



**Implementación de química reactiva en un modelo
de mecánica de fluidos computacional aplicado a la
calidad de aire urbano en el marco del proyecto Life
Minox-Street**

Autor: Beatriz Sánchez Sánchez

Institución: Universidad Complutense de Madrid

Otros autores: José Luis Santiago (CIEMAT); Alberto Martilli (CIEMAT); Magdalena Palacios (CIEMAT)

Resumen

La contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno debida al tráfico continúa siendo uno de los problemas ambientales más importantes actualmente en algunas ciudades. Con el objetivo de mitigar este problema, en el marco del proyecto LIFE MINOX-STREET, cofinanciado por el Instrumento Financiero para el Medio Ambiente de la Unión Europea, se va a estudiar la eficacia de utilizar materiales de construcción comerciales con propiedades fotocatalíticas aplicados en calzadas, aceras y fachadas en distintos entornos urbanos.

La complejidad de la topología urbana provoca una distribución espacial de contaminantes muy heterogénea en calles y plazas, pudiéndose encontrar, por ejemplo, concentraciones que difieren en un factor dos entre puntos de una misma calle o plaza a menos de 100 metros. Por este motivo, es crucial estimar con alta resolución espacio-temporal la distribución de contaminantes para mejorar la gestión de la calidad del aire.

Los modelos de mecánica de fluidos computacional (Computational Fluid Dynamics, CFD) posibilitan una descripción detallada de la calidad del aire urbano con una resolución del orden de metros, si bien requieren un alto tiempo computacional. En este proyecto, se ha implementado un mecanismo químico condensado de fase gaseosa de 25 reacciones y 23 especies (entre las que se incluyen los óxidos de nitrógeno, el ozono y los compuestos orgánicos volátiles) en un modelo CFD. Este modelo se ha puesto a punto para analizar la influencia de distintos escenarios en la evolución de la química atmosférica en una configuración de calles idealizadas. Los resultados de las simulaciones con este modelo, reflejan la importancia del uso de un mecanismo complejo frente a la química simple del estado fotoestacionario, así como el impacto que distintas condiciones meteorológicas y emisiones de tráfico pueden tener en la contaminación atmosférica dentro de la ciudad.

Palabras clave: Modelos CFD; mecanismo químico; contaminación en calles; Proyecto LIFE MINOX-STREET

1. Introducción

El tráfico rodado es una de las causas de exposición de la población a los contaminantes atmosféricos debido a la proximidad de las personas con las fuentes de emisión dentro de las ciudades. En el marco de la Unión Europea a través de iniciativas legislativas se establece la necesidad de reducir los niveles de contaminación que minimicen los efectos perjudiciales para la salud humana y al medio ambiente en su conjunto. En la actualidad, está vigente la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa que establece valores límite para ciertos contaminantes.

Los problemas relacionados con las concentraciones de NO₂ son debidos principalmente al tráfico, y existen núcleos urbanos de la Comunidad de Madrid donde se exceden en muchas ocasiones los valores límite.

Con el objetivo de reducir esta contribución de óxidos de nitrógeno a la contaminación atmosférica en áreas urbanas, se está poniendo en práctica el uso de materiales de construcción que incorporan compuestos fotocatalíticos para la reducción de los niveles de dióxido de nitrógeno. La fotocatalisis se puede definir como una reacción de oxidación que se produce cuando la radiación solar activa un catalizador, usualmente dióxido de titanio o derivado, en presencia de oxígeno (**Faraldos et al., 2012**). Este proceso aplicado sobre materiales de construcción ayuda a la descomposición de los contaminantes y evita la acumulación de éstos en zonas de poca ventilación en áreas urbanas. Se trata de una técnica novedosa y por eso, actualmente existen algunas investigaciones abiertas sobre la eficiencia de estos materiales en un entorno urbano real.

El proyecto LIFE MINOX-STREET (LIFE12 ENV/ES/000280) tiene como objetivo demostrar las capacidades reales que tienen los materiales fotocatalíticos comerciales para reducir las concentraciones de NO₂ en áreas urbanas, así como desarrollar un estudio que permita determinar en distintos ambientes urbanos las capacidades de estos compuestos para conocer su comportamiento antes de su implementación en materiales de construcción. Para el desarrollo del proyecto es crucial conocer la dispersión de los contaminantes dentro de una configuración urbana. Para ello, se utilizará un modelo CFD para modelizar con exactitud la distribución espacial y temporal que describen los contaminantes considerando tanto los patrones de circulación atmosférica, como las reacciones químicas que se producen entre los compuestos.

