueron realizadas para comprobar la influencia de la oxidación en fase acuosa y la concentración inicial de ácido fórmico en el pH de las gotas. Estas simulaciones están resumidas en la Tabla 2.

**Tabla 5.2. Simulaciones para los casos con alta (20 ppb) y baja (1 ppb) concentraciones de fondo de  $SO_2$ .**

	Sin reacciones de oxidación		Con reacciones de oxidación	
	Concentración inicial de $(HCOOH)_g$ en la superficie (ppb)		Concentración inicial de $(HCOOH)_g$ en la superficie (ppb)	
	1	0	1	0
Composición	CIC: $(NH_4)_2SO_4$ (10% de la fracción de la masa total)			
Simulación	NAPR1	NAPR0	APR1	APR0

*Casos sin oxidación en fase acuosa (NAPR1 y NAPR0)*

En la simulación NAPR1, lo que causa el incremento en la acidez de las gotas es la transferencia de aerosoles y gases a las gotas a través de la nucleación y la difusión de los gases ( $\text{SO}_2$  y  $\text{HCOOH}$ ). La variación en la concentración de los gases  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es mostrada en la Fig. 5.3. Debido a la alta solubilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , las concentraciones son



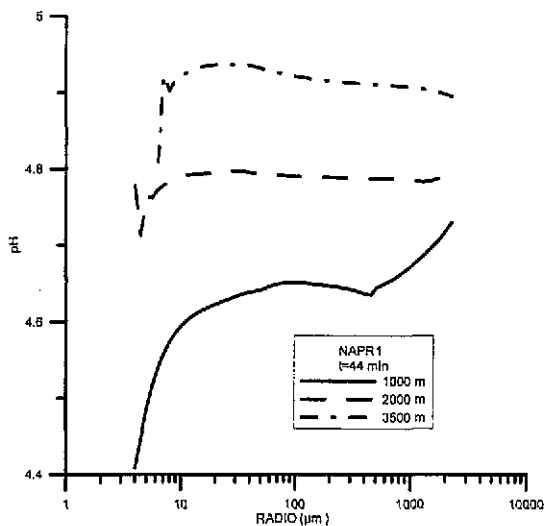
**Fig. 5.3. Concentración (ppb) como función de la altura para los gases  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCHO}$  y  $\text{HCOOH}$  a los 36 min.**

menores que las especies  $\text{HCHO}$  y  $\text{HCOOH}$ . El  $\text{HCOOH}$  se difunde con bastante efectividad debido a su relativamente alta solubilidad y al efecto del pH que incrementa la difusión.

Los espectros de acidez a diferentes niveles son mostrados en la Fig. 5.4. Las gotas son menos ácidas con el aumento de la altura porque la concentración de los gases disminuye con la altura y ellas por su parte, tienden a estar en equilibrio con el gas ambiental. Como resultado, las concentraciones de  $\text{S(IV)}$  y  $\text{HCOOH}$  en fase acuosa disminuyen con el incremento de la altura. Las gotas mayores que  $200 \mu\text{m}$  a las alturas de 2000 y 3000 m son



producidas básicamente por colisión y coalescencia de gotas más pequeñas que están en equilibrio con los diferentes gases en los niveles más bajos, donde la concentración de las especies es mayor. En los niveles altos ellas son más ácidas porque desorben  $\text{SO}_2$  y  $\text{HCOOH}$  con menos eficiencia que las gotas chicas, debido a su gran tamaño, y por lo tanto tienen mayores concentraciones de  $\text{S(IV)}$  y  $\text{HCOOH}$  que las de equilibrio a ese nivel, donde la concentración de las especies en fase gaseosa es menor. Por su parte, en la base de la nube



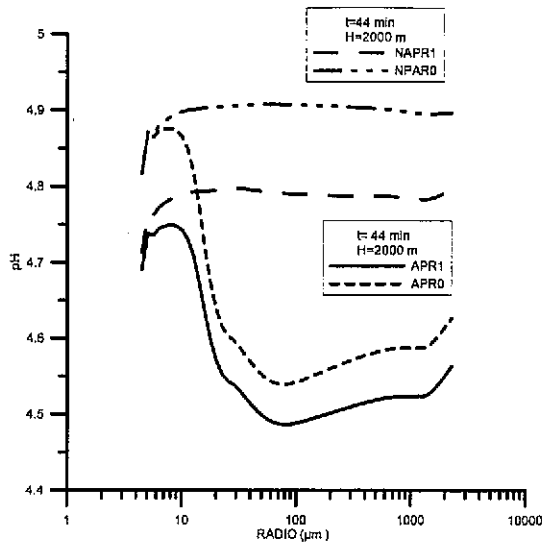
**Fig. 5.4. pH en tres niveles de la nube a los 44 min s para el caso sin reacciones en fase acuosa.**

(1000 m) las gotas pequeñas están en equilibrio con el gas ambiental y por lo tanto son más ácidas que las gotas grandes.

Se realizó una simulación adicional (NAPRO) donde no consideramos una concentración inicial de  $(\text{HCOOH})_g$ , para comprobar la influencia del ácido fórmico en la acidez de las gotas. Las diferencias entre los dos experimentos son mostradas en la Fig. 5 Una disminución en el pH de 0.1 unidades (un 2% de reducción) fue observada.

La contribución de los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos a la acidez de la precipitación fue estimada por Kawamura et al. (1996). Ellos reportaron que aunque los ácidos inorgánicos como el nítrico y el sulfúrico son los principales causantes del aumento de la acidez de la lluvia, la contribución de los ácidos orgánicos está en un rango entre 0.1 y 1.9 unidades de pH.

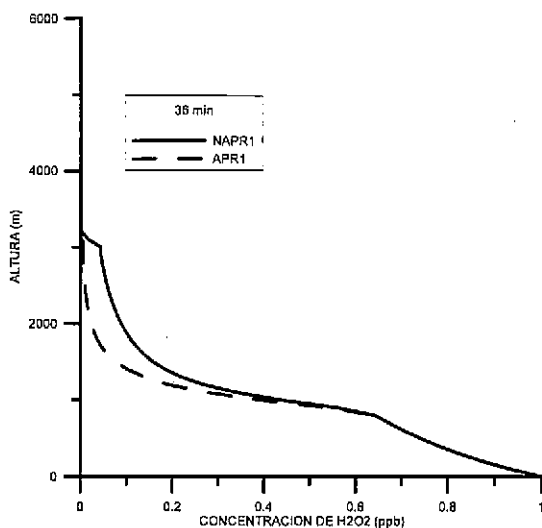
En la simulación APR1, las reacciones en fase acuosa provocan una reducción de las



**Fig. 5.5. pH a los 2000 m para  $t=2640$  s en los casos con y sin reacciones en fase acuosa y diferentes concentraciones iniciales de  $\text{HCOOH}$ .**

Especies disueltas  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$  y producen  $\text{S(VI)}$ ,  $\text{HCOOH}$  y  $\text{HMSA}$  lo que aumenta la acidez. Una reducción mas drástica de las concentraciones de las especies en fase gaseosa ocurre, si lo comparamos con los casos sin reacciones en fase acuosa (NAPR), esto se puede observar claramente para el caso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la Fig. 6. La importancia de las reacciones en fase acuosa puede ser inferida claramente de la Fig. 5, donde una reducción del pH de 0.4 es observada.

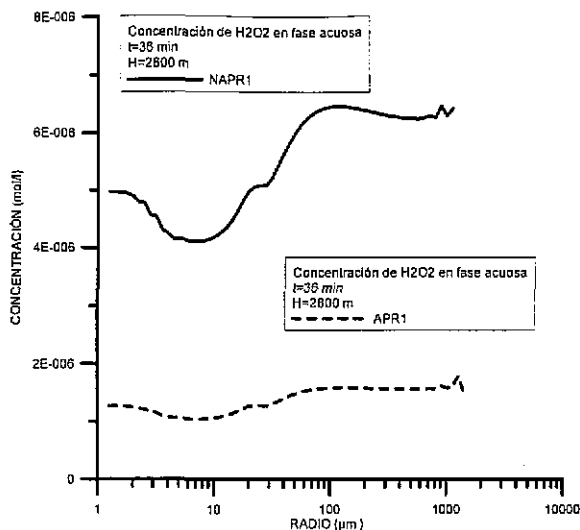
Existen algunas diferencias en el comportamiento espectral de las especies en fase acuosa. El  $\text{SO}_2$  se disuelve y forma  $\text{S(IV)}$ , pero el  $\text{S(VI)}$  es resultado de un proceso de oxidación que consume cierto tiempo. Por lo tanto el  $\text{S(VI)}$  se concentra por lo general en las gotas grandes que llevan más tiempo dentro de la nube.



**Fig. 5.6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ppb) como función de la altura para los casos con o sin reacciones en fase acuosa.**

El efecto de las reacciones de oxidación en fase acuosa en la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del radio de las gotas, se puede inferir de la Fig. 5.7. Hay una reducción en la concentración desde 4-6  $\mu\text{mol l}^{-1}$  para la simulación NAPR1, hasta 1  $\mu\text{mol l}^{-1}$  para la simulación APR1. Se observa una concentración casi constante para el caso APR1, y un incremento para la simulación NAPR1.

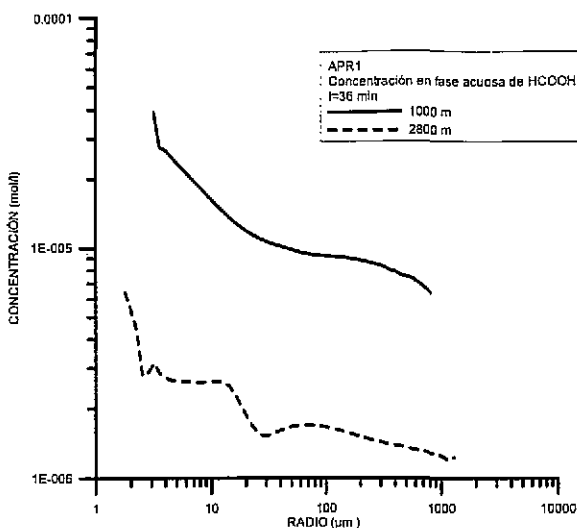
Debido a su alta solubilidad, el  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  como resultado de la absorción de  $(\text{HCOOH})_{\text{g}}$  está confinado básicamente a las gotas chicas tanto en la base de la nube (1000 m) como cerca del tope (2800 m) a los 36 min de simulación. La reducción en las concentraciones del gas disuelto es consecuencia de la disminución con la altura del gas en la atmósfera. Luego el gas es transferido por colisión y coalescencia a los radios grandes (500-1000  $\mu\text{m}$ ). Esto sugiere que el comportamiento espectral de la concentración de  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  está definido por las reacciones de equilibrio, más que por la reacción de oxidación con el radical OH.



**Fig. 5.7. Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fase acuosa para los casos con (APR1) y sin (NAPR1) reacciones en fase acuosa.**

Una situación similar fue explorada por Wurzler et al. (1995) para el caso de los ácidos inorgánicos, donde se concluía que el comportamiento de espectral del nitrato y el sulfato era diferente debido a que el ácido nítrico se incorpora a las gotas directamente a partir de la absorción del HNO<sub>3</sub> en fase gaseosa, mientras que el ácido sulfúrico se genera a partir de la oxidación en las gotas. En este caso, el nitrato estaba confinado fundamentalmente a las gotas pequeñas, mientras que el sulfato se encontraba fundamentalmente en las gotas grandes. En nuestro caso encontramos un comportamiento similar, a pesar de que el (HCOOH)<sub>aq</sub> es destruido en fase acuosa a partir de la oxidación con el (OH)<sub>aq</sub> (Ver Fig. 8).

A pesar de que la producción de ácido sulfúrico es el factor más importante en la generación de la acidez, hay una contribución orgánica debido a la absorción y producción de (HCOOH)<sub>aq</sub> en las gotas. En este caso (Fig. 5), la reducción más importante del pH (entre 0.1 y 0.15 unidades) es observada en las gotas chicas debido a la absorción de (HCOOH)<sub>g</sub> que está confinada en los radios pequeños fundamentalmente. Para las gotas grandes la



**Fig. 5.8. Concentración en fase acuosa del ácido fórmico (HCOOH)<sub>aq</sub> a las alturas de 1000 y 2800 m para el caso con reacciones en fase acuosa y una concentración inicial del gas de 1 ppb.**

reducción es menor, debido a la acidez generada por las reducciones en fase acuosa y es menor a las 0.1 unidades.

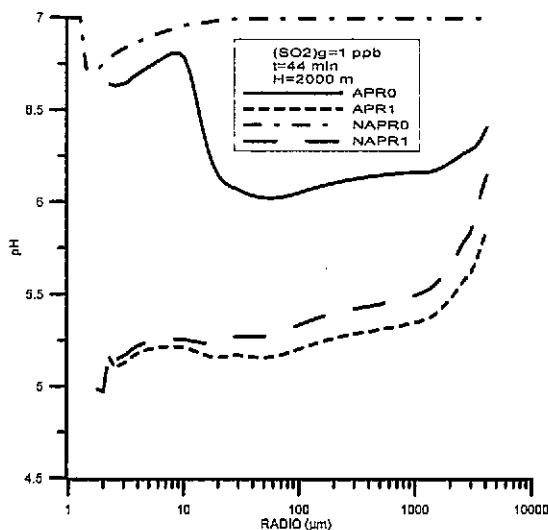
*b) Baja concentración de fondo de SO<sub>2</sub> (1 ppb)*

Como en el caso de alta concentración de fondo, cuatro simulaciones fueron realizadas para evaluar la importancia de la absorción y producción de ácido fórmico en fase acuosa.

*Casos sin reacciones de oxidación en fase acuosa*

Para la simulación NAPR1, la absorción y disociación de HCOOH es muy importante en la generación de la acidez en las gotas. Esta conclusión puede deducirse de la comparación de las curvas en la Fig.9. La variación del pH es muy marcada, y una disminución desde un pH prácticamente neutro de 6.9 para el caso NAPRO hasta un pH en un rango entre 5-5.75 es observado. En el caso NAPRO, el pH es prácticamente de 7 para las

gotas mayores a  $20 \mu\text{m}$  como consecuencia de las bajas concentraciones de  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa a la altura de 2000 m (cerca de  $10^{-3}$  ppb), que se agotó en los niveles bajos debido a la intensa absorción. En la simulación NAPR1, la concentración de  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  se incrementa drásticamente, especialmente para las gotas chicas. La acidez disminuye con el incremento del radio, como es de esperar.



**Fig. 5.9.** pH a los 2000 m para  $t=44$  min s en los casos con y sin reacciones en fase acuosa para una concentración inicial de  $\text{HCOOH}$  de 1 ppb.

*Casos con reacciones de oxidación en fase acuosa (APR1 y APRO)*

Para el caso APRO, los resultados son cualitativamente similares al caso con alta concentración de fondo, con un incremento en la acidez con el radio para las gotas menores a  $100 \mu\text{m}$ , y después una disminución para radio mayores. En la simulación APR1, una disminución de la acidez con el incremento del radio es observada. Esto se debe a la absorción de  $(\text{HCOOH})_{\text{g}}$ , que está confinada a las gotas chicas. En el caso con alta concentración de fondo de  $\text{SO}_2$  (20 ppb), el comportamiento para los radios pequeños está modulado por la producción de  $\text{S(IV)}$  y el pH decrece de 4.9 a 4.5 aproximadamente. En la

simulación APRQ, el comportamiento del pH para los tamaños pequeños está también modulada por la concentración de S(IV), y un incremento en la acidez ocurre en los tamaños en el rango entre 10-100  $\mu\text{m}$ .

Para el caso de baja concentración de fondo, hay un incremento de la acidez entre las 0.8 y 1.6 unidades. La reducción debido a la producción de ácido fórmico y S(IV) es menor, y es más pronunciada en las gotas mayores a 50  $\mu\text{m}$ . Esta reducción está en el rango 0.05- 0.1 unidades y está concentrada en las gotas de mayor tamaño.

Por lo tanto, cuando las concentraciones de HCOOH y SO<sub>2</sub> en fase gaseosa son similares, el papel de ácido orgánico en la generación de la acidez en las gotas es muy importante.

### 5.3 Conclusiones

Los principales resultados obtenidos en esta investigación son los siguientes:

- Se obtuvieron diferencias en las simulaciones entre el CIC y el IOC. En el IOC las concentraciones de gotas obtenidas fueron mayores y se obtuvo un desarrollo más tardío de la precipitación.
- En las simulaciones sin la oxidación en fase acuosa, fueron obtenidas gotas más ácidas en los tamaños mayores cerca del tope de la nube. La causa de este comportamiento está en las diferentes velocidades de absorción y desorción para diferentes tamaños de gotas, y en la disminución de la concentración con la altura. Al estar las gotas pequeñas en equilibrio, van a tener menores concentraciones de S(IV) y HCOOH a niveles altos que las gotas grandes, que desorben el gas absorbido en zonas de mayor concentración mucho más lentamente.
- Cuando el valor inicial del HCOOH inicial de 1ppb, el comportamiento del mismo en fase acuosa va a estar definido fundamentalmente por los procesos de absorción y desorción, obteniéndose mayores concentraciones en los tamaños pequeños de gotas.
- La concentración del S(IV) decrece con el tamaño de las gotas, debido a que es oxidado por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el OH en un proceso que lleva cierto tiempo, obteniéndose mayores

valores para los radios grandes. A su vez la concentración del S(VI) aumenta con el radio de las gotas.

- Para el caso con alta concentración de  $\text{SO}_2$  (20 ppb), cuando la concentración inicial del  $(\text{HCOOH})_g$  es cero, lo que define el comportamiento del  $(\text{HCOOH})_l$  en fase acuosa es la oxidación del formaldehído hidratado por el  $(\text{OH})_l$ . En este caso, el comportamiento del ácido fórmico en fase acuosa es similar al de los sulfatos, y tenemos un aumento de la concentración con los radios.
- Para el caso con alta concentración de fondo de  $\text{SO}_2$  (20 ppb), la disminución del pH de las gotas como resultado de considerar una concentración inicial de  $\text{HCOOH}$  de 1ppb fue en un rango entre 0.05 y 0.15 unidades. En el caso en que la oxidación en fase acuosa es considerada, la disminución del pH en los radios mayores fue menos acentuada como resultado de la formación de ácido fórmico a partir de la oxidación del formaldehído hidratado.
- Para el caso con baja concentración de fondo de  $\text{SO}_2$  (1 ppb), se observa un mayor incremento de la acidez (de 0.8 a 1.6 unidades), como resultado de la absorción y producción de ácido fórmico.
- Cuando las concentraciones en fase gaseosa de  $\text{SO}_2$  y  $\text{HCOOH}$  son comparables, la importancia del ácido fórmico en la acidez de las gotas es muy clara.



# CAPÍTULO 6

## Conclusiones y recomendaciones

En nuestro trabajo de tesis hemos expuesto los resultados obtenidos en el desarrollo y aplicación de un modelo euleriano de química de nube con microfísica explícita. Dentro de este formalismo, se consideran por primera vez los compuestos orgánicos tanto en fase acuosa, como en fase aerosol.

Al tener un grado de complejidad alto en los módulos microfísico, químico y dinámico, se ha realizado un estudio mucho más profundo de la interacción entre los diferentes procesos. Por lo tanto, la influencia de la advección, la sedimentación, la condensación y la coalescencia en el espectro de acidez y concentración de las diferentes especies en fase acuosa en los casos inorgánico (ciclo del azufre), como orgánico, ha sido estudiada de manera muy detallada.

Para el caso inorgánico se estudió el ciclo del azufre. En una segunda fase se simuló la influencia de los compuestos orgánicos solubles en los CCN, y los ácidos orgánicos en fase gaseosa en el desarrollo de la precipitación, la microfísica de las nubes, y en la acidez de las gotas.

Para el ciclo del azufre, se estudió cuan importante es la relación dinámica-química-microfísica. A continuación enunciaremos algunos de los resultados obtenidos:

- Las mayores diferencias en el desarrollo de la nube fueron encontradas entre los casos de espectros con alta solubilidad (100% de la masa del aerosol se consideraba soluble) y baja solubilidad (solo un 10% de la fracción del aerosol se consideraba soluble). En el caso con baja solubilidad la concentración total de gotas fue menor, y se encontró un desarrollo más temprano de la precipitación.
- Se obtuvieron distribuciones trimodales, como consecuencia del proceso de sedimentación de gotas de precipitación desde los niveles cercanos al tope, hasta la base de la nube. Al tener mayor contenido de sulfatos (S(VI)) se obtuvieron gotas más ácidas

en la base de la nube en la fase de madurez de la nube. Las distribuciones unimodales fueron obtenidas en las zonas subsaturadas, por debajo de la base.

- En general el aumento de la acidez con el incremento del radio estuvo asociado con la oxidación del S(IV) para formar S(VI), proceso que requiere cierto tiempo. Por lo tanto, el sulfato va a estar más concentrado en las gotas grandes que tienen más tiempo dentro de la nube. Resultados similares fueron obtenidos por Flossman et al. (1987).