Los primeros estudios sobre la dispersión y transporte de contaminantes reactivos (NO, NO₂ y O₃) a escala urbana se llevan a cabo en configuraciones sencillas, "street-canyon". Un street-canyon representa una calle estrecha limitada a ambos lados por un edificio uniforme a lo largo de la calle, aunque actualmente este término se emplea para definir cualquier tipo de calle en una ciudad (**Santiago, 2006**). El mecanismo químico más sencillo que considera compuestos reactivos se basa en las ecuaciones químicas del estado fotoestacionario (**Baker et al., 2004; Baik et al., 2007**). Posteriormente, se han realizado investigaciones sobre el transporte de contaminantes en street-canyons utilizando mecanismos químicos más complejos, de esta manera se consigue describir de forma más precisa la química atmosférica (**Kim et al., 2012; Bright et al., 2013**).

En este trabajo se presenta la diferencia de concentración de los compuestos NO, NO₂ y O₃ implementando un mecanismo simple fotoestacionario y un mecanismo químico reducido más complejo. Considerando en ambos escenarios las mismas emisiones de

, se podrá evaluar en una geometría simple la influencia de considerar emisiones así como, el efecto que provoca en los distintas proporciones NOx/COVs.

2. Modelo CFD

Actualmente, los estudios con modelos CFD teniendo en cuenta contaminantes reactivos están aún en desarrollo. Esto es debido a la escasez de datos experimentales adecuados, y al alto coste computacional que limita entre otros aspectos la complejidad del mecanismo o la extensión del dominio a simular.

2.1. Dinámica de la atmósfera

El modelo CFD usado se basa en el promediado de Reynolds de las ecuaciones de Navier-Stokes (Reynolds Averaged Navier Stokes, RANS) con el modelo de turbulencia k-e, que permitirá conocer tanto los patrones de flujo y la turbulencia como la dispersión de contaminantes en un escenario urbano. Este tipo de modelos permiten simular con una muy alta resolución (~ 1 m) el viento y la dispersión dentro de las calles aunque con el inconveniente del alto coste computacional requerido. Por este motivo, en general, se simulan dominios menores de 1 km^2 e intervalos temporales de varias horas. Por ejemplo, una simulación de 1h de un escenario de estas características (varios millones de celdas computacionales) puede necesitar un día a pesar de usar decenas de procesadores.

En esta primera fase, para la comparación de mecanismos químicos, el dominio periódico sobre el que se va a trabajar será una geometría sencilla de street-canyon. Como se muestra en la **Fig. 1(a)** se trata de una calle idealizada con dos edificios uniformes de altura H en los laterales separados una distancia W . La altura de los edificios H , la anchura de la calle W y la mitad de la anchura de los edificios B toman los valores 18, 18 y 3 m respectivamente.

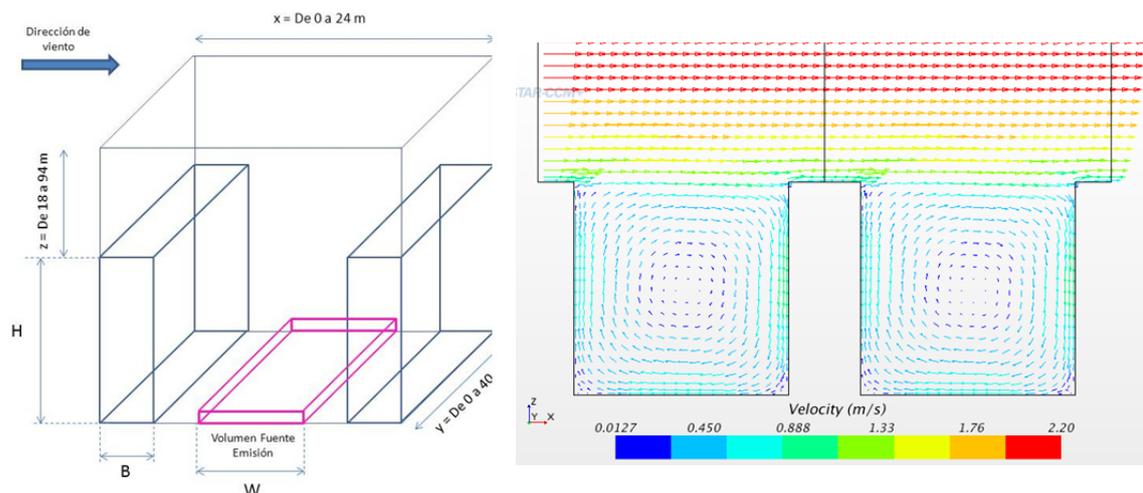


Figura 1. Figura 1. (a) Geometría del dominio en el modelo CFD con dimensiones del volumen modelado ($24\text{m} \times 40\text{m} \times 94\text{m}$) con una malla de . (b) Distribución del flujo de viento dentro y sobre la calle con un perfil logarítmico.

Para definir la dinámica atmosférica se imponen condiciones periódicas en la dirección x estableciendo como condición inicial en la entrada una dirección del viento perpendicular a la calle (**Ecuación (1)**). Para mantener el flujo se establece un gradiente de presión entre los contornos periódicos.

$$U_{in}(z) = \frac{u_*}{\kappa} \ln\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (1)$$

Donde κ es la constante de von Karman (0.4), z_0 la rugosidad atmosférica (0.01), u_* es la velocidad de fricción (0.233).

Con esta periodicidad se modelizan infinitas calles consecutivas con el mismo patrón de flujo de viento (**Fig. 1(b)**). El campo de vientos en este tipo de geometría con poca ventilación genera un vórtice central en la calle y pequeños vórtices en los laterales inferiores de la calle.

2.2. Reacciones Químicas en CFD

Para evaluar el efecto de los materiales fotocatalíticos el estudio se centra en el análisis de los compuestos químicos mayoritarios emitidos por los vehículos, NO_x y CO . Para realizar un análisis de la distribución espacial y temporal de los óxidos de nitrógeno ($NO_x = NO + NO_2$)

es necesario tener en cuenta además de la dispersión debida al flujo de viento, las reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera.

La manera de introducir en el modelo CFD el efecto en los contaminantes debido a las reacciones químicas es añadiendo en las ecuaciones de transporte para cada especie el término que describe la producción y eliminación de los compuestos a través de las reacciones. Como ejemplo, en la **Ecuación (2)** se muestra la ecuación de transporte para el NO .

$$\frac{\partial[NO]}{\partial t} + U_j \frac{\partial[NO]}{\partial x_j} = D \frac{\partial^2[NO]}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_c \frac{\partial[NO]}{\partial x_j} \right) + \underbrace{J_{NO_2}[NO_2] - k_1[O_3][NO]}_{\text{Término Reacciones Químicas}} + \underbrace{S_{NO}}_{\text{Fuente de Emisión}} \quad (2)$$

Donde J_{NO_2} y k_1 representan las constantes de fotólisis y las constantes de reacción, respectivamente.

Para estudiar la dispersión de los NO_x , se considera un intervalo horario del día en el que existe mayor tráfico, desde las 8 am hasta las 11 am y una atmósfera despejada de nubes. Debido a la influencia de la radiación solar en las reacciones químicas, es necesario tener en cuenta la temperatura, que se considera constante $T = 298 K$, y la variación del ángulo cenital respecto a la superficie del día 1 de julio. Para el cálculo del

ángulo cenital se utilizan los valores de longitud y latitud geográfica de la estación de medidas meteorológicas del municipio de Alcobendas

$$\lambda = 03^{\circ} 38' 41'' W$$

$$\phi = 40^{\circ} 32' 26''$$

Por lo tanto, se implementan en el modelo CFD los términos correspondientes a las reacciones químicas, así como la dependencia de las constantes con la radiación solar y la temperatura. El acoplamiento de las ecuaciones de transporte para cada uno de los compuestos provoca un incremento del tiempo de cálculo en las simulaciones.

3. Mecanismos químicos

Se van a evaluar las diferencias en la concentración de los NO_x implementando un mecanismo simple fotoestacionario, basado en 3 especies y 3 reacciones, y un mecanismo químico más complejo, que consta de 23 especies y 25 reacciones. La principal diferencia entre estos dos sistemas químicos es la existencia de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en el mecanismo complejo que influyen en la concentración de los NO_x en zonas urbanas. Por este motivo, se van a estudiar dos situaciones con emisiones distintas de COVs.

Para llevar a cabo la comparación de los mecanismos químicos se establecen las mismas condiciones iniciales y de contorno en el dominio de simulación en el modelo CFD.

Condiciones de Contorno

Este tipo de condiciones caracterizan el entorno del dominio de simulación. En la implementación de contaminantes se mantienen las condiciones de contorno periódicas en la dirección del viento. De esta forma, se simula que los contaminantes se transportan de una calle a otra.

Condiciones Iniciales

Se implementan en el modelo los valores iniciales para los compuestos químicos que se recogen en la **Tabla 1** distribuidos uniformemente dentro de la calle.