En el caso de los compuestos orgánicos el resultado es sumamente novedoso (Capítulo 6), al ser el primer modelo euleriano con microfísica explícita en tener en cuenta la influencia de la parte orgánica de los CCN en el desarrollo de la nube. Todo esto sin contar la inclusión de una microfísica muy detallada y un tratamiento bastante completo de las reacciones en fase acuosa con la inclusión de los orgánicos.

Para los CCN, se consideraron dos composiciones, la CIC, que considera al CCN compuesto por una sustancia inorgánica ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), y el IOC, que considera al CCN compuesto por una fracción inorgánica, una fracción orgánica (en nuestro caso ácido oxálico), y una fracción insoluble.

A continuación enunciamos los resultados obtenidos:

- Se obtuvieron diferencias en las simulaciones entre el CIC y el IOC. En el IOC las concentraciones de gotas obtenidas fueron mayores y se obtuvo un desarrollo más tardío de la precipitación.
- En las simulaciones sin la oxidación en fase acuosa, fueron obtenidas gotas más ácidas en los tamaños mayores cerca del tope de la nube. La causa de este comportamiento está en las diferentes velocidades de absorción y desorción para diferentes tamaños de gotas, y en la disminución de la concentración con la altura. Al estar las gotas pequeñas en equilibrio, van a tener menores concentraciones de S(IV) y HCOOH a niveles altos que las gotas grandes, que desorben el gas absorbido en zonas de mayor concentración mucho más lentamente.
- Cuando la concentración del HCOOH inicial en la atmósfera es de 1ppb, el comportamiento del mismo en fase acuosa va a estar definido fundamentalmente por los procesos de absorción y desorción, obteniéndose mayores concentraciones en los tamaños pequeños de gotas.

- La concentración del S(IV) decrece con el tamaño de las gotas, debido a que es oxidado por el  $H_2O_2$  y el OH en un proceso que lleva cierto tiempo, obteniéndose mayores concentraciones en los radios mayores. A su vez la concentración del S(VI) aumenta con el radio de las gotas.
- Para el caso con alta concentración de  $SO_2$  (20 ppb), cuando la concentración inicial del  $(HCOOH)_g$  es cero, lo que define el comportamiento de la concentración del  $(HCOOH)_l$  en fase acuosa es la oxidación del formaldehído hidratado por el  $(OH)_l$ . En este caso, el comportamiento del ácido fórmico en fase acuosa es similar al de los sulfatos, y tenemos un aumento de la concentración con los radios.
- Para el caso con alta concentración de  $SO_2$  (20 ppb), la disminución del pH de las gotas como resultado de considerar una concentración inicial de HCOOH de 1ppb fue en un rango entre 0.05 y 0.15 unidades. En el caso en que la oxidación en fase acuosa es considerada, la disminución del pH en los radios mayores fue menos acentuada como resultado de la formación de ácido fórmico a partir de la oxidación del formaldehído hidratado.
- Para el caso con baja concentración de  $SO_2$  (1 ppb), se observa un mayor incremento de la acidez (de 0.8 a 1.6 unidades), como resultado de la absorción y producción de ácido fórmico.
- Cuando las concentraciones en fase gaseosa de  $SO_2$  y HCOOH son comparables, la importancia del ácido fórmico en la acidez de las gotas es muy clara.

Una fase posterior de este estudio podría estar relacionada con el mejoramiento del sistema de ecuaciones en fase acuosa. La limitante en el caso de los modelos con microfísica explícita, está dada por el gran número de ecuaciones a resolver, (una para cada categoría de gota o aerosol).

Las reacciones fotoquímicas en fase gaseosa podrían ser incluidas en versiones posteriores del modelo, de esta forma el acoplamiento fase gaseosa- fase acuosa sería mucho más realista.

El mejoramiento de la dinámica de la nube convectiva es un factor a tener en cuenta. El objetivo final es introducir un formalismo tridimensional, con una descripción mucho más exacta de la dinámica de la nube.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

- Finalmente, la inclusión del hielo en las simulaciones es un elemento a considerar. El conocimiento actual de los procesos de fase sólida es muy pobre, pero sin duda la interacción entre el hielo y las especies químicas en fase gaseosa será una de las líneas de investigación más perspectivas en química de la atmósfera.

## Referencias Bibliográficas

- Ackerman, A.S., Toon, O.B., Hobbs, P.V., 1995. A model for particle microphysics, turbulent mixing, and radiative transfer in the stratocumulus topped marine boundary layer and comparisons with measurements. *J. Atmos. Sci.* 52, 1204-1236.
- Alfonso, L., Martínez D., Pérez C.A., 1998. Numerical simulations of tropical convective clouds over Cuba using a one-dimensional and time dependent model. *Atmos. Res.* 47-48, 343-354
- Alfonso, L., Raga, G.B., 2002a. Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part I. Sulfur cycle. *Atmos. Res.* 62, 33-55.
- Alfonso, L., Raga, G.B., 2002b. Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part II. The influence of organic compounds. Submitted to *Atmos. Res.*
- Arking, A., 1991. The radiative effects of clouds and their impact on climate, *Bull. Am. Met. Soc.* 71, N. 6.
- Asai, T., Kasahara, A., 1967. A theoretical study of compensating downward motions associated with cumulus clouds. *J. Atmos. Sci.* 24, 487-496.
- Berry, E., 1967: Cloud droplet growth by collection. *J. Atmos. Sci.* 24, 688-701.
- Berry E.X., Reinhardt, R.L., 1974. An analysis of cloud drop growth by collection. Part I. Double distributions. *J. Atmos. Sci.* 31, 1814-1824.
- Bleck, R., 1970: A fast, approximative method for integrating the stochastic coalescence equation. *J. Geophys. Res.* 75, 5165-5171.
- Bott, A., 1998. A flux method for the numerical solution of the stochastic collection equation: extension to two dimensional particle distributions. *J. Atmos. Sci.* 57, 284-294.
- Bott, A., 1998. A flux method for the numerical solution of the stochastic collection equation: extension to two dimensional particle distributions. *J. Atmos. Sci.* 57, 284-294.
- Bower, K.N., Choulaton, T.W., 1993. Cloud processing of the cloud condensation nucleus spectrum and its climatological consequences. *Q.J.R. Meteorol. Soc.* 119, 655-679.

- Chameides, W.L., 1984. The photochemistry of a remote marine stratiform cloud  
*Geophys. Res.* 89, 4739-4755.
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae And S.G. Warren, 1987: Oceanic  
 Phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo, and climate. *Nature*, 326, 655-  
 661.
- Clark, T.L., 1973. Numerical modeling of the dynamics and microphysics of  
 cumulus warm convection. *J. Atmos. Sci.* 30, 857-878.
- Cotton, W.R., 1972: Numerical simulations of precipitation development in supercooled  
 cumuli part II. *Mon. Wea. Rev.*, 100, 764-784
- Danielsen, E.F., R. Bleck and D.A. Morris, 1972: Hail growth by stochastic collection in  
 cumulus clouds. *J. Atmos. Sci.* 29, 135-155.
- Fahey, K.M., Pandis, S.N., 2001. Optimizing model performance: variable size resolution in  
 cloud chemistry modeling. *Atm. Environ.* 35, 4471-4478.
- Feingold, G., Kreidenweis, S.M., Zhang, Y., 1998. Stratocumulus processing of  
 gases and cloud condensation nuclei. Trajectory ensemble model. *J Geophys.*  
*Res.*103, D16, 19527-19542.
- Fitzgerald, J.W., 1974. Effect of aerosol composition on cloud droplet size distribution: A  
 numerical study. *J. Atmos. Sci.* 31, 1358-1367.
- Flossmann, A.E., Pruppacher, H., Topalian, J., 1987. A theoretical study of the wet removal  
 of atmospheric pollutants. Part II: The uptake and redistribution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  
 $\text{SO}_2$  gas simultaneously scavenged by growing cloud drops. *J. Atmos. Sci.* 44, 2912-  
 2923.
- Flossmann, A.L., Pruppacher, H.R., 1988. A theoretical study of the wet removal of  
 atmospheric pollutants. Part III. The uptake, redistribution, and deposition of  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles by a convective cloud using a two dimensional cloud dynamical  
 model. *J. Atmos. Sci.* 45, 1857-1871.
- Flossmann, A.E., 1994. A 2-D spectral model simulation of the scavenging of gaseous and  
 particulate sulfate by a warm marine cloud. *Atmos. Res.* 32, 233-248.
- Fuzzi, S., 2001. Clouds in the troposphere. *IGAC Activities Newsletter*. Issue 23, 2.
- Gillespie, D.T., 1972. The stochastic coalescence model for cloud droplet growth. *J. Atmos.*  
*Sci.* 29, 1496.
- Golovin, A.M., 1963. The solution of the coagulation equation for cloud droplets in a rising

- air current. Bull. Acad. Sci. USSR Geophys. Ser. 5, 783-791.
- Hall, W.D., 1980. A detailed microphysical model within a twodimensional framework: model description and preliminary results. *J. Atmos. Sci.* 37, 2486-2506.
- Hegg, D.A., Larson, T.V., 1990. The effects of microphysical parameterization on model predictions of sulfate production in clouds. *Tellus.* 42B, 272-284.
- Ivanova, E.T., Kogan, Y., M azin, I., Permyakov, M.S., 1977. The ways of parameterization of condensation drop growth in numerical models. *Izv. Atmos. Oceanic Physics.* 13, 1193-1201.
- Kogan, Y.L., 1984. Modelación numérica en física de las nubes. (en ruso) *Guidrometeoizdat.* 182. pp.
- Kogan, Y.L., 1991. The simulation of a cconvective cloud in a 3-D model with explicit microphysics: Part I. Model description and sensitivity experiments. *J. Atmos. Sci.* 48, 1160-1189.
- Komabayashi M., Gonda L., Isono K. 1964. Lifetime-of water drops before breaking and size distributions of fragment droplets. *J.Met. Soc. Japan.* 42, 330-340.
- Kovetz, A., Olund, B., 1969. The effect of coalescence and condensation on rain formation in a cloud of finite vertical extent. *J. Atmos. Sci.* 26, 1060 -1065.
- Mircea, M., Facchini, M.M., Decesari, S., Fuzzi, S., Charlson, R.J., 2002. The influence of organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus.* 54B, 74-81.
- Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature.* 365, 823-826.
- Ogura, Y., Takahashi, T., 1971. Numerical simulation of the life cycle of a thunderstorm cell. *Mon. Wea. Rev.* 98. 895-911.
- Ogura and Takahashi, 1973. The development of warm rain in a cumulus model. *J. Atmos. Sci.* 30, pp. 262 -277.
- Ovtchinnikov M, Kogan Y.L., 2000. An investigation of ice production in small cumuliform clouds using a 3D model with explicit microphysics. Part I: Model description. *J. Atmos. Sci.* 57, 2989-3003.
- Pandis, S.N., Seinfeld, J.H., Pilinis, C., 1990. Chemical composition differences in fog and cloud droplets of different sizes. *Atmospheric Environment* 24A, 1957-1969.

- Pinsky, M., Khain, A., Shapiro, M., Pokrovsky, A., 1999. Collision efficiencies of drops in a wide range of Reynolds numbers: effects of pressure. *J. Atmos. Sci.*
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1997. *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer Academic Publishers. 954 pp.
- Raga, G., Jonas, P.R., 1995: Vertical distributions of aerosol particles and CCN in clear air around the British Isles. *Atmospheric Environment*. 29, 673- 684.
- Rosenfeld, D., 2000. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science*. 287, 1793-1796.
- Scott, W.T., 1967: Poisson statistics in distributions of coalescing droplets. *J. Atmos. Sci.* 24, 221.
- Scott, W.T., 1968. Analytic studies of cloud droplet coalescence. *J. Atmos. Sci.* 25, 54.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons. 1326 pp.
- Silverman, B.A., Glass, M., 1973. A numerical simulation of warm cumulus cloud. Part I. Parameterized vs non-parameterized microphysics. *J. Atmos. Sci.* 30, 1620-1637.
- Srivastava, R.C., 1971. Size distribution of raindrops generated by their breakup and coalescence. *J. Atmos. Sci.* 28, 410.
- Takahashi, T., 1976. Warm rain, giant nuclei and chemical balance in a numerical model. *J. Atmos. Sci.* 33, 269-286.
- Takeda, T., Kuba, N., 1982. Numerical study of the effect of CCN on the size distribution of cloud droplets: Part I. Cloud droplets in the stage of condensation growth. *J. Meteor. Soc. Japan*. 60, 978-993.
- Twomey, S., 1977: The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.* 34, 1149-1152.
- Twomey, S., and Piegras and T.L. Wolfe, 1984: An assesment of the impact of pollution on global cloud albedo. *Tellus*. 36B, 356-366.
- Tzivion, S., Feingold, G., y Levin, Z., 1987: An efficient numerical solution to the stochastic collection equation. *J. Atmos. Sci.* 44, 3139.



## Apéndice 1

### Sistema de ecuaciones para la cinética de fase acuosa

Las reacciones en fase acuosa son descritas por el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{dS(VI)}{dt} = & k_{11}[(SO_2)_{aq}][O_3] + k_{12}[HSO_3^-][O_3] + k_{13}[SO_3^{2-}][O_3] \\ & + \frac{k_{14}[HSO_3^-][H_2O_2][H^+]}{(1 + K[H^+])} - k_{15}[SO_5^-][HSO_3^-] - k_{16}[SO_4^-][HSO_3^-] \\ & + k_{17}[HSO_5^-][HSO_3^-][H^+] \end{aligned} \quad (1)$$

$$k_{11} = 2.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{12} = 3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{13} = 1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{14} = 7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{15} = 7.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{16} = 7.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{17} = 7.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{-k_{21}[HSO_3^-][H_2O_2][H^+]}{(1 + K[H^+])} - k_{22}[H_2O_2] - k_{23}[H_2O_2][OH] \quad (2)$$

$$k_{21} = 7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{22} = 2 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{23} = 4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_{31}[(SO_2)_{aq}][O_3] \quad (3)$$

$$k_{31} = 2.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[(SO_2)_{aq}]}{dt} = -k_{41}[(SO_2)_{aq}][O_3] \quad (4)$$

$$k_{41} = 2.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{d[HSO_3^-]}{dt} = -k_{51}[HSO_3^-][O_3] - \frac{k_{52}[HSO_3^-][H_2O_2][H^+]}{(1 + K[H^+])} - k_{53}[HCHO][HSO_3^-] \quad (5)$$

$$k_{51} = 3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{52} = 7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{53} = 7.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{d[SO_3^{2-}]}{dt} = -k_{61}[SO_3^{2-}][O_3] - k_{62}[SO_3^{2-}][HCHO] \quad (6)$$

$$k_{61} = 1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{62} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = -k_{71}[OH][H_2O_2] - k_{72}[SO_5^-][HSO_3^-] - k_{73}[SO_4^-][HSO_3^-] - k_{74}[HSO_5^-][HSO_3^-][H^+]$$

$$- k_{75}[OH][HCOOH] - k_{76}[HCOO^-][OH] - k_{77}[OH][CH_2(OH)_2]$$

$$+ k_{79}[H_2O_2] \quad (7)$$

$$k_{71} = 4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{72} = 7.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{73} = 7.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{74} = 7.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{75} = 2.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{76} = 2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{77} = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{78} = 2.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = k_{81}[OH][H_2C(OH)_2] - k_{82}[HCOOH][OH] \quad (8)$$

$$k_{81} = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{82} = 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{HCOO}^-]}{dt} = k_{91}[\text{OH}][\text{HCOO}^-] \quad (9)$$

$$k_{91} = 2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = -k_{101}[\text{HSO}_3^-][\text{HCHO}] - k_{102}[\text{SO}_3^{2-}][\text{HCHO}] \quad (10)$$

$$k_{101} = 7.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{102} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2]}{dt} = -k_{111}[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2][\text{OH}] \quad (11)$$

$$k_{111} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\frac{d[\text{HOCH}_2\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = k_{121}[\text{HSO}_3^-][\text{HCHO}] + k_{122}[\text{SO}_3^{2-}][\text{HCHO}] \quad (12)$$

$$k_{121} = 7.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{122} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

## Apéndice 2.

### Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part I: Sulfur cycle

Lester Alfonso and G. B. Raga<sup>1</sup>

Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, Mexico City, 04510 Mexico

<sup>1</sup> Corresponding author's address: G. B. Raga, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, Mexico City, 04510

E-Mail: [raga@servidor.unam.mx](mailto:raga@servidor.unam.mx).

Fax: (52) 5622-4248



ELSEVIER

Atmospheric Research 62 (2002) 33–55

ATMOSPHERIC  
RESEARCH

www.elsevier.com/locate/atmos

# Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry

## Part I. Sulfur cycle

Lester Alfonso, G.B. Raga\*

*Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,  
04510 Mexico City, DF, Mexico*

Received 8 June 2001; received in revised form 4 February 2002; accepted 5 February 2002

### Abstract

In order to estimate the anthropogenic influence of gas and aerosol emissions from the Petroleum Industry in maritime zones with clouds of small vertical extent, a numerical 1D Eulerian cloud-chemical model with detailed microphysics was developed. The model simulates the evolution of the raindrop spectrum by activation, condensation, coalescence, breakup and the scavenging process of sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ). Three distribution functions were defined in the model, one for cloud condensation nuclei (CCN), with a maximum of 64 categories from 0.0041 to 5.93  $\mu\text{m}$ ; one for small drops up to 1  $\mu\text{m}$ , and another for drops up to 4096  $\mu\text{m}$  with 73 categories. The initial radius of the activated droplets was parameterized according to Kogan [J. Atmos. Sci. 48 (1991) 1160]. Diffusion of  $\text{SO}_2$  was calculated by a new approach introducing a quasi-analytical solution of the diffusion equation. The sensitivity of the cloud and precipitation development to chemical composition and solubility was tested, and an earlier development of precipitation in the low solubility case was observed. The pH spectral evolution was studied, not only during the development stage, but also during the mature and precipitation stage. More acidic droplets were obtained at the large end of the spectrum during the development and mature stage, while in undersaturated areas below cloud base, more acidic droplets were obtained at the small end of the spectrum. The influence of the multimodality of drop size distributions in the obtained pH was analyzed, with more acidic droplets (originated at upper levels) at cloud base during the mature stage of the cloud. The pH distributions for incloud levels and at the earth's surface were estimated for cases of low  $\text{SO}_2$  (1 ppb) and high (50 ppb) background concentrations, with qualitatively similar behaviour, but with more acidic droplets in the 50 ppb case, as expected. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Cloud chemistry; Acid rain; Cloud modelling; Detailed microphysics

\* Corresponding author. Fax: +52-5622-4248.

E-mail address: raga@servidor.unam.mx (G.B. Raga).

## 1. Introduction

It has been known for many years that clouds developing over the continents differ substantially in their precipitation efficiency from clouds developing under maritime conditions. The radically different cloud condensation nuclei (CCN) size distributions and composition play a clear role in precipitation development, particularly in warm clouds. A change in these characteristics is expected to produce changes in rain development. In particular, enhanced CCN concentrations that could be produced both through natural (such as volcanic emissions) or anthropogenic processes would be expected to inhibit rain production. This effect has been observed in stratocumulus clouds and commonly named “ship tracks” (Radke et al., 1989). It is not as straightforward to predict the impact on deep convective cloud where the ice phase is active.

A recent study by Rosenfeld (2000) presented evidence from Tropical Rainfall Measurement Mission (TRMM) satellite data that cumulus clouds developing near anthropogenic emissions have less precipitable water in them, for equivalent thermodynamic conditions. These results from Australia, Turkey and Canada, constitute further motivation to understand the links between dynamics-microphysics and chemistry in environments affected by anthropogenic emissions.

There are a number of modeling studies which have included the sulfur cycle. Feingold et al. (1998) made a classification of cloud chemistry models according to the complexity of the dynamics and the microphysics, but there are few models that attempt to balance dynamics and microphysics in modeling the sulfur cycle. Flossmann (1994) has included detailed microphysics and chemistry embedded in a two dimensional framework and studied the sulfur cycle in a warm precipitating cloud. Feingold et al. (1998) included the aqueous-phase processing of gases and of the cloud condensation nucleus spectrum by using a new trajectory ensemble model. A large number of cloud chemical models are single parcel models with prescribed dynamics (Hegg and Larson, 1990; Bower and Choulaton, 1993) that only simulate the developing stage of the cloud.

The main goal of this study is to study the influence of both aerosol composition and gas emissions in cloud and precipitation development, and the pH spectral evolution during all the stages of cloud development with a 1-D Eulerian cloud model that includes detailed microphysics and inorganic chemistry (sulfur cycle). We study the pH distributions obtained below cloud base and at the surface, which have not been discussed in detail in past studies. The pH spectra obtained are compared with previous simulations obtained using single parcel models and the two-dimensional simulation presented by Flossmann (1994).