Condiciones Iniciales	
NO	5.71
NO ₂	19.67
O ₃	15.79
CO	349.33
SO ₂	1.72
COVs	5.13

Tabla 1. Condiciones iniciales para las especies químicas

Emisiones de tráfico

Las emisiones de tráfico son representadas en el modelo CFD por el volumen de la fuente de emisión mostrada en la **Fig.1(a)**, con dimensiones . Se asume que la emisión de es de 0.5 g km⁻¹ por vehículo, lo que corresponde a una emisión de Sno = 33.3 ppb s⁻¹ y Sno2 = 3.33 ppb s⁻¹. Esta cantidad de emisiones de NO y NO2 por unidad de longitud de la calle equivale a 112 ug m⁻¹s⁻¹ y 17 ug m⁻¹ s⁻¹ respectivamente, representando una intensidad de circulación de 930 vehículos por hora, que es aproximadamente un tráfico medio (**Baker et al., 2004**).

Para el mecanismo químico complejo, se tienen en cuenta tanto emisiones de NOx como de COVs. Debido a la evolución de las características de los vehículos, la relación de emisión NOx/COVs ha ido cambiando con el tiempo. Por este motivo, en este estudio se pretende caracterizar la influencia en la concentración de los NOx al considerar distintas cantidades de emisión de COVs.

Según los Inventarios de emisiones en el municipio Madrid en 1992 (Ayto de Madrid, 2012), la relación de emisión NOx/COVs por transporte de carretera era 1.4, ambos contaminantes se han ido disminuyendo progresivamente con el tiempo, sin embargo las emisiones de COVs han decrecido más rápidamente que las de NOx, de forma que en 2010 la relación de emisión NOx/COVs en este sector es 7.6. Para las mismas emisiones de tráfico medio implementadas en el mecanismo químico fotoestacionario, se establecen dos relaciones extremas diferentes de NOx/COVs que se recogen en la **Tabla 2**.

	Emisiones de tráfico [ppb s ⁻¹]	Emisiones de tráfico [ppb s ⁻¹]
NO	33.3	33.3
NO2	3.33	3.33
CO	53.7	53.7
COVs	2.9	18.3
NOx/COVs	12.6	2

Tabla 2. Escenarios de emisiones de tráfico medio con distinta relación de distinta relación NOx y COVs

3.1. Química del Estado Fotoestacionario

Considerando únicamente tres compuestos reactivos NO, NO2 y O3 se implementa el mecanismo químico del estado fotoestacionario que se describe mediante las siguientes reacciones:





Centrando el estudio en el análisis de la distribución espacial y temporal de los compuestos reactivos, se añade a las ecuaciones de transporte para cada contaminante los términos correspondientes a la producción y destrucción del contaminante descrita en las reacciones químicas.

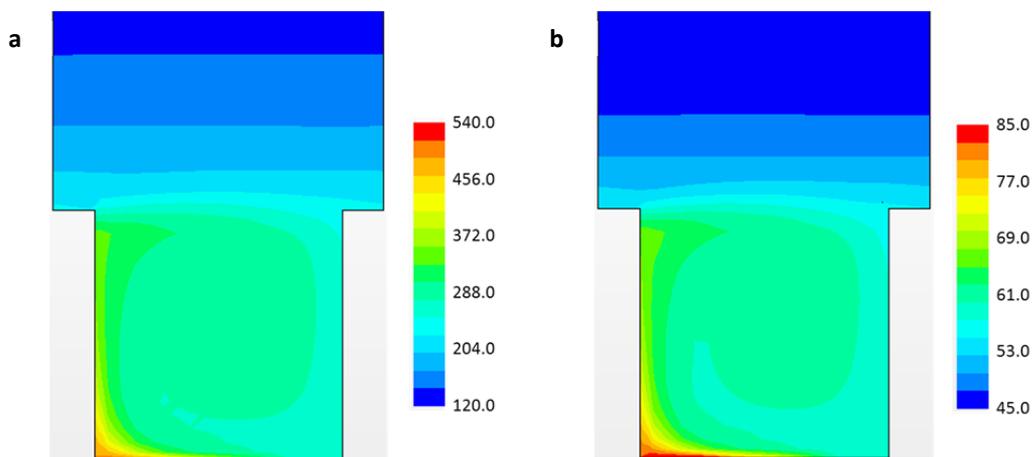
$$\begin{aligned} \frac{\partial[\text{NO}]}{\partial t} + U_j \frac{\partial[\text{NO}]}{\partial x_j} \\ = D \frac{\partial^2[\text{NO}]}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_c \frac{\partial[\text{NO}]}{\partial x_j} \right) + J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] - k_1[\text{O}_3][\text{NO}] + S_{\text{NO}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\text{NO}_2]}{\partial t} + U_j \frac{\partial[\text{NO}_2]}{\partial x_j} \\ = D \frac{\partial^2[\text{NO}_2]}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_c \frac{\partial[\text{NO}_2]}{\partial x_j} \right) - J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_1[\text{O}_3][\text{NO}] + S_{\text{NO}_2} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} + U_j \frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial x_j} \\ = D \frac{\partial^2[\text{O}_3]}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_c \frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial x_j} \right) + k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \\ - k_1[\text{O}_3][\text{NO}] \end{aligned} \quad (6)$$

Distribución espacial

En la **Fig. 2** se muestra la sección vertical dentro de la calle en el tiempo final para el , y .



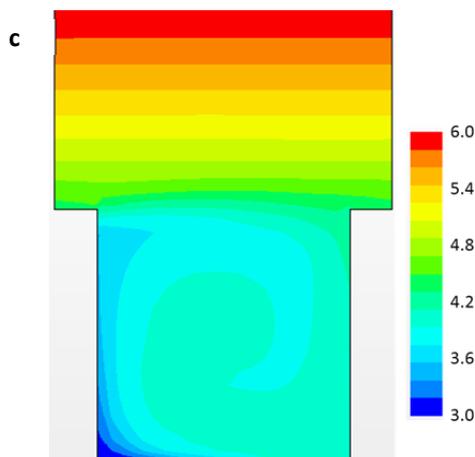


Figura 2. Distribución espacial de la concentración en pbb de (a) NO, (b) NO₂ y (c) O₃ en $t=3h$ implementando el mecanismo químico fotoestacionario.

El patrón de dispersión de los contaminantes es debido al transporte que genera el vórtice dentro de la calle de las emisiones producidas en la calzada. Esto da lugar a la acumulación de concentración de NO y NO₂ en la pared del edificio de la izquierda (**Fig. 2(a, b)**), siendo el NO en superficie el doble respecto a la del otro lado de la calle.

Sin embargo, debido a la reactividad química del ozono (contaminante secundario), en su distribución de concentración ocurre lo contrario, presenta menores concentraciones donde se encuentran los valores máximos de los óxidos de nitrógeno (**Fig. 2(c)**).

Mecanismo químico complejo

La química atmosférica es bastante más compleja que la que describen las reacciones del estado fotoestacionario, por ello, se introduce un sistema químico más completo que defina de forma precisa la química de una atmósfera urbana. Este mecanismo químico derivado del sistema RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism) ha sido generado con el programa CHEMATA (Chemical Mechanism Adaptation to Tropospheric Applications) (**Kirchner, 2005; Junier et al., 2005**) e implementado en el modelo CFD.

Este nuevo mecanismo químico está compuesto por 23 especies y 25 reacciones químicas, considerando así algunos Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).

Relación de emisión NO_x/COVs= 12.64

En la **Fig. 3** se muestran las distribuciones espaciales del NO, NO₂ y O₃ en el caso de emisiones bajas de COVs.