A companion paper will explore the role of water soluble organic compounds and will further estimate the impact of anthropogenic emissions on precipitation development. A very important question is the influence of the SO<sub>2</sub> and hydrocarbon emissions from Petroleum Industry in the Campeche area of Mexico, where numerous marine platforms are located. The main offshore petroleum extracting areas are found in the southern end of the Gulf of Mexico, and in the vicinity of the states of Veracruz, Tabasco and Campeche in Mexico. We test the sensitivity of pH spectra to ambient SO<sub>2</sub> concentrations representative of background and anthropogenically influenced conditions.

## 2. The cloud model

### 2.1. Dynamics

The model is based on the one-dimensional model developed by Asai and Kasahara (1967). The cloud is assumed to take a cylindrical form with a time independent radius “a” in an environment assumed to be at rest. In this framework, all equations are expressed using cylindrical coordinates and cloud variables are represented with mean values averaged over the horizontal cross section of the cloud. This simple one dimensional model represents very well the average values in the cylinder and has been used by many authors for the simulations of convective development with detailed and parameterized microphysics (Ogura and Takahashi, 1971; Silverman and Glass, 1973; Takahashi, 1976). This dynamic model, with some modifications and linked to a parameterized microphysical model, was successfully used for the simulation of convective development over Cuba (Alfonso et al., 1998). The dynamic equations are solved for the vertical air velocity,  $w$ ; radial air velocity,  $u_a$ ; temperature,  $T$ ; water vapor mixing ratio,  $Q_v$ ; the cloud condensation nuclei (CCN) number density in category  $i$ ,  $f(i)$  (index  $i$  instead of  $j$  was used for CCN since the number of categories is different); the number density of cloud drops in category  $j$ ,  $n(j)$ ; the aerosol particle mass distribution function inside drops in category  $j$ ,  $g_{ad}(j)$ ; the mass distribution function inside drops for the total four-valenced sulfur in solution S(IV) in category  $j$ ,  $g_{d4s}(j)$ ; the mass distribution function inside drops for the sulfate S(VI) in category  $j$ ,  $g_{d6s}(j)$ ; and the  $SO_2$  concentration in air (Flossmann et al., 1987). Ozone ( $O_3$ ) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) concentrations are included as oxidants in the chemical reactions but their concentrations are considered constant throughout the integration.

Vertical ( $w$ ) and radial ( $u_a$ ) air velocities are calculated using the following equations

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -w \frac{\partial w}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2 w}{a} |w| + \frac{2}{a} u_a (w - w_a) + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial w}{\partial z} \right) + g \left( \frac{T_v - T_{ve}}{T_{ve}} \right) - g Q_w \quad (1)$$

$$\frac{2}{a} u_a + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} (\rho w) = 0 \quad (2)$$

The subscript e denotes environmental quantities, while the subscript a refers to values at the perimeter of the cloud,  $t$  is the time,  $\alpha^2$  is the coefficient for lateral eddy mixing which is assumed to be equal to 0.1. The vertical eddy diffusion coefficient  $K$  is the same for all the variables and is assumed to be equal to  $25 \text{ m}^2/\text{s}$ , and  $a$  is the cloud radius that is set equal to 1000 m in our simulations.  $Q_w$  in the Eq. (1) is the total liquid water mixing ratio and is calculated as follows

$$Q_w = \frac{1}{\rho_a} \left( \sum_{j=1}^{j_{\max}} n(j) m(j) \right) \quad (3)$$

where  $m(j)$  is the mass of drops in class  $j$ .

Equations for temperature and water vapor mixing ratio are described in detail in Alfonso et al. (1998). We assumed for any variable  $A$  that

$$A_a = A_e \quad \text{if } u_a < 0$$

$$A_a = A \quad \text{if } u_a > 0 \quad (4)$$

CCN particle number density, drop number density,  $\text{SO}_2$  concentration in air, S(IV) and S(VI) content in droplets, and aerosol mass inside droplets are calculated through the following equations. The description of each term is given in the paragraph immediately following the equations.

CCN number density (class  $i$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(i)}{\partial t} = & -w \frac{\partial f(i)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [f(i) - f_e(i)] \\ & + \frac{f(i)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \frac{2}{a} u_a [f(i) - f_a(i)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial f(i)}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial f(i)}{\partial t} \right)_{\text{act}} \\ & + \left( \frac{\partial f(i)}{\partial t} \right)_{\text{CE}} + \left( \frac{\partial f(i)}{\partial t} \right)_{\text{coal}} + \left( \frac{\partial f(i)}{\partial t} \right)_{\text{B}} \end{aligned} \quad (5)$$

drop number density (class  $j$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(j)}{\partial t} = & -(w - V_r) \frac{\partial n(j)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [n(j) - n_c(j)] \\ & + \frac{n(j)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \frac{2}{a} u_a [n(j) - n_a(j)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial n(j)}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial n(j)}{\partial t} \right)_{\text{act}} + \left( \frac{\partial n(j)}{\partial t} \right)_{\text{CE}} + \left( \frac{\partial n(j)}{\partial t} \right)_{\text{coal}} + \left( \frac{\partial n(j)}{\partial t} \right)_{\text{B}} \end{aligned} \quad (6)$$

$\text{SO}_2$  concentration in air:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_g}{\partial t} = & -w \frac{\partial c_g}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| (c_g - c_{ge}) + \frac{2}{a} u_a (c_g - c_{ga}) \\ & + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial c_g}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial c_g}{\partial t} \right)_{\text{diff}} \end{aligned} \quad (7)$$



S(IV) mass inside drops (class  $j$ ):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial t} = & -(w - V_r) \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [g_{d4}(j) - g_{d4e}(j)] \\
 & + \frac{g_{d4}(j)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \frac{2}{a} u_a [g_{d4}(j) - g_{d4a}(j)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial z} \right) \\
 & + \left( \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial t} \right)_{CE} + \left( \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial t} \right)_{coal} + \left( \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial t} \right)_B \\
 & + \left( \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial t} \right)_{ox} + \left( \frac{\partial g_{d4}(j)}{\partial t} \right)_{diff}
 \end{aligned} \quad (8)$$

S(VI) mass inside drops (class  $j$ ):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial t} = & -(w - V_r) \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [g_{d6}(j) - g_{d6e}(j)] + \frac{g_{d6}(j)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} \\
 & + \frac{2}{a} u_a [g_{d6}(j) - g_{d6a}(j)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial z} \right) \\
 & + \left( \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial t} \right)_{CE} + \left( \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial t} \right)_{coal} + \left( \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial t} \right)_B + \left( \frac{\partial g_{d6}(j)}{\partial t} \right)_{ox}
 \end{aligned} \quad (9)$$

For the aerosol mass distribution inside drops (class  $j$ ):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial t} = & -(w - V_r) \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [g_{ad}(j) - g_{ade}(j)] \\
 & + \frac{g_{ad}(j)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \frac{2}{a} u_a [g_{ad}(j) - g_{ada}(j)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial z} \right) \\
 & + \left( \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial t} \right)_{act} + \left( \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial t} \right)_{CE} + \left( \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial t} \right)_{coal} + \left( \frac{\partial g_{ad}(j)}{\partial t} \right)_B
 \end{aligned} \quad (10)$$

The variables with subscript e are environmental parameters, the subscript a refers to values at the perimeter of the cloud, and  $V_r$  corresponds the terminal velocity of drops. The first term on the right-hand side of the equations represents the vertical advection, the second term is the lateral eddy exchange, which is often called turbulent entrainment through the lateral boundary of the cloud, the third term (except in the equation for the SO<sub>2</sub> concentration) is the effect of divergence, the fourth term is the dynamic entrainment term required to satisfy the mass continuity and the fifth term is the vertical turbulent diffusion. The terms  $(\partial/\partial t)_{act}$ ,  $(\partial/\partial t)_{CE}$ ,  $(\partial/\partial t)_{coal}$ ,  $(\partial/\partial t)_B$ ,  $(\partial/\partial t)_{diff}$  and  $(\partial/\partial t)_{ox}$  are due to nucleation, condensation and evaporation, coalescence, breakup, diffusion and oxidation, respectively, and will be described in Sections 2.2 and 3.

## 2.2. Microphysics

The microphysical processes included in the model are nucleation of CCN, condensation and evaporation, collision and coalescence, and breakup. The cloud and CCN spectra are discretized using the method described by Berry (1967). There are 64 bins for the entire CCN spectrum (0.0041–5.93  $\mu\text{m}$ ), 48 bins for the small droplets (0.0041–1  $\mu\text{m}$ ) and 73 bins for the rest of the spectrum (1–4096  $\mu\text{m}$ ). At each grid point, CCN are activated when the supersaturation exceeds the critical value determined by the Köhler equation (Pruppacher and Klett, 1997)

$$S = \frac{A}{r} - \frac{Br_N^3}{r^3} \quad (11)$$

where

$$A = \frac{2\sigma}{\rho_w R_v T}, \quad B = \frac{v\Phi_s \varepsilon M_w \rho_N}{M_N \rho_w} \quad (12)$$

Here,  $v$  is the number of ions that results from the dissociation of the salt in the CCN (for NaCl,  $v=2$ ; for  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $v=3$ ),  $\sigma$  is the surface tension,  $\varepsilon$  is the solubility,  $M_N$  and  $M_w$  are the molecular weights of CCN compound and water, respectively.  $\Phi_s$  is the osmotic coefficient,  $\rho_N$  and  $\rho_w$  are the densities of CCN and water.

An approach based on Ivanova et al. (1977) is used to calculate the initial radius. At cloud base and 100% relative humidity, the drops have the equilibrium radii determined by the Köhler equation if they have grown on nuclei with radii  $r < r^*$ , where

$$r^* = 0.09w^{-0.16} \quad (13)$$

Here,  $w$  is the vertical velocity in m/s and  $r$  is the dry particle radius in micrometers. We obtain the droplet initial radii for nuclei  $r > r^*$  multiplying by a constant value of  $k=5$  following Kogan (1991). The condensation calculations follow Takahashi (1976) with a small time step of 0.01 s over the entire drop spectrum. After this process is repeated 200 times, the final distributions for drop number density ( $n(j)$ ), the aerosol particle mass distribution function inside drops ( $g_{ad}(j)$ ), and the mass distribution function inside drops for the S(IV) and S(VI) species ( $g_{d4}(j)$ ,  $g_{d6}(j)$ ) are calculated by the interpolation scheme of Kovetz and Olund (1969).

The collision and coalescence efficiencies used in these simulations are based on Hall (1980). The evolution by coalescence and spontaneous breakup are considered only for drops larger than 1  $\mu\text{m}$ .

## 3. Chemistry

The microphysical model in the 1-D Eulerian dynamical framework has been coupled to an aqueous phase chemistry model to determine the temporal evolution of pH as a function of droplet size. The evolution of aerosol and gas phase concentration by

condensation is implemented using the Kovetz and Olund (1969) algorithm, as described by Takahashi (1975).

We include the effects of the dissolved  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  in the oxidation of dissolved  $\text{SO}_2$  to sulfate S(VI) by considering reaction rates in the presence of both oxidants at constant concentrations. Feingold et al. (1998), by using a model with a balance between dynamical and microphysical processes, and Flossmann (1994), by using a spectral microphysical framework with a 2-D dynamics, calculated the effect of the oxidation by  $\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  by taking into account their dynamical and microphysical evolution.

For the aqueous phase, we consider the following reactions (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (14)$$

$$[\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}] = K_h^* C_g \quad (15)$$

$$[\text{HSO}_3^-] = K_1 K_h [\text{H}^+] \quad (16)$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = K_2 K_1 K_h C_g / [\text{H}^+] \quad (17)$$

$$[\text{S(VI)}] = [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{S(VI)}]_{\text{aer}} \quad (18)$$

$K_h$  is the Henry's constant for the  $\text{SO}_2$ , and  $K_1$  and  $K_2$  are the dissociation constants taken from Pruppacher and Klett (1997). The last term in Eq. (18) is the contribution to the total S(VI) concentration due to the soluble fraction of the ammonium sulfate and is calculated according to Flossmann et al. (1987).

Flossmann et al. (1987) assumed that the drops smaller than  $30 \mu\text{m}$  are in Henry's equilibrium with the environmental pressure of  $\text{SO}_2$ , while for drops larger than  $30 \mu\text{m}$ , they considered a diffusion process. In this study, we have introduced a unified approach to calculate the aqueous concentration  $C_1 = [\text{S(IV)}]_l$  of S(IV) in the drops, by using the quasi-analytical solution of a diffusion equation for all drop sizes which has the form (Pruppacher and Klett, 1997)

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{3D_g f_g}{r^2} \left( C_{g\infty} - \frac{C_1}{K_h^* RT} \right) \quad (19)$$

$D_g$  is the diffusion coefficient of  $\text{SO}_2$ ,  $f_g$  is the ventilation coefficient for water vapor in air,  $r$  is the radius of the drop,  $K_h^*$  is the modified Henry's law coefficient that depends on the pH,  $R$  is the universal gas constant,  $T$  is the temperature and  $C_{g\infty} = [\text{SO}_2]_{g\infty}$  is the concentration of the  $\text{SO}_2$  in the air. At every time step of the simulation, the aqueous concentration of S(IV),  $C_1$ , is calculated by using the analytical expression

$$C_1(t) = (C_{10} - K_h^* RTC_{g\infty}) e^{((-3D_g/r^2 K_h^* RT)t)} + K_h^* RTC_{g\infty} \quad (20)$$

where  $C_{10}$  is the initial aqueous concentration of the S(IV) in the drops. It should be noted that Eq. (20) is not truly an analytical solution of diffusion Eq. (19) since the modified Henry's law coefficient depends on pH and the pH is calculated from the aqueous concentration  $C_1$  at the current time step. At the initial time, when the drops form and the S(VI) concentration is zero, the actual concentration of  $C_1$  is calculated by an iterative algorithm by using this expression. This value is then used to calculate the pH, avoiding oscillations in time. For further evolution, we use the analytical solution (20), and the value of the  $K_h^*$  is calculated from the pH of the previous time step.

The Henry's law constant for  $O_3$  is very low, so it can be considered in equilibrium for the time step used in our calculations. Although for  $H_2O_2$  only the drops smaller than  $7 \mu\text{m}$  are in Henry's equilibrium (Flossmann, 1994), equilibrium conditions are assumed for all the droplets. The Henry's law constants were taken from Pruppacher and Klett (1997). Assuming that  $O_3$  and  $H_2O_2$  have constant concentrations, the oxidation equations for producing S(VI) are (Seinfeld and Pandis, 1998)

$$\frac{dS(\text{VI})}{dt} = (k_0[\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}] + k_1[\text{HSO}_3^-] + k_2[\text{SO}_3^{2-}])[\text{O}_3] \quad (21)$$

and

$$\frac{dS(\text{VI})}{dt} = (k_0[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]) / (1 + k[\text{H}^+]) \quad (22)$$

Eqs. (19), (21) and (22) correspond to the terms  $(\partial/\partial t)_{\text{diff}}$  and  $(\partial/\partial t)_{\text{ox}}$  in Eqs. (8) and (9). The final  $[\text{H}^+]$  is calculated from a cubic equation that is derived from the electro-neutrality equation. Finally, the pH is calculated for each drop category.

#### 4. Initial conditions

##### 4.1. CCN distributions and the aerosol model

In order to assess the influence of the physico-chemical properties of CCN distributions in the microphysical and dynamical properties of the simulated clouds, three simulations were performed with three maritime distributions with different compositions and solubility. Each distribution consists of a superposition of two log-normal distributions of the form

$$\frac{dN}{d\ln r} = \sum_{i=1}^2 \frac{n_i}{(2\pi)^{1/2} \log(\sigma_i)} \exp\left(-\frac{[\log(r/R_i)]^2}{2(\log\sigma_i)^2}\right) \quad (23)$$

where  $n_i$  is the number concentration,  $R_i$  is the mode radius and  $\sigma_i$  is the standard deviation of mode  $i$ . We choose a two mode log-normal distribution following Hoppel et al. (1990) and their measurements of aerosol size distributions in the marine boundary layer over the Atlantic Ocean. The parameters of the distribution are shown in Table 1. The value of 0.1 for the dispersion in the second peak follows Bott (1997). The total concentration is  $100 \text{ cm}^{-3}$  and the total mass mixing ratio is  $0.467 \mu\text{g m}^{-3}$  for the ammonium sulfate case, in

Table 1  
Parameters of the maritime CCN distribution

Mode <i>i</i>	$n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	$R_i$ (μm)	log $\sigma_i$
1	50	0.01	0.3
2	50	0.1	0.1

$n_i$  is the number of CCN per cm<sup>3</sup>,  $R_i$  is the geometric mean aerosol particle radius in μm and  $\sigma_i$  is the standard deviation in mode *i*.

agreement with values reported by Hoppel et al. (1990). The source of the double-peaked size distributions observed by Hoppel et al. (1990) was explained through nonprecipitating cloud cycles that are responsible for the peak at about 0.09 μm. In our simulations, we consider the peak at 0.1 μm and a concentration of under the peak of 50 cm<sup>-3</sup>, although higher values of concentration can be found in maritime clouds even in very remote areas.

For the first (RAS1) and second (RNaCl) numerical experiments, we assumed that the distributions consist of pure ammonium sulfate and sodium chloride, respectively, and are completely water soluble. For the third experiment (RAS2), we consider that the water soluble fraction is 10% and consists of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, taking into account the large component of non soluble hydrocarbons from Petroleum Industry emissions in the Campeche area. The primary source of sulfate in the first and third distributions is thought to be both dimethyl sulfide (DMS) and anthropogenic emissions from petroleum platforms. The concentration is assumed to decrease exponentially with height as

$$N(z,r) = N(0,r) \times \exp(-z/z_s) \quad (24)$$

where  $z_s$  is set to 2 km. The total aerosol mixing ratio for that distribution at the earth's surface is 0.467 μg/m<sup>3</sup>. Sulfate accounts for 73% of the total mass while the rest is ammonium.

Table 2  
Critical supersaturations for aqueous solution drops containing NaCl and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Water soluble mass fraction (%)		100	100	10
Composition		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Category	Dry particle radius (μm)	Critical supersaturation (%)	Critical supersaturation (%)	Critical supersaturation (%)
1	0.0041	6.5124	4.7750	20.5942
5	0.00651	3.2562	2.3875	10.2971
10	0.0116	1.3690	1.0038	4.3294
15	0.02066	0.5756	0.4220	1.8202
20	0.03682	0.2420	0.1774	0.7653
25	0.0656	0.1017	0.0746	0.3217
30	0.11689	0.0427	0.0313	0.1352
40	0.37109	0.0075	0.0055	0.02396
45	0.66121	0.0031	0.0023	0.01005
50	1.17814	0.00133	0.00098	0.00422
55	2.0992	0.00056	0.00041	0.00177
60	3.74035	0.00023	0.00017	0.00074
64	5.93743	0.00011	0.00008	0.00037

The activation of aerosol particles depends on their size and chemical composition, as expressed by the Köhler equation (11). Table 2 shows the critical supersaturation spectra for 13 of the 64 aerosol bins we use in our simulations. We can observe that NaCl aerosol particles require lower critical supersaturation to activate. The smallest NaCl particle ( $0.0041 \mu\text{m}$ ) for 100% water soluble mass fraction ( $\varepsilon$  in Eq. (12) multiplied by 100)

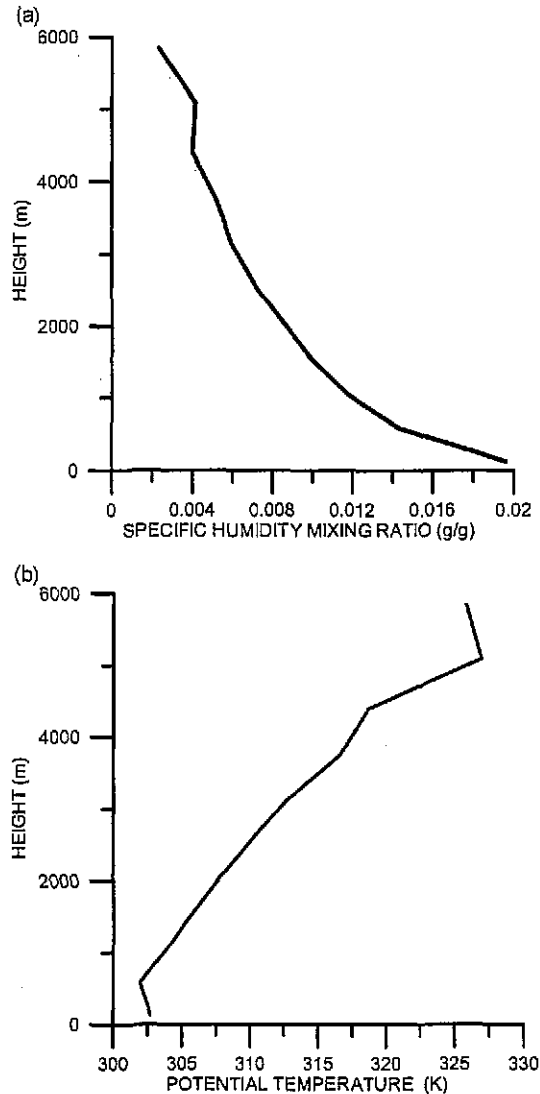


Fig. 1. (a,b) Specific humidity and potential temperature profiles.

becomes activated at 4.77%. In contrast, a supersaturation of 6.51% is required to activate the smallest  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles for the same water soluble mass fraction (high solubility cases). For a 0.116- $\mu\text{m}$  dry particle radius, critical supersaturations are 0.0313% and 0.0427% for the sodium chloride and the ammonium sulfate cases, respectively. However, the ammonium sulfate in the low solubility case (when the water-soluble fraction is assumed to be equal to 10%) requires a 20.59% critical supersaturation for the smallest particle to be activated, and a 0.13% for a 0.116- $\mu\text{m}$  particle. We can expect the model to be somewhat insensitive to composition of the aerosol spectrum during condensation, when the solubility term becomes negligible, but it appears to be very important during nucleation, specially for the low and high solubility spectra.