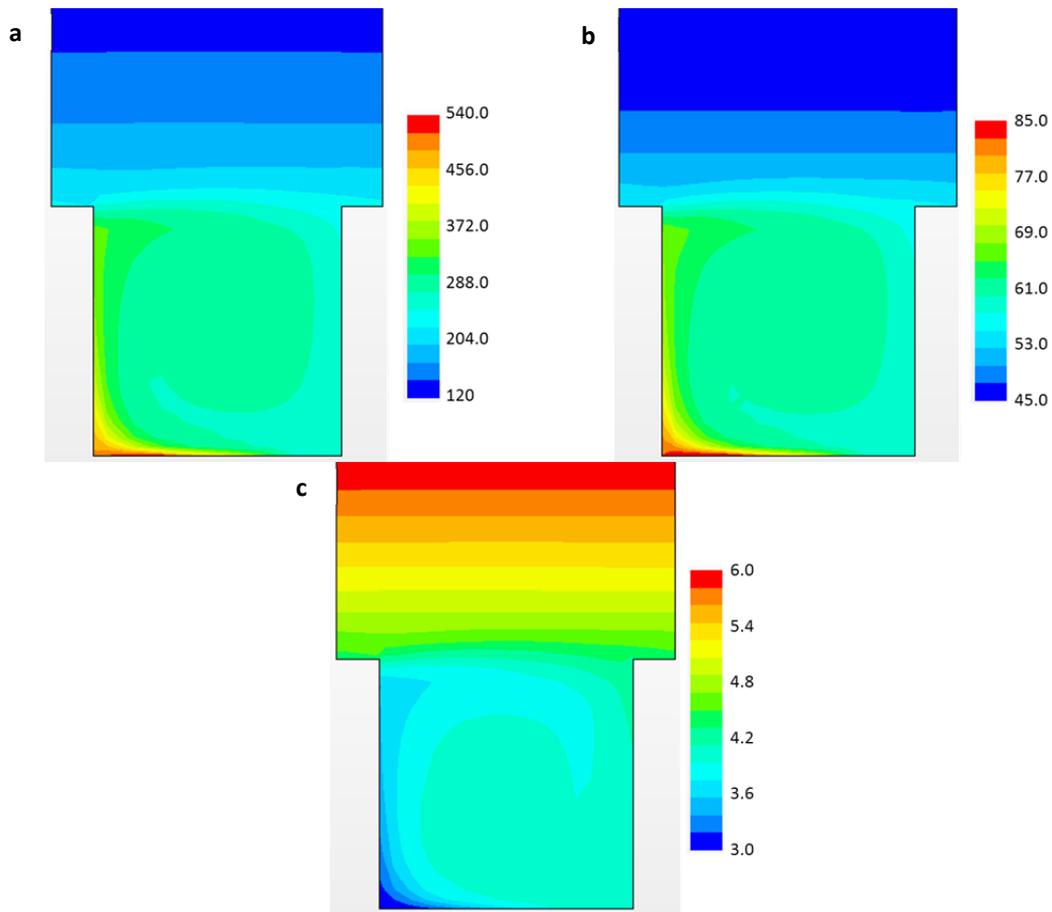


Figura 3. Distribución espacial de la concentración en ppb de (a)NO, (b) NO₂ y (c) =O₃ en t=3h utilizando el mecanismo químico complejo con el escenario de emisión **NO_x/COVs= 12.64**.

Comparando estos resultados con las imágenes de la **Fig.2** se puede observar que prácticamente no existen diferencias en la dispersión de los contaminantes, de la misma forma que se mantienen las relaciones de concentración obtenidas con el mecanismo fotoestacionario.

Relación de emisión $NO_x/COVs= 2$

Siguiendo el mismo procedimiento, de acuerdo con la relación de emisión se incrementan los valores de emisión de COVs.