#### 4.2. $\text{SO}_2$ initial vertical distribution

An exponential decrease with height was assumed in our calculations

$$\text{SO}_2(z) = \text{SO}_2(0) \times \exp(-z/z_s) \quad (25)$$

where  $z_s = 2$  km.

Two initial ambient  $\text{SO}_2$  gas concentrations are used: (a) low background concentration (1 ppb) based on other studies (e.g. Flossmann et al., 1987) and (b) high background concentration (50 ppb), associated with anthropogenic emissions. The  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  gas concentrations are set equal to 0.1 and 100 ppb, respectively, and are assumed to be constant in the entire computational domain. The  $\text{SO}_2$  conversion from gas to particles is not considered in our simulations, and the CCN concentration displayed in Table 1 is the same in both the high and low background cases.

#### 4.3. Thermodynamic sounding

The initial sounding corresponds to the city of Veracruz, located on the coast of the Gulf of Mexico. The potential temperature and the specific humidity vertical profiles are shown in Fig. 1a,b. A Veracruz sounding is used due to our interest in investigating the influence of anthropogenic emissions from petroleum platforms near coastal areas. A small updraft is imposed to start convection in the layer below 2 km, with a maximum value of  $1 \text{ m s}^{-1}$  at a height of 1 km.

### 5. Results

#### 5.1. General performance of the model and comparison with observations

Fig. 2 shows the time–height variation of the vertical velocity for 80 min of simulation time for experiment RAS2. The cloud starts 12 min after the initial impulse and a small oscillation is observed before the acceleration of the updraft due to the latent heat release by condensation dominates the dynamics. The maximum updraft is 9.8 m/s and is obtained at 42 min. A very strong downdraft starts at 57 min due to the drag force and evaporation of precipitation.

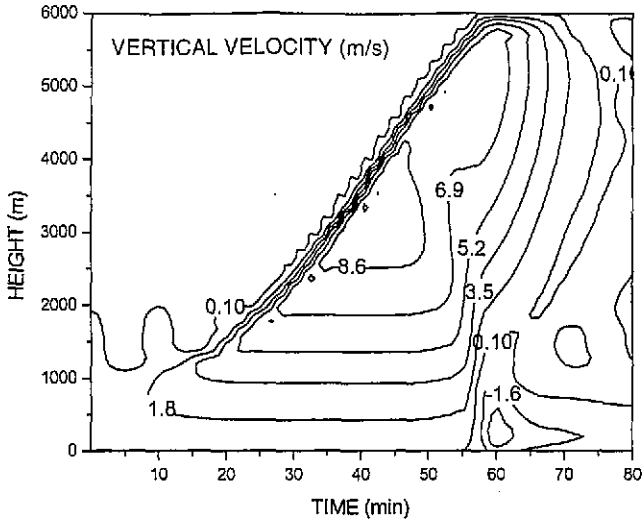


Fig. 2. Time–height cross-section of vertical velocity (m/s) for the maritime CCN distribution.

Fig. 3 shows the liquid water mixing ratio for the simulated cloud with heavy precipitation reaching the surface at 57 min. The maximum liquid water mixing ratio of  $7.01 \text{ g kg}^{-1}$  (mainly associated with droplets larger than  $1000 \mu\text{m}$  in radius) is observed at 58 min, during the precipitation stage at 2000 m. In Fig. 4, we observe the decrease in of the

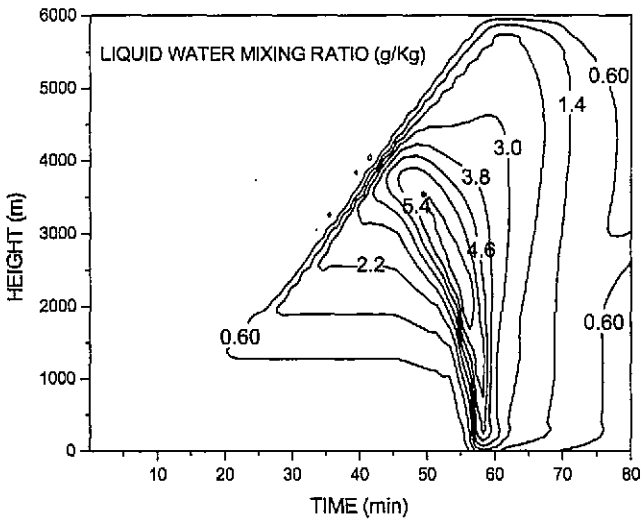


Fig. 3. Time–height cross-section of mixing ratio of liquid water (g/kg) for the maritime CCN distribution.



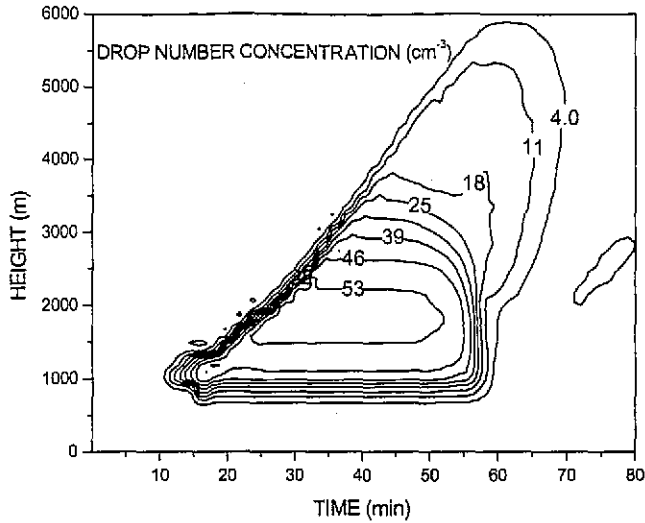


Fig. 4. Drop number concentration time–height cross-section ( $\text{cm}^{-3}$ ) for the maritime CCN distribution.

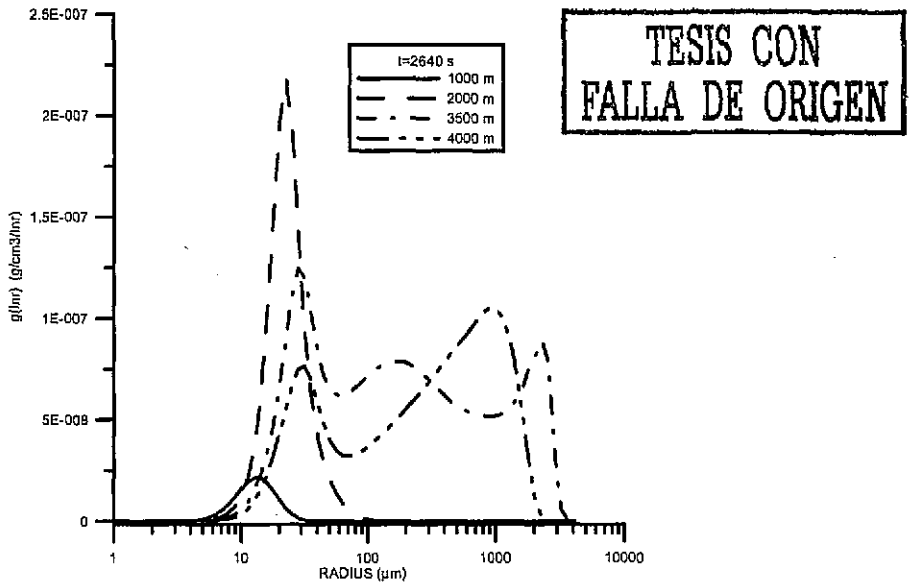


Fig. 5. The drop mass distribution function  $g(r, t)$  ( $\text{g/cm}^3/\text{lnr}$ ) versus radius at three different inclusion levels at  $t = 2640$  s.

drop number concentration as a result of the coalescence process after 60 min. The maximum values are located at mid-levels, where the ascending parcels have large values of supersaturation and there are enough activated CCN to increase the droplet concentration.

The drop size spectra for three different cloud levels at  $t=2640$  s for experiment RAS2 are presented in Fig. 5, displayed in terms of the liquid water content per unit  $\ln r$  interval  $g(\ln r)$ . In our simulations, at the early stage of the cell development the drop size distributions are formed mainly by nucleation and condensation (1000 and 2000 m curves in Fig. 5), and these distributions are unimodal. In the upper levels, where cloud droplets have had a longer residence time (4000 m curve in Fig. 5) and therefore are large enough to initiate the coalescence process, bimodal drop size distributions are obtained. A trimodal distribution at 3500 m is observed as a result of the combined effect of condensation, coalescence and sedimentation (first, second and third modes, respectively). The fact that the trimodality of the distribution at that level is influenced by sedimentation can be deduced by observing the bimodality of the size distribution at 4000 m, which corresponds to cloud top at  $t=2640$  s and has not had the influence of sedimented drops. The trimodality of the distribution at 3500 m is a consequence of rain falling from upper levels, and reaching the ground with a  $0.1 \text{ g kg}^{-1}$  mixing ratio at 3042 s. In order to test this hypothesis, we performed an additional simulation considering no terminal velocity for drops. In that case, a bimodal size distribution was obtained at 3500 m at 2640 s. In the subsaturated areas (below cloud base during the development stage), the distribution is unimodal and contains mainly rain drops (see Fig. 9). This raindrop distribution is associated with a precipitation rate of 54.2 mm/h at earth's surface at 4200 s.

The liquid water content increases with height at 2640 s. As a result of condensation and activation of new CCN, the liquid water density at cloud base (1000 m) differs almost by an order of magnitude from its spectrum at 2000 m. Although there are no dynamical or microphysical measurements in the area of the Petroleum Platforms, we can compare the results obtained with some previous observations (Raga et al. 1990), who reported in tropical clouds near the Hawaii islands vertical velocities up to  $8 \text{ m s}^{-1}$  in some cells and droplet concentrations between 50 and  $250 \text{ cm}^{-3}$  for the 30–250  $\mu\text{m}$  radius range. The liquid water mixing ratio ranged between 0.5 and  $3 \text{ g kg}^{-1}$  during most of the simulated time, but a substantial increase is observed (up to  $7 \text{ g kg}^{-1}$ ) during the precipitation stage, due to rain spreading after 60 min of simulated time, resulting in an overestimation of LWC.

A first supersaturation peak is always obtained 100 m above cloud base as a result of activation of newly advected CCN, as expected. During the mature stage, a second peak is observed at upper levels, resulting from updraft acceleration and the decrease in concentration of cloud drops due to coalescence.

## 5.2. Sensitivity to CCN concentration, solubility and composition

Fitzgerald (1974) and Takeda and Kuba (1982) have shown that the droplet size distribution in many cases is insensitive to the chemical composition of the initial nuclei. Table 2 presents critical supersaturations for ammonium sulfate and sodium chloride

Table 3  
Results obtained for the three runs

Experiment	RAS1	RNaCl	RAS2
Max vertical velocity ( $\text{m s}^{-1}$ )	10.282	10.282	9.8
Time (min) and height (m)	47, 3800	46, 3800	42, 3600
Droplet concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	109.52	109.6	55.63
Time (min) and height (m)	40, 2200	41, 2200	31, 1800
Precipitation reaching ground ( $1 \text{ g kg}^{-1}$ )	63	63	57
Time (min)			

nuclei with larger solubility and its clear that differences are not significant. We expect the more dramatic differences to appear between the high and low solubility cases for the ammonium sulfate nuclei (experiments RAS1 and RAS2). A summary of the results obtained for the three simulations is presented in Table 3.

In both the RAS1 and RAS2 experiments, the cloud top is about 6 km, but the maximum vertical velocity is somewhat larger in RAS1, with a value of 10.3 m/s at 3800 m at 47 min. In contrast in RAS2 is 9.8 m/s at 3600 m and 42 min. The development of the precipitation induced downdraft is observed at 58 and 63 min in RAS2 and RAS1, respectively. This downdraft is linked to the coalescence process and an earlier development of the precipitation in RAS2, which has lower droplet concentrations. There is practically no difference between the RAS1 and RNaCl experiments, with a maximum value of 10.3 m/s at 3800 m at 46 min, and a maximum droplet concentration of 109.6, obtained at 46 min and a height of 2200 m.

The evolution of microphysical properties depends strongly on composition and solubility and can be deduced from the comparison of droplet concentrations. Although the droplet distributions are almost the same in terms of the shape of the distributions for RAS1 and RAS2, the difference in concentrations is very large. RAS2 has a maximum concentration of  $55.6 \text{ cm}^{-3}$  at 31 min at 1800 m, with a supersaturation of 1.16% and a vertical velocity of 6.5 m/s. The maximum value of supersaturation for this simulation is 3.5% and is obtained at 49 min at 4100 m. Such value is associated with strong vertical velocity (8.05 m/s) and low droplet concentration ( $14.03 \text{ cm}^{-3}$ ) as a result of the coalescence process. In contrast, RAS1 has maximum concentration of  $109.5 \text{ cm}^{-3}$  at 40 min at 2200 m, with a supersaturation of 0.80% and a vertical velocity of 7.56 m/s. Peak supersaturation for this simulation is 2.7% and is obtained at 60 min and 4600 m, in the precipitation stage of the cloud, again associated with strong vertical velocity (9.1 m/s) and low droplet concentration ( $18.4 \text{ cm}^{-3}$ ) as a result of the coalescence process. During the development stage, the supersaturation was below 0.9%. These differences in droplet concentrations result in differences in the microstructure of the cloud between the two cases, with precipitation mixing ratio of  $1 \text{ g kg}^{-1}$  reaching the ground at 57 min for RAS2, and at 63 min for RAS1.

In the RNaCl experiment, the maximum droplet concentration was 109.6, obtained at 46 min and at a height of 2200 m. The almost identical values of vertical velocities for the RAS1 and RNaCl are consistent with Fitzgerald (1974) and Takeda and Kuba (1982), regarding the insensitivity of the simulations to CCN chemical composition.

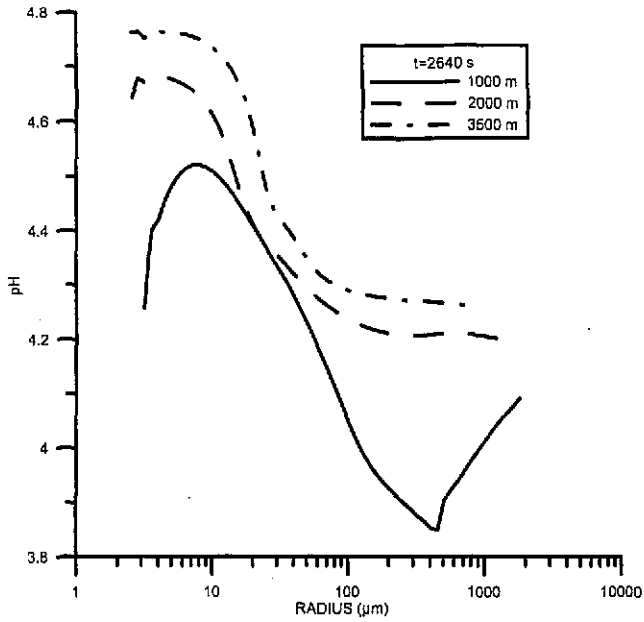


Fig. 6. pH at three different inclusion levels at  $t = 2640$  s.

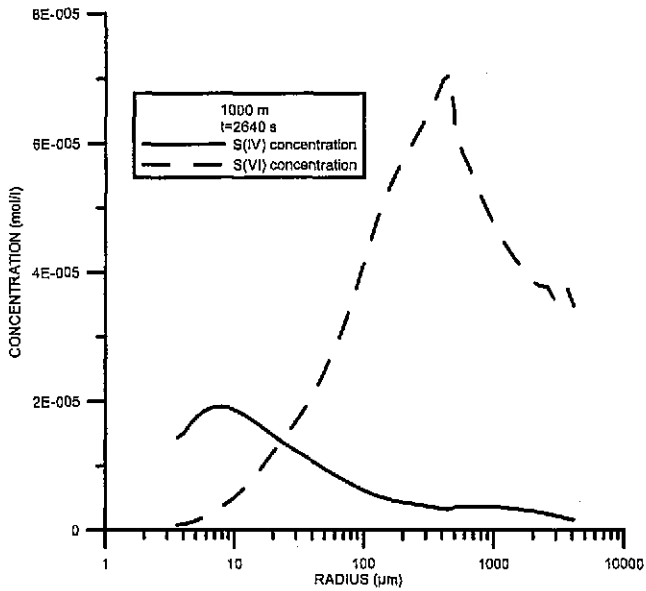


Fig. 7. S(IV) and S(VI) concentrations (mol/l) in the drops at  $t = 2640$  s at 1000 m level.

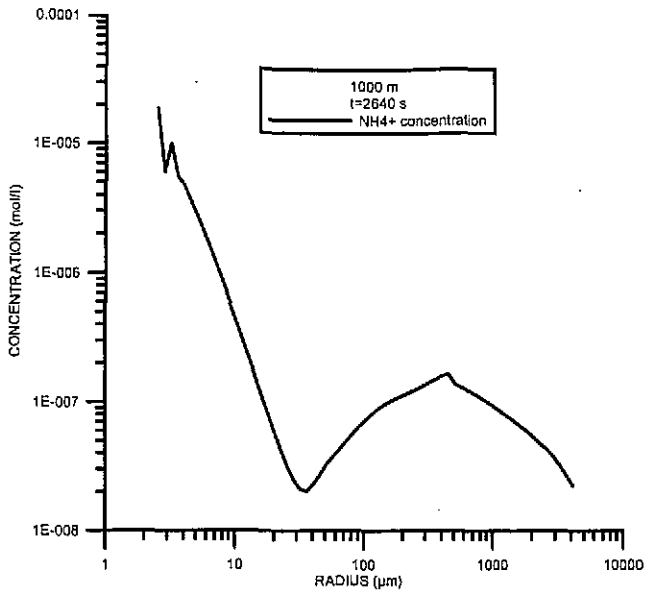


Fig. 8.  $\text{NH}_4^+$  concentration (mol/l) at  $t=2640$  s at 1000 m level.

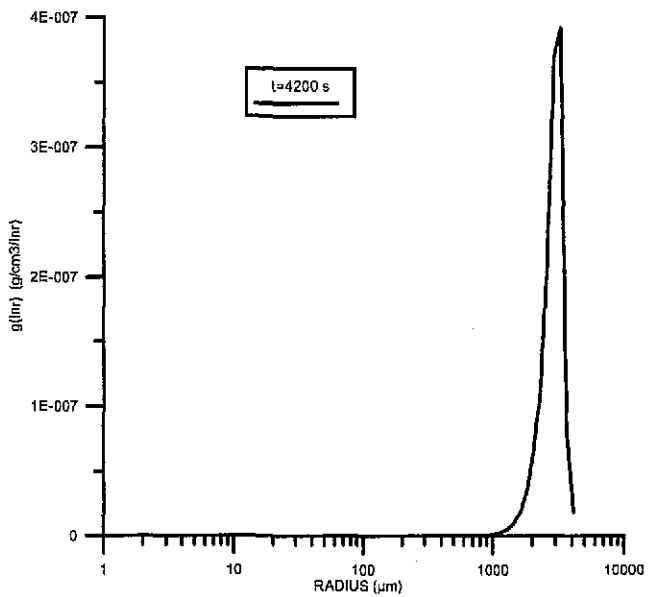


Fig. 9. The drop mass distribution function  $g(\text{lnr})$  ( $\text{g}/\text{cm}^3/\text{lnr}$ ) at the surface at  $t=4200$  s.