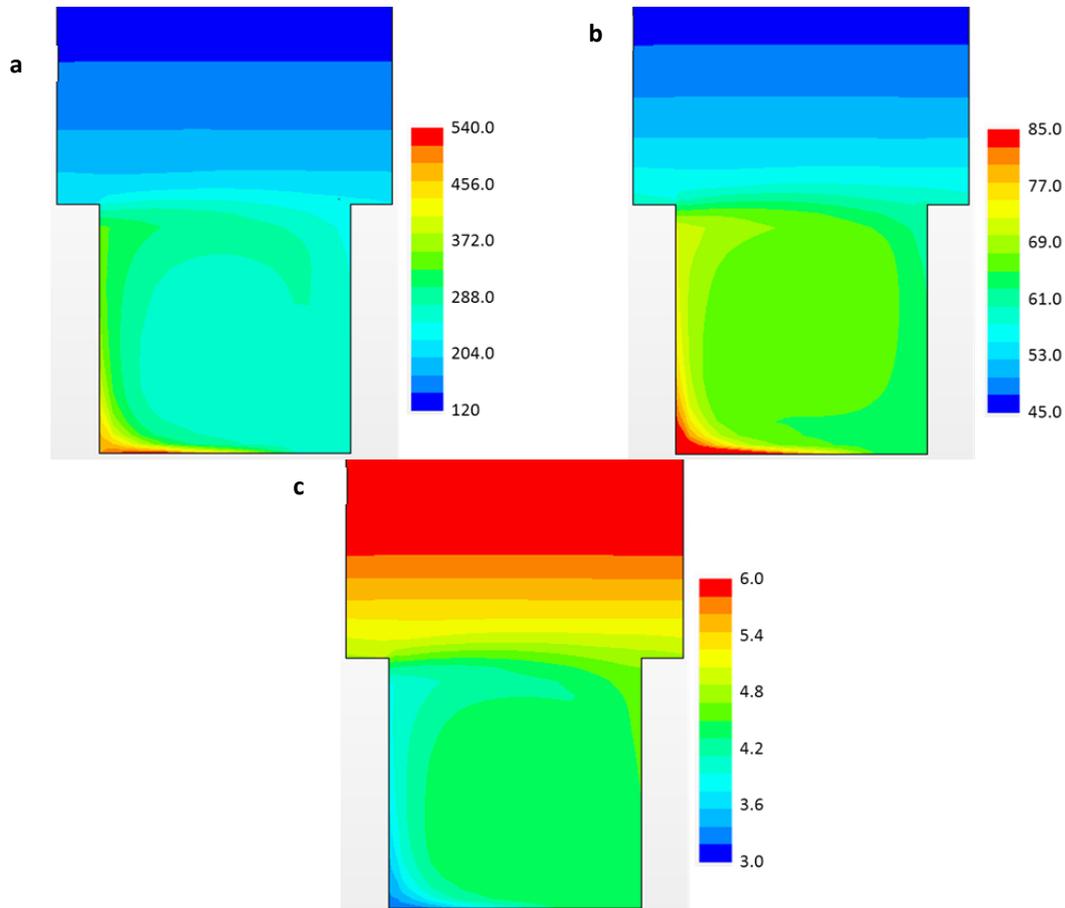


Figura 4. Distribución espacial de la concentración en ppb de (a) NO, (b) NO₂ y (c) O₃ en t=3h utilizando el mecanismo químico complejo con el escenario de emisión $NO_x/COVs= 2$.

La implementación del mecanismo químico complejo con esta proporción de emisión da como resultado valores de concentración de NO₂ y O₃ más altos dentro de la calle, mientras que se reduce ligeramente la cantidad de NO. Esto se debe al aumento de compuestos que reaccionan con el NO disminuyendo así su concentración. Por lo tanto, para altas emisiones de COVs, el mecanismo fotoestacionario no es capaz de reproducir las concentraciones de los tres compuestos obtenidas con un mecanismo más complejo.

Evaluación de los mecanismos químicos

Para estudiar de manera cuantitativa el efecto de considerar la presencia de COVs en la concentración de NO_x y ozono en la atmósfera mostrado en la sección anterior, se evalúa el promedio de la concentración de cada contaminante en todo el volumen de la calle.