### 5.3. pH Spectrum

#### 5.3.1. High ambient $\text{SO}_2$ concentration

Fig. 6 shows the pH spectral behaviour for three different levels at  $t=2640$  s. Near cloud base, the small droplets are more acidic than the droplets at the large end of the spectrum, because of the very high concentration of the dissolved aerosol and the more efficient diffusion process for smaller droplets. Very small droplets are in equilibrium with the environmental  $\text{SO}_2$ , and have larger concentrations of S(IV) (Fig. 7), while larger droplets (more than  $30 \mu\text{m}$  in radius) deplete  $\text{SO}_2$  less efficiently. Smaller droplets are less acidic at higher levels (at  $t=2640$  s) because the condensation process is more intense in regions of higher supersaturations. An increase of the S(IV) concentration with radius from  $3$  to  $15 \mu\text{m}$  near cloud base is observed, as a result of the decrease of sulfate from dissolved aerosols as a function of radius. Fig. 8 shows the decrease of the  $\text{NH}_4^+$  concentration as a function of radius but the behaviour for the S(IV) is the same. Drops up to  $30 \mu\text{m}$  are in equilibrium with  $\text{SO}_2$ , but the S(IV) concentrations are modulated by the pH of the droplets from the following equation

$$\text{S(IV)} = K_{\text{H}} \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right) C_{\text{g}} \quad (26)$$

and we clearly obtain a decrease of the S(IV) concentration with increasing acidity (Fig. 7) at the small end of the spectrum.

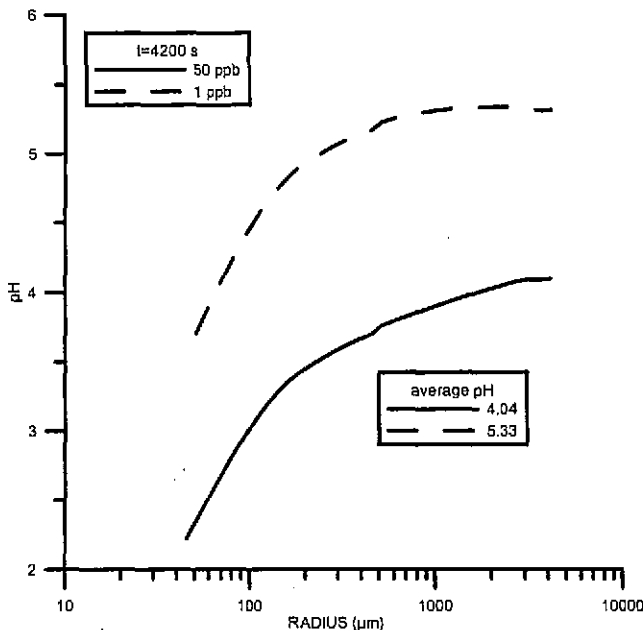


Fig. 10. pH at the surface at  $t=4200$  s for simulations with 50 and 1 ppb concentrations.

More acidic droplets are obtained at the large end of the spectrum because of the presence of older droplets formed by coalescence that have had more time to produce sulfate by oxidation. These droplets have an appreciable terminal velocity and reach lower levels of the cloud by sedimentation. As a result, there are precipitation droplets near cloud base (1000 m curve in Fig. 6) which are older and therefore more acidic. An important question is the source of the acidity of these larger droplets, which we believe to be the delay in the production of sulfate (S(VI)) from sulfur oxidation and is consistent with Flossmann et al. (1987), where a lower pH for larger droplets is obtained in their parcel model with constant oxidation rate. Our study includes constant concentrations for both  $O_3$  and  $H_2O_2$ , and a constant rate-like behaviour is expected even when we have an evolution for  $SO_2$  concentrations.

Another factor to be considered is coalescence. Small droplets have a huge amount of S(VI) from the initial ammonium sulfate in the CCN (the ammonium sulfate is a source of sulfate S(VI)), and very high concentrations of  $SO_2$ . Large drops are produced by collisions of numerous small drops that have scavenged  $SO_2$  according to Henry's law (Flossmann, 1994) and consequently have very large concentrations of S(IV). As a result, the oxidation becomes very effective at the large end of the spectrum.

The third very important factor is the diffusion process for  $H_2O_2$ , which is not considered in our simulations, and the fact that a Henry's law equilibrium is assumed for all droplets. Thus, there is an overestimation of the dissolved peroxide concentrations for large droplets and consequently, larger oxidation rates.  $H_2O_2$  is one of the most effective

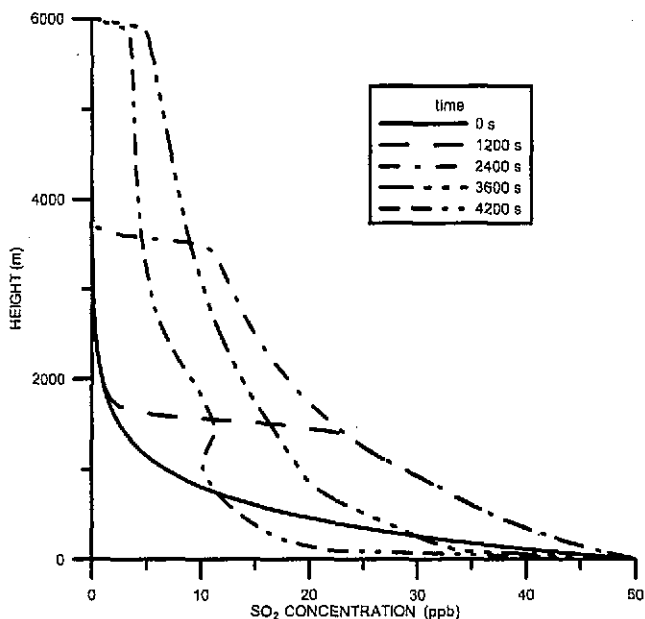


Fig. 11.  $SO_2$  concentration (ppb) as a function of height at different times during the simulation.

oxidants for S(IV) and even for a concentration of 0.1 ppb the oxidation rates are very high.

Fig. 9 shows the drop mass distribution function  $g(\ln r)$  at the surface observed at 4200 s. The distribution is unimodal, as expected and the average pH is 4.04 (see Fig. 10), as a result of drop evaporation.

### 5.3.2. Low ambient $SO_2$ concentration

The pH at the surface for the low background concentration case is also displayed in Fig. 10. Less acidic droplets were obtained in this case, as expected. For the 50 ppb case, the droplets are very acidic with pH between 2.20 and 4.17, while for the 1 ppb case pH ranges from 3.70 to 5.38. A decrease in the acidity is observed with increasing radius as a result of the evaporation process below cloud base. Results are qualitatively similar to the high background concentration case.

Fig. 12 shows the pH spectral behaviour for three different incloud levels at  $t=2640$  s. The behaviour is very similar to the high background case: at cloud base, the small droplets are more acidic than the droplets at the large end of the spectrum, but in general a lower pH for larger droplets and an increase of the acidity with radius is observed, because droplets at the large end of the spectrum are older, and therefore, have had more time for the production of sulfate by S(IV) oxidation. The pH in this case ranges between 5.2 and 5.6, except for very small droplets at cloud base, which are more acidic, with pH between

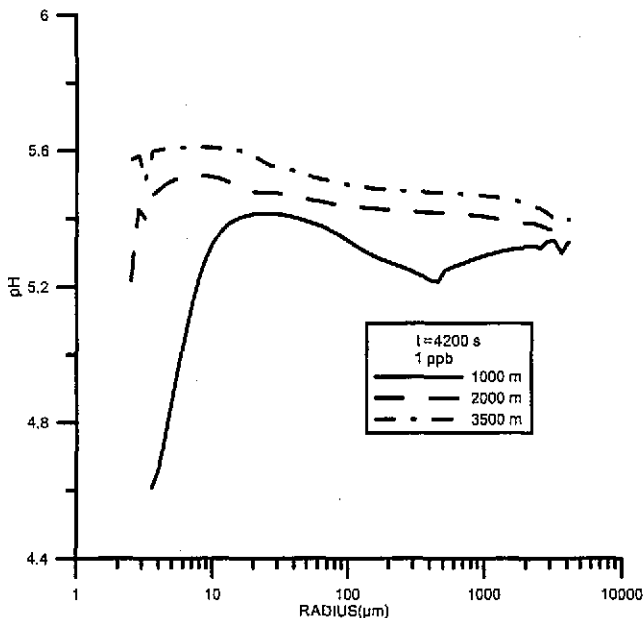


Fig. 12. Same as Fig. 6 but for low background  $SO_2$  concentration case.



4.6 and 5.4. S(IV) and S(VI) behave in a similar way, but in this case, there are larger concentrations for S(IV) at cloud base, for  $t=2640$  s. This is obviously due to the reduction of the oxidation rates. Droplets at the large end of the spectrum have larger concentrations of S(VI) as expected.

#### 5.4. $SO_2$ concentration evolution

Fig. 11 shows the evolution of the vertical profile of  $SO_2$  at four different times during the simulation. At the initial time, the assumed exponential decrease with height is observed. At 1200 s, the cloud top is at about 1400 m (see Fig. 12) and an increase of the concentration as a result of the vertical transport is observed, with values up to 25 ppb near cloud top. While there is gaseous uptake by diffusion to droplets, there is a constant supply of gas from the regions below cloud base. High values of  $SO_2$  concentration are associated with strong values of updraft. Diffusion rates range from 0.1 to 0.6 ppb/h at cloud base, and depend on  $SO_2$  concentration and droplet radius.

## 6. Conclusions

A microphysical–chemical cloud model for calculating the uptake of both aerosols and gases was used to test the influence of emissions from the Petroleum Industry in the maritime zone of Campeche, in Mexico. A quasianalytical approach for solving the diffusion equation was introduced, that allowed the time step for gas diffusion to be equal to the dynamical time step. The influence of aerosol composition, solubility, and background gas concentrations in the development of cloud and precipitation, and in the pH spectral evolution was studied. In particular, the low solubility case was expected to reflect more realistically the situation near petroleum platforms, where primary emitted particles are likely to have a large fraction of the mass composed of oily, non-soluble material. The main conclusions of the study can be summarized as follows:

- Although almost no difference between the sodium chloride and ammonium sulfate cases were observed, the differences between the low and high solubility cases for the ammonium sulfate were significant, with lower concentrations for the low solubility spectra and an earlier development of precipitation.
- Multimodal drop size distributions were observed as a result of the combined effect of dynamical and microphysical processes. Consequently, more acidic droplets at the large end of the spectrum can be found at lower levels near cloud base, due to rain spreading more acidic droplets to the ground. Unimodal droplet distributions were obtained in subsaturated areas.
- An increase in the acidity at the large end of the droplet spectrum was observed as a result of the oxidation mechanism, whereas sulfate resulting from uptake of  $SO_2$  is most concentrated in the largest and oldest drops, with the longest time for reaction. This is consistent with previous studies by Flossmann et al. (1987). In subsaturated areas (below cloud base and at earth's surface), a decrease of the acidity with increasing radius is obtained due to the evaporation process, more effective for small droplets, consistent with Flossmann (1994).

- The average pH of the precipitation reaching the surface ranged from 3.86 to 4.07 for the high SO<sub>2</sub> background case and from 5.24 to 5.39 for the low background case.

This study presents results of the cloud processing of sulfur in small cumuli and constitutes a first attempt to estimate the contribution of emissions from oil platforms on their environment in the southern region of the Gulf of Mexico. A follow-up study will include the contribution of organic compounds emitted by those platforms on the pH of the precipitation that falls on the sea and that has the potential to affect the marine ecosystem.

### Acknowledgements

We would like to thank Dr. Andrea Flossmann, who kindly provided the coalescence code used in this work. This study was partially funded through grants DGEP, Papiit IN128098, CONACyT32528 and a grant from a program sponsored by CONACyT of México and Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente de Cuba.

### References

- Alfonso, L.A., Martínez, D., Pérez, C.A., 1998. Numerical simulations of tropical convective clouds over Cuba using a one-dimensional and time dependent model. *Atmos. Res.* 47–48, 343–354.
- Asai, T., Kasahara, A., 1967. A theoretical study of compensating downward motions associated with cumulus clouds. *J. Atmos. Sci.* 24, 487–496.
- Berry, E., 1967. Cloud droplet growth by collection. *J. Atmos. Sci.* 24, 688–701.
- Bott, A., 1997. A numerical model of the cloud-topped planetary boundary-layer: impact of aerosol particles on the radiative forcing of stratiform clouds. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 123, 631–656.
- Bower, K.N., Choullarton, T.W., 1993. Cloud processing of the cloud condensation nucleus spectrum and its climatological consequences. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 119, 655–679.
- Feingold, G., Kreidenweis, S.M., Zhang, Y., 1998. Stratocumulus processing of gases and cloud condensation nuclei: I. Trajectory ensemble model. *J. Geophys. Res.* 103 (D16), 19527–19542.
- Fitzgerald, J.W., 1974. Effect of aerosol composition on cloud droplet size distribution: a numerical study. *J. Atmos. Sci.* 31, 1358–1367.
- Flossmann, A.E., 1994. A 2-D spectral model simulation of the scavenging of gaseous and particulate sulfate by a warm marine cloud. *Atmos. Res.* 32, 233–248.
- Flossmann, A.E., Pruppacher, H., Topalian, J., 1987. A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants: Part II. The uptake and redistribution of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> gas simultaneously scavenged by growing cloud drops. *J. Atmos. Sci.* 44, 2912–2923.
- Hall, W.D., 1980. A detailed microphysical model within a two dimensional framework: model description and preliminary results. *J. Atmos. Sci.* 37, 2486–2506.
- Hegg, D.A., Larson, T.V., 1990. The effects of microphysical parameterization on model predictions of sulfate production in clouds. *Tellus* 42B, 272–284.
- Hoppel, W.A., Fitzgerald, J.W., Frick, G.M., Larson, R.E., 1990. Aerosol size distributions and optical properties found in the marine boundary layer over the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 95, 3659–3686.
- Ivanova, E.T., Kogan, Y., Mazin, I., Permyakov, M.S., 1977. The ways of parameterization of condensation drop growth in numerical models. *Izv. Atmos. Oceanic Phys.* 13 (N11), 1193–1201.
- Kogan, Y.L., 1991. The simulation of a convective cloud in a 3-D model with explicit microphysics: Part I. Model description and sensitivity experiments. *J. Atmos. Sci.* 48, 1160–1189.
- Kovetz, A., Olund, B., 1969. The effect of coalescence and condensation on rain formation in a cloud of finite vertical extent. *J. Atmos. Sci.* 26, 1060–1065.

- Ogura, Y., Takahashi, T., 1971. Numerical simulation of the life cycle of a thunderstorm cell. *Mon. Weather Rev.* 98, 895–911.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1997. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishing, 954 pp.
- Radke, L., Coakley, J., King, M., 1989. Direct and remote sensing observations of the effects of ships on clouds. *Science* 246, 1146–1149.
- Raga, G.B., Jensen, J.B., Baker, M.B., 1990. Characteristics of cumulus band clouds off the coast of Hawaii. *J. Atmos. Sci.* 47, 338–355.
- Rosenfeld, D., 2000. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science* 287, 1793–1796.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, 1326 pp.
- Silverman, B.A., Glass, M., 1973. A numerical simulation of warm cumulus cloud: Part I. Parameterized vs. non-parameterized microphysics. *J. Atmos. Sci.* 30, 1620–1637.
- Takahashi, T., 1975. Electric charge life cycle in warm clouds. *J. Atmos. Sci.* 32, 123–142.
- Takahashi, T., 1976. Warm rain, giant nuclei and chemical balance in a numerical model. *J. Atmos. Sci.* 33, 269–286.
- Takeda, T., Kuba, N., 1982. Numerical study of the effect of CCN on the size distribution of cloud droplets: Part I. Cloud droplets in the stage of condensation growth. *J. Meteorol. Soc. Jpn.* 60, 978–993.

## Apéndice 3

### Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part II. The influence of organic compounds.

Lester Alfonso and G. B. Raga<sup>1</sup>

Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, Mexico City, 04510 Mexico

---

<sup>1</sup> Corresponding author's address: Graciela Raga, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, Mexico City, 04510, Mexico; E-Mail: raga@servidor.unam.mx.

## Abstract

In order to estimate the anthropogenic influence of gas and aerosol emissions from the Petroleum Industry in maritime zones with clouds of small vertical extent, a numerical 1D Eulerian cloud-chemical model with detailed microphysics (Alfonso and Raga 2002) is used to simulate the influence of water soluble organic compounds (WSOC) and organic+inorganic gas emissions on cloud development. Following Mircea et al. (2002), we tested the sensitivity of the cloud and precipitation development in the classical inorganic case (CIC) and the inorganic+organic case (IOC) with respect to CCN compositions. The results indicate an increase in the droplet concentration for the IOC, and a delay in the development of precipitation.

The pH spectral evolution was studied during both the development and precipitation stages. The influence of the diffusion of formic acid and its generation by oxidation of hydrated formaldehyde in the aqueous phase result in a reduction in the acidity of precipitation in the range between 0.05 and 0.15 pH units (from 1 to 3 %) for the high ambient SO<sub>2</sub> concentration (20 ppb) and between 0.8-1.6 pH units for the low ambient SO<sub>2</sub> concentration (1ppb) case.

## 1. Introduction

It has been known for many years that radically different cloud condensation nuclei (CCN) size distributions and compositions, play a clear role in precipitation development. Even though a large number of efforts have been conducted to address this subject, the role of organic compounds in the microphysical and dynamical structure of clouds remains unclear.

Only soluble organic compounds derived from the gas phase have been measured in cloudwater. Formic, acetic and other lightweight carboxylic acids, formaldehyde and other gas phase derived species were reported by Facchini et al. (2001) to constitute the dissolved organic compounds. Liquid phase reactions involving these compounds were studied (Facchini, 2001) as for example, the photochemical formation of formic acid in clouds. The remaining part of the organic carbon was considered insoluble in cloudwater and the effects of organic compounds were mainly linked to the formation of organic films on the surface of droplets. Organic films are supposed to be common and to retard evaporation and condensation and the possible implications for cloud spectral broadening were reported recently by Feingold and Chuang (2002).

Likens et al. (1983) studied the potential role of organic compounds in the chemistry of wet aerosols many years ago. Recently, the contribution of organic aerosols to the mass of cloud condensation nuclei (CCN) has been brought back as an unresolved topic by several authors (Novakov and Penner, 1993; Corrigan and Novakov 1999). They reported that pure organic smoke aerosols from cellulose combustion are efficient CCN without being associated to inorganic salts.

Barth et al. (2000), reported results obtained with a three-dimensional, fully- compressible cloud model, that includes organics in both gas and aqueous-phase modules. The aqueous-phase chemistry is computed for cloud water and rain assuming a pH of 4.5, and only bulk microphysics is considered. They reported that  $H_2O_2$  is somewhat reduced in the outflow region of the storm by

aqueous chemistry, but is substantially reduced when the ice microphysics is included in the simulations, and frozen hydrometeors are allowed to capture  $H_2O_2$ .

In this study we present results from a theoretical 1-D cloud model that includes detailed microphysics and organic and inorganic chemistry. We have studied the influence of water-soluble organic compounds (WSOC) on aerosol activation and CCN number. The goal is to incorporate chemical reactions both inorganic and simple organics to attempt to estimate the impact of both inorganic and organic emissions on precipitation development.

## 2. Chemistry

### 2.1 *The aerosol model and the influence of CCN organic composition on the critical supersaturation*

Following Mircea et al. (2002), we define: a) the classical inorganic case (CIC), assuming that aerosol are composed only by inorganic compounds, and b) the inorganic + organic case (IOC), when aerosol composition includes inorganic and WSOC.

The problem of the composition for the IOC is very complex, because the organic composition can not be attributed to a few major species alone (Facchini, 2001). Thus, the reference organic composition to be used in numerical simulations of cloud physical and chemical processes needs some simplifications. According to Saxena and Hildemann (1996), WSOC account for a significant fraction of the organic aerosol, and reported that in both urban and rural locations approximately one-fifth to two-thirds of the total particulate carbon in the atmosphere consists of WSOC. The percentages reported vary from 20 to 60% of the TC mass (Sempere and Kawamura, 1994). As was pointed out by Saxena and Hildemann (1996), observations regarding the molecular composition of the water-soluble organic fraction are limited. In some studies, only approximately 5

to 20% of the total water-soluble organic carbon was resolved into specific compounds. Decesari et al. (2000), investigated aerosol and fog water samples and found that acidic compounds (mono/dicarboxylic acids) are the dominant WSOC, accounting for an average 59% of soluble organic species (Facchini, 2001). In their analysis, inorganic ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) represent an average 75% of total fog water soluble mass.

For maritime aerosols (Putaud et al., 2000) reported that dicarboxylic acids of low molecular mass (DA) represent an average 7% of the total mass while polyacidic compounds of higher molecular mass (PACC) constitute 3% of the total mass.

For the insoluble aerosol, they reported a 28%, and a 17%, 20%, 4% and 21% for the  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and NaCl respectively (inorganic part).

For the rural aerosol, the fraction of the DA increases up to 14% while the  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  fraction decreases down to 14 and 11%. Mircea et al. (2002) considered both CIC and IOC aerosol composed of 50% by mass of soluble inorganic matter, and the remaining 50% insoluble for the CIC, and 30% insoluble and 20% WSOC for the IOC aerosol. They parameterized the DA as an acid with a molecular mass  $M=100$  and number of dissociated ions  $\nu=3$  while the PACC was parameterized as a fulvic acid having  $M=732$  and  $\nu=5$ . The soluble inorganic part was considered to be composed by  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (26%) and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (24%).

Taking into account the anthropogenic influence from the Petroleum Industry in this study we consider an increase (up to 90%) in the organic (WSOC) mass fraction in the aerosol composition. The WSOC are parameterized as oxalic acid with a molecular mass  $M=90$ , and  $\nu=3$ .

Sources of monocarboxylic acids in the tropospheric gaseous, aerosol and aqueous phase comprise anthropogenic and biogenic emissions and chemical transformations of precursors, while dicarboxylic acids are likely to be found principally in aerosol particles (Chebbi and Carlier, 1996). Various sources of organic acids in the atmosphere were mentioned (Chebbi and Carlier, 1996)



including: plastic combustions, tobacco smoke, chemical plant transformations, refuse incineration factories, biomass burning and motor vehicle exhausts.

In the CIC, the aerosol contains only inorganic compounds, as in most numerical cloud studies, while in the IOC the aerosol model includes the recent results on water-organic aerosol composition (Mircea et al., 2002). Both CIC and IOC aerosol are composed of 10% by mass of soluble inorganic matter ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The remaining 90% in the CIC is considered to be insoluble material (with a density of 2.5 g/cm<sup>3</sup>), while in the IOC, 50% is considered insoluble and 40% WSOC (See Table. 1).

In order to take into account the presence of WSOC in the aerosol we used a modified form of the Köhler equation (Mircea et al., 2002):

$$S = \frac{2\sigma M_w}{R_v T \rho_w r} - \frac{3\Phi_s M_w}{4\pi \rho_w r^3} \times \left( \sum_{i\_inorg} \frac{\nu_i m_i}{M_i} + \sum_{j\_org} \frac{\nu_j m_j}{M_j} \right) \quad (1)$$

where  $S$  is the supersaturation ratio,  $M_w$  and  $\rho_w$  are the molecular mass and density of water,  $\sigma$  is the surface tension,  $\Phi_s$  is the osmotic coefficient ( $\Phi_s = 1$ ),  $R_v$  is the gas constant,  $T$  is the temperature, and  $r$  is the droplet radius. The number of dissociated ions, soluble mass and molecular mass respectively of the inorganic and organic components of aerosol particles are represented by  $\nu_i$ ,  $m_i$ ,  $M_i$  and  $\nu_j$ ,  $m_j$ ,  $M_j$ . An ideal solution is assumed ( $\rho_s = \rho_w$ ).

Table 1. Critical supersaturations for aqueous solution drops containing CIC and IOC aerosols. DA is dicarboxylic acid of low molecular mass, and INS the insoluble fraction.

Aerosol type		CIC			IOC		
Composition		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DA	INS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DA	INS
Fraction of the total aerosol mass (%)		10	0.0	90	10	40	50
category	Dry particle radius ( $\mu\text{m}$ )	Critical supersaturation (%)			Critical supersaturation (%)		
1	0.0041	17.4263			6.61497		
5	0.0065	8.71319			3.30748		
10	0.0116	3.66344			1.39062		
15	0.0206	1.54029			0.58468		
25	0.0656	0.27228			0.10335		
30	0.1168	0.11448			0.04345		
35	0.2082	0.04813			0.01827		
40	0.3710	0.02023			0.00768		
45	0.6612	0.00850			0.00322		
50	1.1781	0.00357			0.00135		
55	2.0992	0.00150			0.00057		
60	3.7403	0.00063			0.00024		
64	5.9374	0.00031			0.00012		

Facchini et al. (1999) found a relationship for the variation of the cloud droplet surface tension ( $\sigma$  in eq. 4) as a function of dissolved organic carbon concentration. Nevertheless, we neglect this dependency and considered a constant value for  $\sigma$ .

Table 1 shows the influence of the organic compounds present in the initial CCN, on the critical supersaturation spectra (CSS) for 13 of the 64 aerosol bins used in our simulations. IOC aerosol particles require lower critical supersaturation to activate than CIC aerosols for the same dry

radius. The smallest IOC particle (0.0041  $\mu\text{m}$ ) becomes activated at 6.61%, while a supersaturation of 17.42 % is required to activate the smallest particle in the CIC. On average for all dry particle sizes the critical supersaturation in the IOC is a about a factor of 3 larger than in the CIC.

## 2.2 Uptake and desorption

The uptake and desorption of gas-phase species for a drop of radius "r" was implemented by means of a quasi analytical solution of the equation:

$$\frac{dC_{l,i}}{dt} = \frac{3D_{g,i}f_g}{r^2} \left( C_{g\infty,i} - \frac{C_{l,i}}{K_{h,i} \cdot RT} \right) \quad (2)$$

where  $C_{g\infty,i}$  ( $i=1, 5$ ) is the concentration of the following gas-phase species: sulfur dioxide, ( $\text{SO}_2$ ); hydrogen peroxide, ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); hydroxyl radical, ( $\text{OH}$ ); formaldehyde, ( $\text{HCHO}$ ); formic acid, ( $\text{HCOOH}$ ).  $C_{l,i}$  ( $i=1,5$ ) is the aqueous phase concentration of the corresponding aqueous phase species:  $\text{S(IV)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , total formic acid ( $\text{HCOOH}+\text{HCOO}^-$ ), total formaldehyde ( $\text{H}_2\text{C(OH)}_2+\text{HCHO}$ )  $D_{g,i}$  is the diffusion coefficient for gas species  $i$ ,  $f_g$  the ventilation coefficient for water vapor in air,  $K_{h,i}^*$  the modified Henry's law coefficient for gas species  $i$ , that depends on the pH,  $R_u$  the universal gas constant and  $T$  the temperature.

At every time step in the simulation the aqueous concentration  $C_{l,i}$  is calculated by using the analytical expression

$$C_{l,i}(t) = (C_{l0,i} - K_{h,i}^* RTC_{g\infty,i}) e^{((-3D_{g,i}/r^2 K_{h,i}^* RT)t)} + K_{h,i}^* RTC_{g\infty,i} \quad (3)$$

described in detailed in Alfonso and Raga (2002), hereafter denoted as AR2002.

### 2.3 Aqueous phase chemistry

The equilibrium aqueous phase chemistry and dissociation constants for inorganic and organic are listed in Tables 2 and 3.

The S(IV) is oxidated by  $H_2O_2$  and  $(OH)_{aq}$  in order to generate S(VI). The production of formic acid from hydrated formaldehyde, that is oxidized by the hydroxyl radical in the aqueous phase  $(OH)_{aq}$  is also calculated.  $HSO_3^-$  reacts with dissolved formaldehyde to produce the hydroxymethanesulfonate ion (HMSA), that is a member of the S(VI) family. The aqueous phase photochemistry of the hydrogen peroxide at a constant rate is also considered (equinox conditions with a cloud transmissivity factor of 0.5).

### 2.4 pH calculation

The resulting pH is calculated from an equation that is derived from the electroneutrality condition:

**Table 2a. Equilibrium reactions.**

Reaction	$K_{H,298} (M \text{ atm}^{-1})$	$\Delta H_{298}/R$	Reference
$(SO_2)_g \leftrightarrow (SO_2)_{aq}$	1.2	-3135	Hoffmann&Calvert 1985)
$(H_2O_2)_g \leftrightarrow (H_2O_2)_{aq}$	$9.7 \times 10^4$	-6600	Chameides(1984)
$(OH)_g \leftrightarrow (OH)_{aq}$	25	-5200	Klaning et al. (1985)
$(HCHO)_g \leftrightarrow (CH_2(OH)_2)_{aq}$	$7 \times 10^3$	6425	Chameides (1984)
$(HCOOH)_g \leftrightarrow (HCOOH)_{aq}$	$3.7 \times 10^3$	-5700	Chameides (1984)

**Table 2b. Dissociation constants.**

Reaction	$K_{H,298} (M \text{ atm}^{-1})$	$\Delta H_{298}/R$	Reference
$(SO_2)_{aq} \leftrightarrow HSO_3^- + SO_3^{2-}$	$1.7 \times 10^{-2}$	-2090	Chameides (1984)
$(HCOOH)_{aq} \leftrightarrow HCOO^- + H^+$	$1.8 \times 10^{-4}$	-151	Helas et al. (1992)

Table 2c. Dissociation constants.

Acid	$K_1$	$K_2$	Reference
Oxalic	$5.9 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-5}$	K.Kawamura et al. (1996)

Table 2d. Aqueous-phase species

S(IV)= $\text{SO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$
S(VI)= $\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$
$\text{HCOOH} + \text{HCOO}^-$
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{HCHO}$
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{OH}$

Table 3. Aqueous phase reactions. All rate coefficients are taken from Seinfeld and Pandis (1998).

Reaction	Rate coefficient, ( $M^n s^{-1}$ )
$S(IV)+H_2O_2 \rightarrow S(VI)+H_2O$	$7.45 \times 10^7$
$HSO_3^- + OH^- \rightarrow OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} + SO_4^-$	$4.5 \times 10^9$
$HCHO_{(aq)} + HSO_3^- \rightarrow HOCH_2SO_3^-$	$7.9 \times 10^3$
$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$4.5 \times 10^7$
$H_2C(OH)_2 + OH^- \rightarrow HCOOH + HO_2 + H_2O$	$2 \times 10^9$
$HCOOH + OH^- \rightarrow H_2O + CO_2 + HO_2$	$2.5 \times 10^9$
$HCOO^- + OH^- \rightarrow HO_2 + CO_2 + OH^-$	$2 \times 10^8$
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	$2 \times 10^{-6}$

[

$$\begin{aligned} \text{NH}_4^+ + [\text{H}^+] = & [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCOO}^-] + 2[\text{HOCH}_2\text{SO}_3^{2-}] \\ & + [\text{H}_2\text{D}](K_1[\text{H}^+] + 2K_1K_2) / ([\text{H}^+] + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \end{aligned} \quad (4)$$

where the last term represents the contribution of a WSOC to the acidity, and  $[\text{H}_2\text{D}]$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  are the total concentration and solubility constants (as in Kawamura, et al.,1996) of the oxalic acid.

## 2. The cloud model

### 2.1 Dynamics

As discussed in AR2002, the model dynamics is based on the one-dimensional framework developed by Asai and Kasahara (1967). Where a cylindrical cloud of constant radius develops in an environment at rest. All equations are expressed using cylindrical coordinates and cloud variables are represented by mean values averaged over the horizontal cross section of the cloud.

The evolution equations are solved for the vertical air velocity, radial air velocity, temperature, water vapor mixing ratio. The cloud condensation nuclei (CCN) number density evolution for every category  $i$  is calculated as:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(i)}{\partial t} = & -w \frac{\partial f(i)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [f(i) - f_e(i)] + \frac{f(i)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} \\ & + \frac{2}{a} u_a [f(i) - f_a(i)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial f(i)}{\partial z} \right) + \left( \frac{\partial f(i)}{\partial t} \right)_{act} \end{aligned} \quad (5)$$

where  $f(i)$  is the aerosol particle number density distribution. Two distributions are calculated,  $f(i)_{CCN}$  and  $f(i)_{IOC}$  for the classical inorganic ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) and the inorganic+organic ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{WSOC}$ ) cases respectively.

The time evolution of the droplet density distributions is calculated according to:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g_d(j)}{\partial t} = & -(w - V_r(j)) \frac{\partial g_d(j)}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| [g_d(j) - g_{de}(j)] \\
 & + \frac{g_d(j)w}{\rho_a} \frac{\partial \rho_a}{\partial z} + \frac{2}{a} u_a [g_d(j) - g_{da}(j)] + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial g_d(j)}{\partial z} \right) \\
 & + \left( \frac{\partial g_d(j)}{\partial t} \right)_{CE} + \left( \frac{\partial g_d(j)}{\partial t} \right)_{coal} + \left( \frac{\partial g_d(j)}{\partial t} \right)_B + \left( \frac{\partial g_d(j)}{\partial t} \right)_{ox} + \left( \frac{\partial g_d(j)}{\partial t} \right)_{diff} \quad (6)
 \end{aligned}$$

where  $g_d(j)$  is the cloud number density distribution function. Two mass density distribution are calculated,  $g_{clIC}(j)$  and  $g_{alOC}(j)$  for the classical inorganic ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) and inorganic+organic ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{WSOC}$ ) cases respectively. Mass density distribution functions for the aqueous phase species: S(IV), S(VI),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , total formic acid ( $\text{HCOOH} + \text{HCOO}^-$ ), total formaldehyde ( $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{HCHO}$ ), the hydroxymethanesulfonate ion HMSA ( $\text{HOCH}_2\text{SO}_3^{2-}$ ) and the hydroxyl radical ( $\text{OH}$ ) are also calculated. The variables with subscript  $e$  denote environmental parameters, the subscript  $a$  refers to values at the perimeter of the cloud, and  $V_r$  corresponds to the terminal velocity of drops. The first term on the right-hand side of the equations represents the vertical advection, the second term is the lateral eddy exchange, which is often called turbulent entrainment through the lateral boundary of the cloud, the third term is the effect of divergence, the fourth term is the dynamic entrainment term required to satisfy the mass continuity and the fifth term is the vertical turbulent diffusion. The terms  $(\partial/\partial t)_{nuc}$ ,  $(\partial/\partial t)_{CE}$ ,  $(\partial/\partial t)_{coal}$ ,  $(\partial/\partial t)_B$ ,  $(\partial/\partial t)_{diff}$  and  $(\partial/\partial t)_{ox}$  represent the effects of nucleation, condensation and evaporation, coalescence, breakup, diffusion and oxidation respectively.

Gas phase species evolve according to:



$$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = -w \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} - 2 \frac{\alpha^2}{a} |w| (C_{g,i} - C_{gs,i}) + \frac{2}{a} u_a (C_{g,i} - C_{gs,i}) + \frac{1}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial}{\partial z} C_{g,i} \right) + \left( \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} \right)_{diff} \quad (7)$$

where  $C_{g,i}$  ( $i=1,5$ ) is the gas concentration of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$  and  $\text{HCOOH}$  in the air.

In equations 5,6 and 7,  $t$  represents time and  $\alpha^2$  is the coefficient for lateral eddy mixing, which is assumed to be 0.1. The vertical eddy diffusion coefficient  $K$  is constant same for all variables and assumed to be  $25 \text{ m}^2/\text{s}$ , and  $a$  is the cloud radius that is set equal to 1000 m in our simulations.

## 2.2 Microphysics

The model microphysics follows AR2002 and includes the following microphysical processes: nucleation of CCN, condensation and evaporation, collision and coalescence, and breakup. The cloud and CCN spectra are discretized using the method described by Berry (1967). There are 64 bins for the entire CCN spectrum (from 0.0041 to 5.93  $\mu\text{m}$ ), 48 bins for the small droplets (from 0.0041 to 1  $\mu\text{m}$ ) and 73 bins for the rest of the spectrum (from 1 to 4096  $\mu\text{m}$ ). The procedures for calculating the activation, condensation, coalescence and breakup are described in AR2002.

## 4. Initial conditions

### 4.1 CCN distributions

Simulations were performed with two maritime distributions for the classic inorganic (CIC) and the inorganic+organic cases (IOC). Each distribution consists of a superposition of two log-normal distributions with the same parameters as in AR2002.

Although Jaenicke (1993) reported total concentrations above  $200 \text{ cm}^{-3}$ , the total CCN concentration in our simulations is  $100 \text{ cm}^{-3}$ , typical of maritime conditions. An increase in the CCN concentrations due to the anthropogenic activity was not considered in our simulations. The accumulation mode concentration of the aerosol spectra was set to  $50 \text{ cm}^{-3}$ .

#### *4.2 Initial vertical distributions of gaseous species and the sounding input*

Chameides (1984) estimated the production of formic acid, and set very low initial concentrations ( $10^4$  ppb) of the gas. For realistic atmospheric conditions, initial  $\text{HCOOH}_{(g)}$  concentrations are often higher (between 0.03-1.7 ppb; Chebbi et al., 1996) and are close to those of  $\text{HCHO}_{(g)}$ . Table 4. presents the initial concentrations at the surface for all the gaseous species, a 1ppb initial concentration for both formic acid and formaldehyde was chosen. Hydroxyl radical concentration has a large variability during the day, but in this study was set equal to  $5 \times 10^4$  ppb following Ridley et al. (1990). A high background concentration of  $\text{SO}_2$  (20 ppb) is assumed to

Table 4. Gas-phase chemical species and initial concentrations at the surface

Gas-Phase Species	Initial concentrations at the surface. (ppb)
SO <sub>2</sub> (High ambient conc.)	20
SO <sub>2</sub> (Low ambient conc.)	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1
OH	5×10 <sup>4</sup>
HCHO	1
HCOOH	1

simulate anthropogenic emissions from the petroleum platforms. All gas concentrations are assumed to decrease exponentially with height as in AR2002.

The initial sounding corresponds to the city of Veracruz, located on the coast of the Gulf of Mexico (see AR2002). A small updraft is imposed to start convection in the layer below 2 km, with a maximum value of  $1\text{ms}^{-1}$  at a height of 1 km.

## 5. Results

### 5.1 Sensitivity to CCN composition

The present simulations use, the same input parameters and thermodynamic conditions were used in AR2002. Thus, the evolution of dynamical and microphysical cloud characteristics agree with those discussed in AR2002.

A summary of the results obtained for the CIC and IOC simulations is presented in Table 5. For both experiments the cloud top is about 6 Km. The differences in maximum vertical velocity are not relevant, but the maxima were obtained at different times in the evolution. The more pronounced differences between the two runs are in the droplet concentration, observed in Fig. 1, that shows the drop number concentration at different levels at  $t=2400$  s. In general, the droplet concentration is smaller for the CIC by 35%. These differences have an effect in the development of precipitation. Precipitation concentration of  $1\text{ g Kg}^{-1}$  reached the ground after 60 minutes of simulation in the CIC, while it reached the surface 3 minutes later in the IOC.

The maximum supersaturations are larger in the CIC simulation, due to the smaller maximum droplet concentrations ( $S=3.4\%$  in the CIC vs  $2.9\%$  in the IOC).

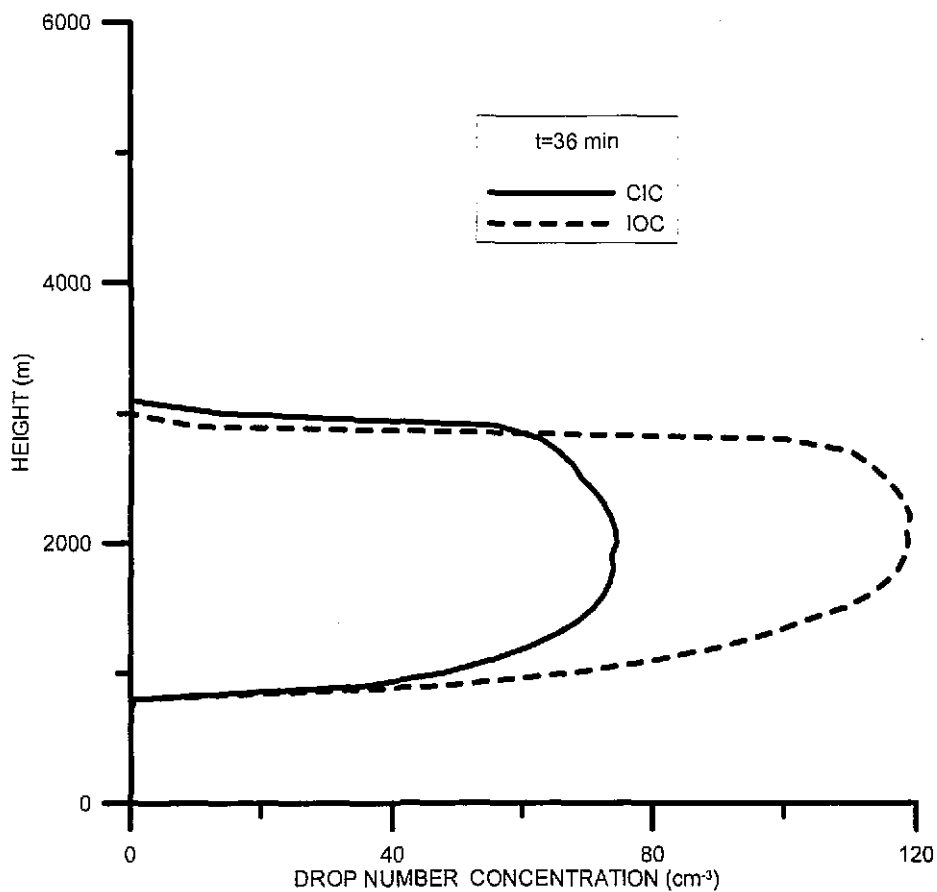


Fig. 1. Droplet number concentration (cm<sup>-3</sup>) as a function of height for the classical inorganic case (CIC) and inorganic+organic case (IOC) simulations after 36 min of simulation.