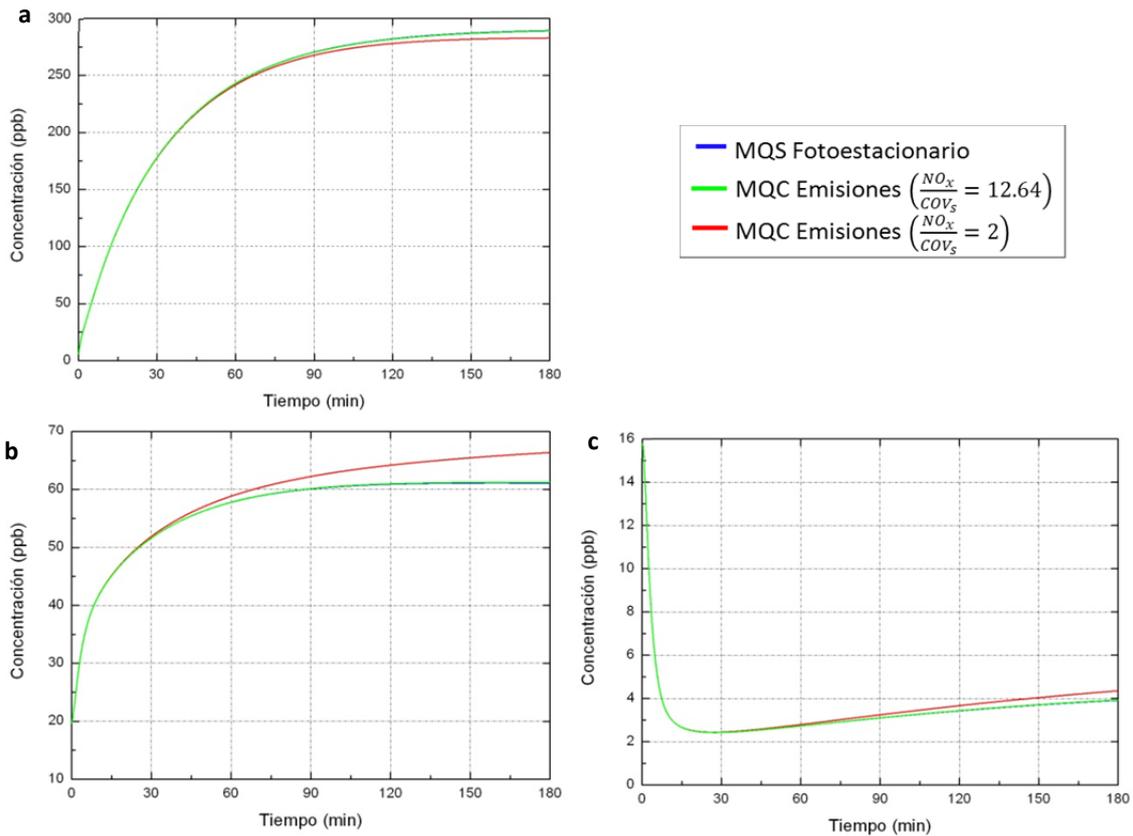


Figura 5. Evolución temporal del promedio de concentración dentro de la calle de (a) NO, (b) NO₂ y (c) O₃ considerando el mecanismo fotoestacionario (azul) y el mecanismo químico reducido con los dos escenarios de emisión, $NO_x/COV_s = 12.64$ (verde) y $NO_x/COV_s = 2$ (rojo).

Durante la primera media hora, el valor de la concentración promediada es la misma en las tres simulaciones. Sin embargo, según va transcurriendo el tiempo la diferencia entre el mecanismo químico complejo con $NO_x/COV_s = 2$ respecto al fotoestacionario se va haciendo más evidente.

4. Conclusiones

De los resultados de este estudio se obtienen las características generales del acoplamiento entre la dinámica y la química atmosférica. Que permiten definir las condiciones en las emisiones donde la implementación de un mecanismo químico complejo es necesaria.

Los resultados de estas simulaciones indican que cuando las emisiones de son altas **NOx/COVs= 2**, el impacto de las reacciones entre COVs y NOx es significativo, y por tanto, el mecanismo fotoestacionario no es suficiente para reproducir de manera correcta las concentraciones de . Sin embargo, cuando se consideran bajas emisiones de **NOx/COVs= 12.64**, el mecanismo químico fotoestacionario puede ajustarse correctamente a la realidad.

5. Acciones futuras

- Analizar en diferentes escenarios el rango de **NOx/COVs** para el que es necesario considerar la emisión de COVs e implementar el mecanismo químico complejo frente al sistema fotoestacionario
- Modelización de la dispersión de contaminantes considerando las características de depósito de NOx de los materiales fotocatalíticos considerando los datos experimentales obtenido en el proyecto
- Ampliar el dominio de simulación a una geometría en 3D más compleja como el Municipio de Alcobendas

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda del Dr. F. Kirchner en el diseño del esquema químico complejo generado mediante el programa CHEMATA (Chemical Mechanism Adaptation to Tropospheric Applications) (Kirchner, 2005).

Este trabajo está cofinanciado por INECO y por el instrumento Financiero para el Medio Ambiente de la Unión Europea, dentro del marco del proyecto europeo LIFE MINOX-STREET (LIFE12 ENV/ES/000280).

Referencias

- Baik, J.-J., Y.-S. Kang, and J.-J. Kim, 2007: Modeling reactive pollutant dispersion in an urban street canyon. *Atmospheric Environment*, **41 (5)**, 934–949.
- Baker, J., H. L. Walker, and X. Cai, 2004: A study of the dispersion and transport of reactive pollutants in and above street canyons—a large eddy simulation. *Atmospheric Environment*, **38 (39)**, 6883–6892.
- Bright, V. B., W. J. Bloss, and X. Cai, 2013: Urban street canyons: Coupling dynamics, chemistry and within-canyon chemical processing of emissions. *Atmospheric Environment*, **68**, 127–142.
- Ayuntamiento de Madrid, 2013. Inventario de emisiones de contaminantes a la atmósfera en el municipio de Madrid 2010.
- Faraldos, M., A. Bahamonde, A. Iglesias, J. Carbajo, G. Rovito, and D. Almazán, 2012: Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas. *11º Congreso Nacional de Medio Ambiente (CONAMA 2012)*, Madrid, España.
- Junier, M., F. Kirchner, A. Clappier, and H. van den Bergh, 2005: The chemical mechanism generation programme chemata|part 2: Comparison of four chemical mechanisms for mesoscale calculation of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment*, **39 (6)**, 1161-1171.
- Kim, M. J., R. J. Park, and J.-J. Kim, 2012: Urban air quality modeling with full chemistry: Implications for o₃ and pm air quality in a street canyon. *Atmospheric Environment*, **47**, 330–340.
- Kirchner, F., 2005: The chemical mechanism generation programme CHEMATA-Part 1: The programme and first applications. *Atmospheric Environment*, **39 (6)**, 1143-1159.
- Santiago, J. L., 2006: Numerical and experimental study of atmospheric flows and pollutant dispersion in urban environment. Ph.D. thesis, Universidad Politécnica de Madrid.