Table 5. Results obtained for the CIC and IOC experiments

Experiment	CIC	IOC
Max vertical velocity ( $\text{m s}^{-1}$ )	10.03	10.33
Time (min) and height (m)	43, 3600	47, 3800
Droplet concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	74.6	119.4
Time (min) and height (m)	33, 2000	29.5, 2000
Precipitation reaching ground ( $1\text{g kg}^{-1}$ ) after time	60	63
Maximum supersaturation (%)	3.4	2.9
Time (min) and height (m)	50, 4500	53, 4900

## 5.2 Calculations of pH

### 5.2.1 High ambient $\text{SO}_2$ concentration (20 ppb)

In this case, four simulations were performed in order to test the influence of the aqueous phase oxidation and the initial concentration of formic acid in the pH droplet spectra. These simulations are summarized in Table 6.

#### a) Cases with no aqueous-phase oxidation (NAPR1 and NAPRO)

In the NAPR1 simulation, the process that cause the increase in droplet's acidity is the direct transfer of acidic aerosols and gases to droplets (the diffusion of  $\text{SO}_2$ , and the diffusion and dissociation of  $\text{HCOOH}$ ). The variation of the gas concentration in air with height at 2400 s for the  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , is displayed in Fig. 2. Due to the high solubility constant for the  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the gas concentrations in air are lower for  $\text{H}_2\text{O}_2$ , that diffuses faster than  $\text{HCHO}$  and

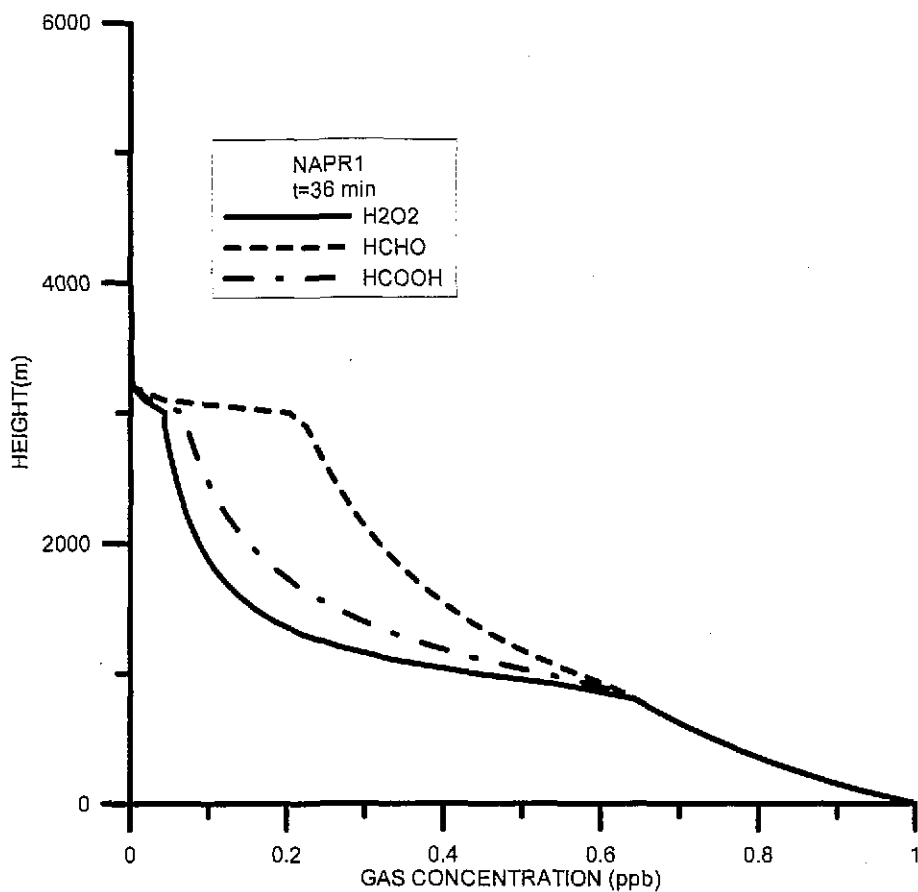


Fig. 2. Gas phase concentrations (ppb) of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCHO}$  and  $\text{HCOOH}$  as a function of height after 36 min of simulation, for the case with no aqueous phase oxidation and an initial gas-phase concentration of formic acid of 1 ppb (NAPR1).

HCOOH. The HCOOH diffuses very effectively because of the relatively high solubility constant (see Table 2) and the effect of the dissociation that enhances the uptake.

The pH spectra obtained at three different inclusion levels are displayed in Fig. 3. Droplets became less acidic with increasing height because they tend to be in equilibrium with the environmental gas concentrations, that decrease with height. As a result, aqueous S(IV) and HCOOH concentrations decrease with height and the pH increases. Droplets larger than 200  $\mu\text{m}$  drops at 2000 and 3000 m are mainly produced by collisions of numerous small drops that have scavenged  $\text{SO}_2$  and HCOOH according to Henry's law at lower levels where gas concentrations are larger. They are more acidic because they desorb  $\text{SO}_2$  and HCOOH less efficiently than smaller droplets and they have larger concentrations than equilibrium S(IV) and  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  concentrations at that height. At cloud base (1000 m) smaller droplets are in equilibrium with gas concentrations and are more acidic than larger drops.

An additional simulation (NAPRO) with no initial concentration of  $(\text{HCOOH})_g$  was performed to test the influence of the gas phase concentration of formic acid in droplet's acidity. The differences between the two simulations are seen in Fig. 4. A lowering of the pH by 0.1 pH units (about 2 % reduction) is observed for every drop category when gas phase formic acid is present.

The contribution of monocarboxylic and dicarboxylic acids to bulk rain acidity was estimated by Kawamura et al. (1996) from experimental data. They reported that, although nitric and sulfuric acid are the principal contributors to  $\text{H}^+$  ion concentration in acid rain, organic acids lower the pH of rainwater from 0.1 to 1.9 pH units.



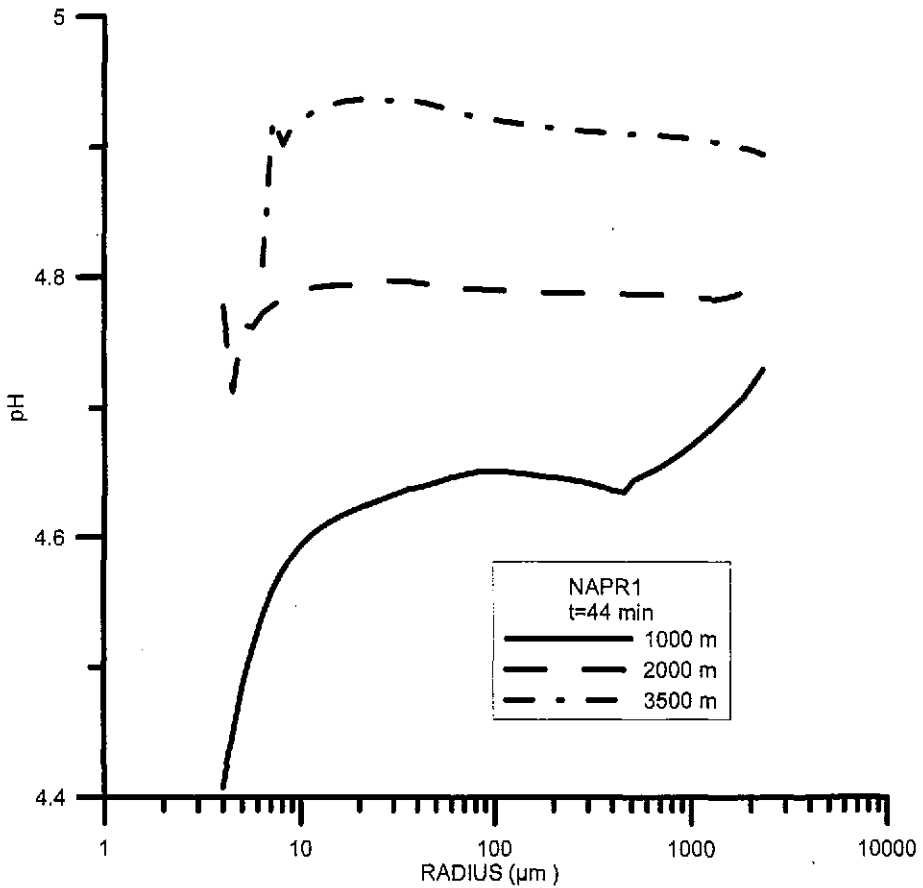


Fig. 3. pH at three different inclusion levels for the case with no aqueous-phase oxidation after 44 min of simulation, for the case with no aqueous phase oxidation and an initial gas-phase concentration of formic acid of 1 pbb (NAPR1).

*b) Cases with aqueous-phase oxidation (APR1 and APR0)*

In the APR1 simulation, chemical reactions decrease the concentration of dissolved  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{OH}$  to produce  $\text{S(VI)}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HMSA}$ , enhance cloud water acidity and perturb the equilibrium aqueous phase concentrations of the mentioned species. Consequently, a gas phase adjustment takes place enhancing the uptake of species that are depleted in the aqueous phase. A more drastical reduction of the gas-phase concentrations compared to the NAPR cases is observed, as for example,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (see Fig. 5). The importance of the aqueous phase reactions in increasing the drops' acidity can be inferred from the results illustrated in Fig. 4, where a reduction of the pH up to 0.4 pH units is observed.

There are some differences in the spectral behaviour of the aqueous phase species. As  $\text{SO}_2$  is taken up by cloudwater as  $\text{S(IV)}$  and becomes converted to  $\text{S(VI)}$  by oxidizing gases in the aqueous phase ( $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{OH}$ ), the production of acid from  $\text{SO}_2$  takes some time, and is most concentrated in the largest, oldest drops, that have lived the longest time. This can be deduced from Fig. 6, where an increase in the  $\text{S(VI)}$  concentration with radius is observed for droplets between 3 and  $20\mu\text{m}$ , and consequently a reduction of the  $\text{S(IV)}$ . The  $\text{H}_2\text{O}_2$  is also depleted by the oxidation reaction with the  $\text{S(IV)}$ , but its concentration remains almost constant due to its high solubility and a continuous uptake from the gas phase.

The effect of the aqueous phase on  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous concentrations can be observed in Fig. 7, as function of droplet radius. There is a reduction in the concentration from  $4\text{-}6\mu\text{mol l}^{-1}$  for the NAPR1, down to  $1\mu\text{mol l}^{-1}$  for the APR1 simulation. We observe an almost constant concentration for the APR1 case, and an increase in the concentration with radius for the NAPR1 case.

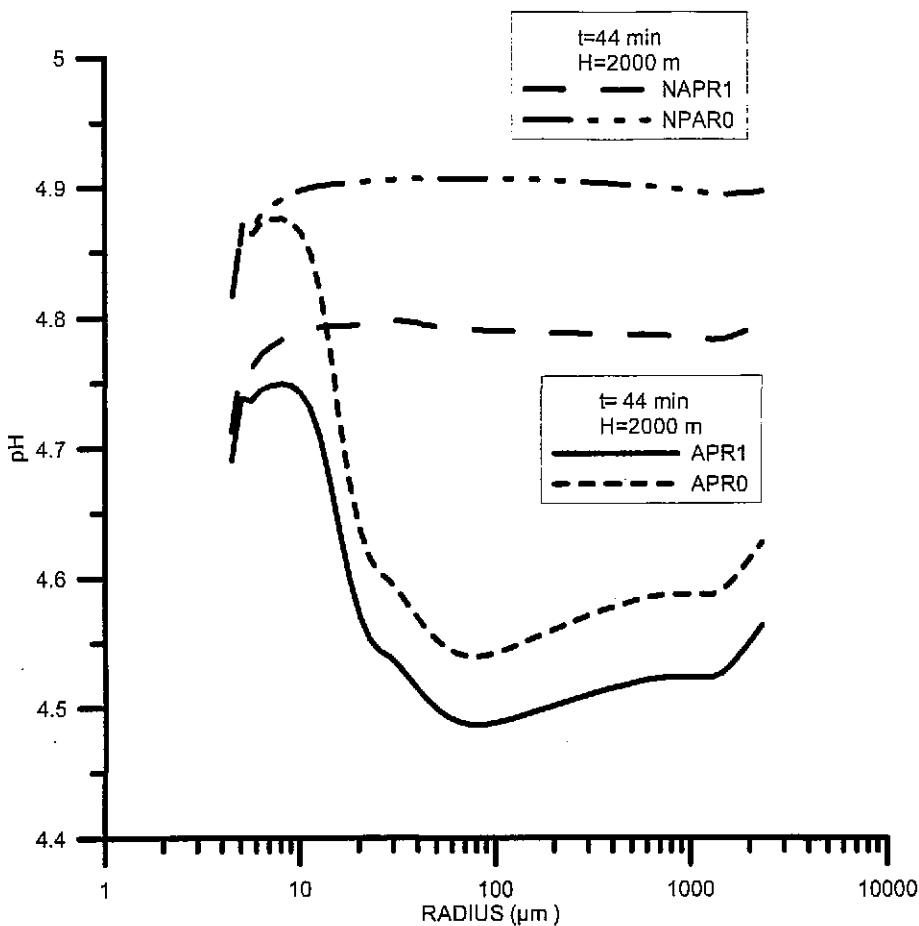


Fig. 4. pH at 2000 m for the cases with aqueous phase oxidation and an initial gas-phase concentration of formic acid of 0 and 1 ppb respectively (APR0, APR1) and no aqueous-phase oxidation (NAPR0, NAPR1), after 44 min of simulation.

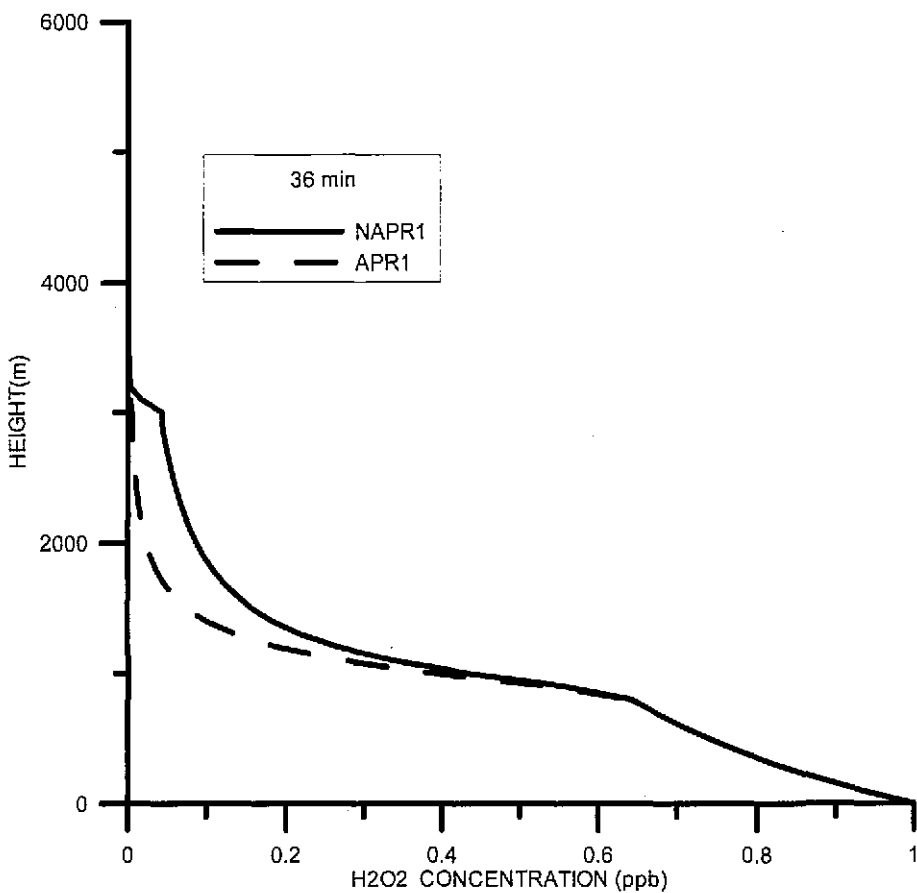


Fig. 5. Gas-phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (ppb) as a function of height for the cases with aqueous and no aqueous-phase oxidation and an initial formic acid gas-phase concentration of 1ppb (APR1, NAPR1), after 36 min of simulation.

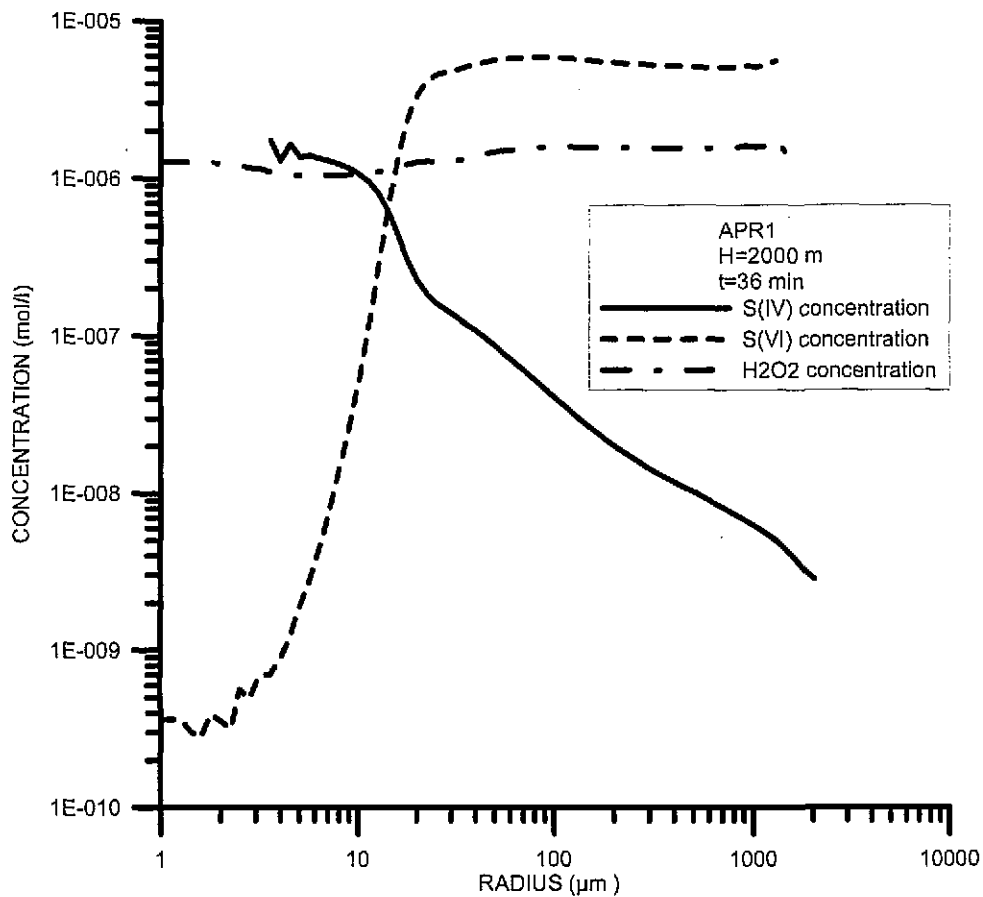


Fig. 6. S(VI), S(IV) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous phase concentrations at 2000 m for the case with aqueous-phase oxidation and an initial formic acid gas-phase concentration of 1ppb (APR1), after 36 min of simulation.

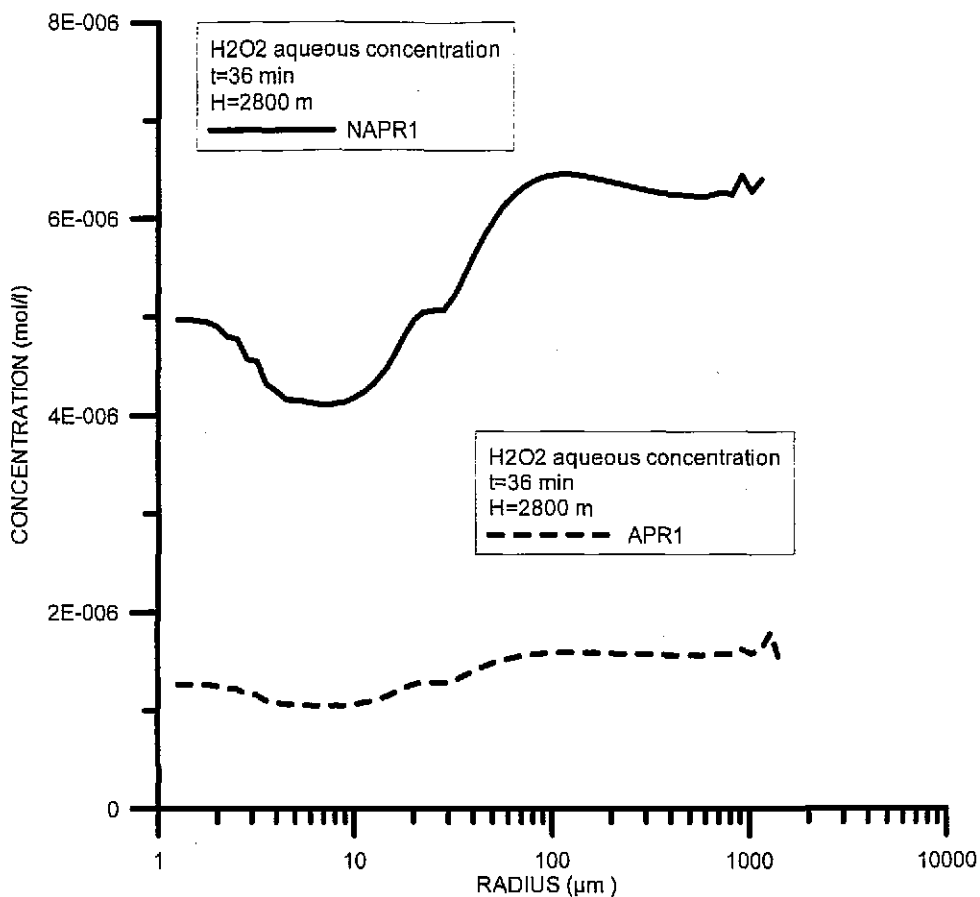


Fig. 7.  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous phase concentration at 2800 m, for the cases with aqueous and no aqueous-phase oxidation and an initial formic acid gas-phase concentration of 1ppb (APR1, NAPR1), after 36 min of simulation.

Because of its high solubility, the  $(\text{HCOOH})_{aq}$  resulting from the uptake of  $(\text{HCOOH})_g$  is confined mainly to the small drops both at cloud base (1000 m) and near cloud top (2800 m) at 2160 s (see Fig. 8). The reduction of the aqueous phase concentration with height in this case is a result of

the exponential decrease in environmental gas concentrations. Then the gas is transferred to the large end of the spectrum (500-1000 $\mu\text{m}$ ) by droplet collision and coalescence. This suggests that the spectral behaviour of the  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  concentrations is controlled mainly by the aqueous-phase equilibrium reactions, rather than by the  $(\text{HCHO})_{\text{aq}}$  oxidation by the hydroxyl radical.

A similar situation was explored by Wurzler et al. (1995) for only inorganic acids, when they pointed out that the scavenging behaviour of nitrate and of sulfate are significant different, because nitric acid in cloud water is formed directly on uptake of  $\text{HNO}_3$  gas, and sulfuric acid is formed after the reaction with oxidizing agents such as  $\text{H}_2\text{O}_2$ . They found also that nitrate resulting from uptake of  $\text{HNO}_3$  is confined mainly to small drops, whereas sulfate is most concentrated in the large end of the spectrum. Although the  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  is also destroyed by the reaction with the  $(\text{OH})_{\text{aq}}$ , in this study we observe a behaviour similar to the one discussed by Wurzler et al. (1995).

The relative importance of the aqueous phase equilibrium and oxidation reactions can be deduced by observing the very small concentrations  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  obtained for APRO when the only source of formic acid in the aqueous phase is the oxidation of hydrated formaldehyde by the hydroxyl radical  $(\text{OH})_{\text{aq}}$  (see Fig. 9). In this case the formic acid aqueous phase concentrations are in the order of  $10^{-3}\mu\text{mol/l}$ , but the behaviour is different from the APR1 (see Fig. 8). At cloud base (1000 m) in APRO formic acid is most concentrated in the largest, oldest drops, that have had the longest time for oxidation. Near cloud top the concentration decreases with radius only marginally due to formic acid reaction with the  $(\text{OH})_{\text{aq}}$  that depletes the acid.

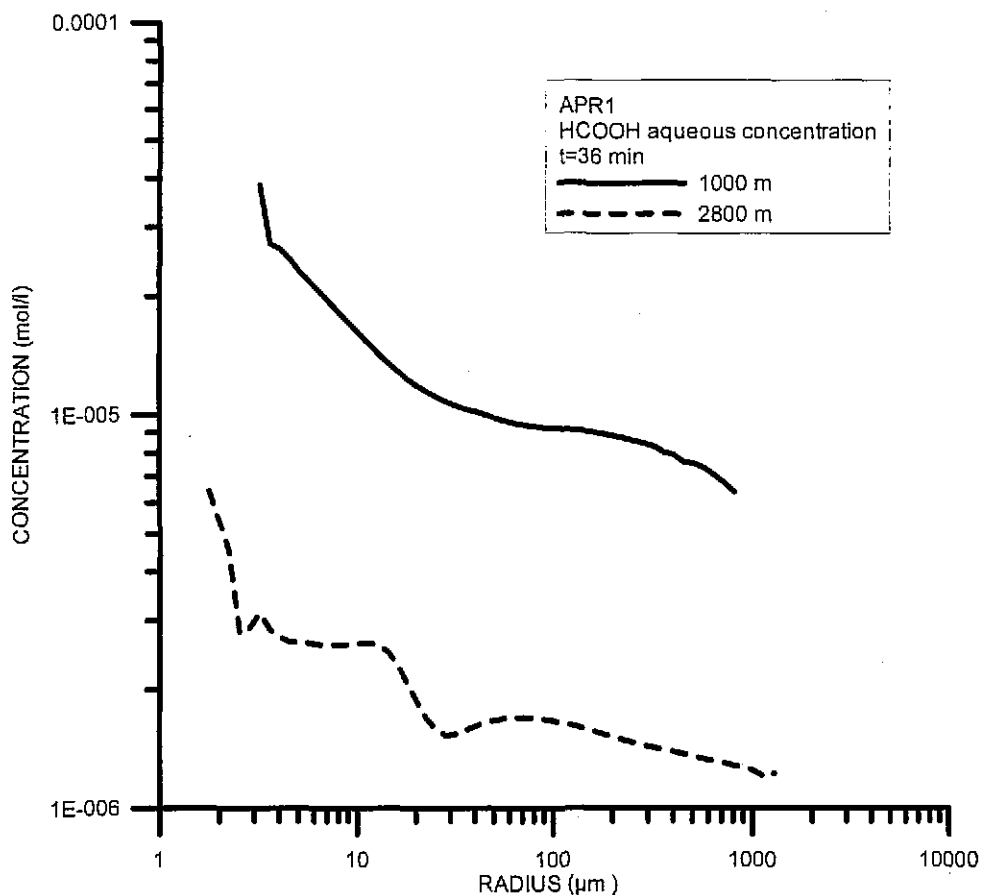


Fig. 8. HCOOH aqueous phase concentration at two different cloud levels (1000 and 2800 m), for the case with aqueous phase oxidation and an initial formic acid gas-phase concentration of 1 ppb (APR1), after 36 min of simulation.



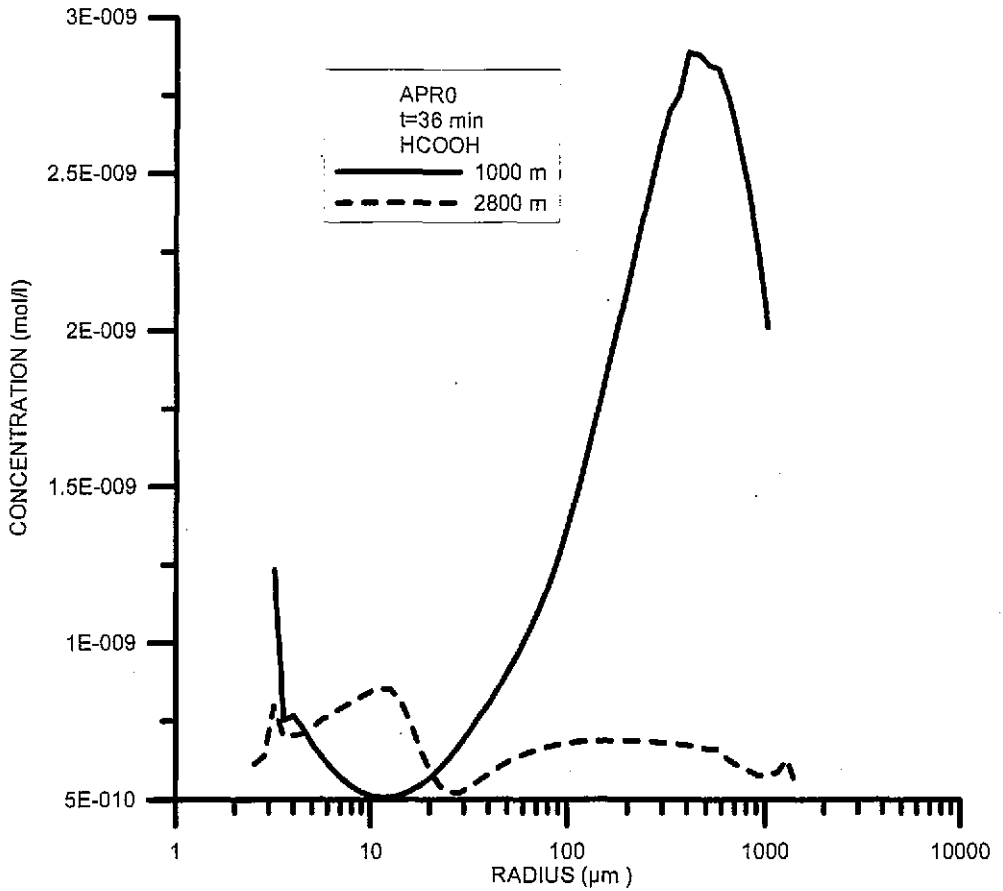


Fig. 9. HCOOH aqueous phase concentration at two different incloud levels (1000 and 2800 m), for the case with aqueous phase oxidation and an initial formic acid gas-phase concentration of 0 ppb (APR0), after 36 min of simulation.

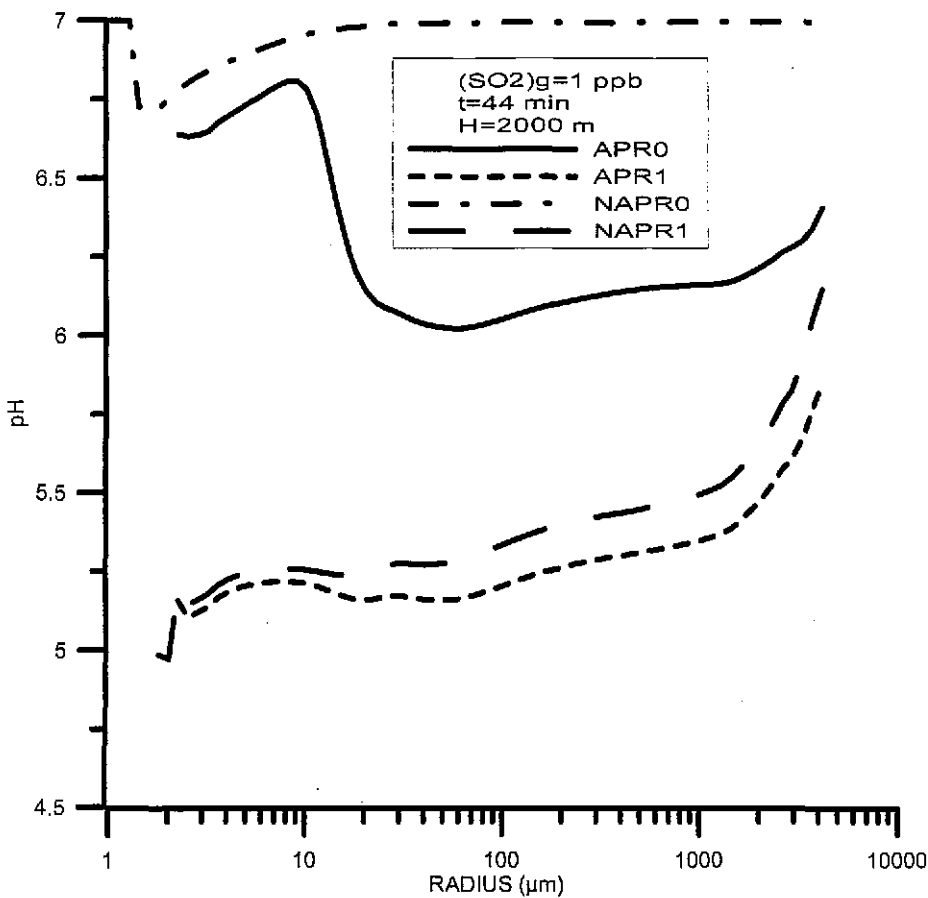


Fig. 10. pH at 2000 m for the cases with aqueous phase oxidation and an initial gas-phase concentration of formic acid of 0 and 1 ppb respectively (APR0, APR1) and no aqueous-phase oxidation (NAPRO, NAPR1), and a low ambient SO<sub>2</sub> concentration (1 ppb), after 44 min of simulation.

Although the production of sulfuric acid is the most important factor in generating droplet's acidity, there is a contribution due to the diffusion and generation of formic acid in the droplets. In this case (see Fig. 4), the more important reduction of the pH is observed at the small end of the spectra (due to diffusion) and uptake of HCOOH that is confined mainly to small drops (from 0.1 to 0.15 pH units). At the large end of the spectrum the reduction is smaller, because the acidity generated by aqueous reactions (the production of formic acid from formaldehyde) tend to reduce the gap seen in Fig. 4 (less than 0.1 pH units).

### 5.2.3 Low ambient SO<sub>2</sub> concentration (1 ppb)

As in the former high ambient SO<sub>2</sub> concentration case, four simulations were performed in order to test the importance of the uptake and formic acid production in drop acidity.

#### *a) Cases with no aqueous-phase oxidation (NAPR1 and NAPRO)*

For the NAPR1 simulation, the diffusion and dissociation of HCOOH is very important in generating the acidity of the droplets. This conclusion arised from the comparison of the NAPRO and NAPR1 curves in Fig. 10. The pH variation is very strong, and a decrease from an almost neutral pH of 6.9 for the NAPRO to a pH in the 5-5.75 range is observed. In the NAPRO case, the pH of almost 7 for droplets larger than 20  $\mu\text{m}$  is a consequence of the small SO<sub>2</sub> gas concentrations at 2000 m (about 10<sup>3</sup> ppb), because of the large gas uptake at lower levels of the cloud. In the NAPR1 case, the presence of HCOOH increases the acidity drastically, specially for smaller drops that have a more efficient uptake. The acidity decreases with radius, as expected.

*b) Cases with aqueous-phase oxidation (APR1 and APR0)*

For the APR0 simulation the results are qualitatively similar to the high ambient concentration case, with an increase in the acidity for the small radii, up to 100  $\mu\text{m}$ , and then, a slight decrease up to the large end of the spectrum (Fig. 10). For the APR1 case, a decrease of the acidity with radius is observed. This is due to the uptake of HCOOH, that is confined mainly to the small drops. In the high ambient SO<sub>2</sub> concentration case (20 ppb), the behaviour at the small end was modulated by the S(IV) and the pH decreased from 4.9 to 4.5 approximately. For the APR0 case the pH behaviour at the small end is again modulated by the S(IV) concentration, and an increase in the acidity is observed for droplets in the range from 10 to 100  $\mu\text{m}$ .

In the low ambient SO<sub>2</sub> concentration case, there is an increase in acidity (from 0.8 to 1.6 pH units). The pH reduction due to production of both formic acid and S(VI) is smaller, and is more pronounced for droplets larger than 50  $\mu\text{m}$ . This reduction is between 0.05 to 0.1 pH units and is larger in the largest, oldest drops, that have had more time for reaction.

Therefore, for cases where the HCOOH and SO<sub>2</sub> have similar gaseous concentrations, the resulting acidity is clearly affected by the uptake and production of the organic acid.

## 5. Conclusions

The microphysical-chemical cloud model reported in Alfonso and Raga (2002) was used to test the influence of WSOC aerosol composition, solubility, and background inorganic+organic gas concentrations in the development of cloud and precipitation, and in the pH spectral evolution. In our previous report, primary emitted particles were assumed to have a large fraction (90%) composed of non-soluble material. In the present study we consider that 40% of the total mass consists of WSOC (represented by oxalic acid).

The conclusions can be summarized as follows:

- The differences in total droplet concentrations between the CIC and IOC were significant, with lower droplet concentrations for the CIC and an earlier development of precipitation.
- In the case with no aqueous phase oxidation, droplets tend to be in equilibrium with the environmental gas concentrations, that are assumed to decrease with height in this study. Larger droplets desorb  $\text{SO}_2$  and  $\text{HCOOH}$  less efficiently than smaller ones. Larger droplets (formed by collisions and coalescence of smaller ones) have higher concentrations than equilibrium  $\text{S(IV)}$  and  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  concentrations at upper cloud levels resulting in an increase of the acidity at the large end of the spectrum. A reduction of the pH in the range from 0.05 to 0.15 pH units was observed due to the diffusion of  $\text{HCOOH}$ . No aqueous-phase oxidation was present.
- The uptake of  $\text{HCOOH}$  is confined mainly to the small drops, because of its high solubility, with formic acid formed directly in the cloud water from the dissolved gas.
- The depletion of  $\text{S(IV)}$  by the oxidation reactions with  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{OH}$  is observed and its concentration decreases with droplet size at upper levels.
- The reaction of  $\text{S(IV)}$  with the oxidizing agents ( $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{OH}$ ) generates  $\text{S(VI)}$  and it is most concentrated in the largest, oldest drops, that have had more time for reaction.
- In the high ambient  $\text{SO}_2$  concentration case, a reduction in pH (in the range from 0.05 to 0.15 pH units) was observed due to diffusion and aqueous phase production of  $\text{HCOOH}$  in the case with aqueous phase oxidation. This reduction is less pronounced at the large end of the spectrum, with oldest droplets that have produced more  $(\text{HCOOH})_{\text{aq}}$  from hydrated formaldehyde.
- In the high ambient  $\text{SO}_2$  concentration case, the small reductions in the pH due to diffusion and generation of formic acid in the aqueous-phase are associated with the relatively high  $\text{SO}_2$  concentrations (20 ppb).

- In the low SO<sub>2</sub> concentration case, a more pronounced increase in the acidity is observed (from 0.8 to 1.6 pH units), as a result of the uptake and production of formic acid.
- When ambient gaseous concentration of SO<sub>2</sub> and HCOOH are comparable, the importance of formic acid in determining the pH is clearly observed.

## 7. Acknowledgements

This study was partially funded through grants from Conacyt (#32528) and (#33319) and DGEP. The authors would like to thank Dr. Sasha Madronich, Dr. Mary Barth from NCAR and Dr. Mireya Moya from UNAM for useful suggestions and discussions.

## 8. References

- Alfonso, L., Raga, G.B., 2002. Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry. Part I. Sulfur cycle. *Atmos. Res.* 62, 33-55.
- Asai, T., Kasahara, A., 1967. A theoretical study of compensating downward motions associated with cumulus clouds. *J. Atm. Sci.*, 24, 487-496.
- Barth, M.C., Skamarock, W.C., Stuart, A.L., 2000. The influence of cloud processes on the distribution of chemical species for the 10 July 1996 STERAO/Deep Convection Storm. *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Clouds and Precipitation*. Nevada, USA. pp. 960-963.
- Berry, E., 1967. Cloud droplet growth by collection. *J. Atmos. Sci.* 24, 688-701.
- Chameides, W.L., 1984. The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. *J. Geophys. Res.* 89, 4739-4755.
- Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and

- sinks: A review. *Atm. Environ.* 30, 4233-4249.
- Corrigan, C.E., Novakov, T., 1999. Cloud condensation nucleus activity of organic compounds: a laboratory study. *Atmos. Environ.* 33, 2661-2668.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Tagliavini, E., 2000. Characterization of water soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach. *J. Geophys. Res.* 105, 1481-1489.
- Facchini, M.C., 2001. Organic compounds in clouds: Present knowledge and future perspectives. *Newsletter of the International Global Atmospheric Chemistry Project.* Issue 23, 10-13.
- Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S., Charlson, R.J., 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature.* 401, 257-259.
- Feingold, G., Chuang, P.Y., 2002. Analysis of the influence of film forming compounds on droplet growth: implications for cloud microphysical processes and climate. *J. Atmos. Sci.* 59, 2006-2018.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R., 1996. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atm. Environment.* 30, 1035-1052.
- Likens, G.E., Edgerton, E.S., Galloway, J.N., 1983. The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus.* 35B, 16-24.
- Mircea, M., Facchini, M.M., Decesari, S., Fuzzi, S., Charlson, R.J., 2002. The influence of organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus.* 54B, 74-81.
- Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature.* 365, 823-826.

- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1997. *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer Academic Publishers. 954 pp.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Mangoni, M., Virkula, A., Raes, F., Maring, H., Prospero, J.M., Swielicki, E., Berg, O., Hillamo, R. and Makela, T., 2000. Chemical closure and assesment of the origin of the submicron aerosol in the maritime boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2. *Tellus*. 52B, 141-168.
- Ridley, B.A., Madronich, S., Chatfield, R.B., Walega, J.G., Shetter, R.E., 1992. Measurements and model simulations of the photostationary state durinf the Mauna Loa observatory photochemistry experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates. *J. Geophys. Res.* 97, 10375-10388.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24,57-109.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Jonh Wiley & Sons. 1326 pp
- Sempere, R., Kawamura, K., 1994 Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 28, 449-459.
- Wurzler, S., Flossman, A.I., Pruppacher, H.R., Schwartz, S.E., 1995. The scavenging of nitrate by clouds and precipitation. *J. Atm. Chem.* 20, 259-280.