

# MODELAMENTO DE REAÇÕES QUÍMICAS NA ATMOSFERA

Luciana V. Rizzo - UNIFESP

# Complexidade do problema

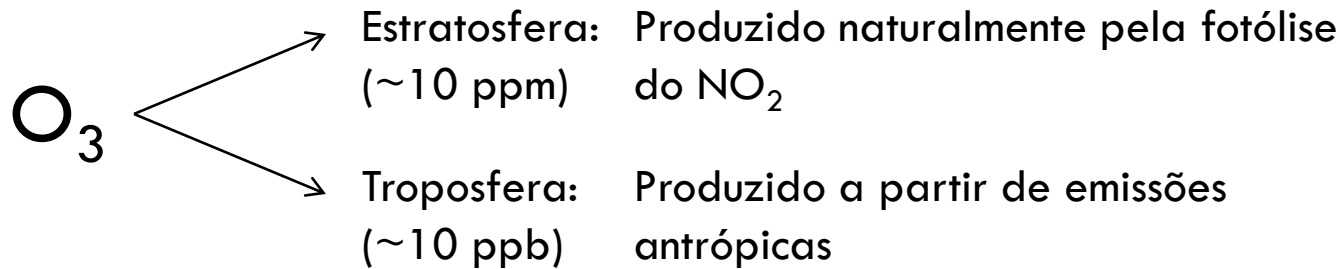
- Atmosfera: inúmeros compostos, milhares de reações químicas
- Reações químicas acopladas
- Concentrações e taxas de reação variam em muitas ordens de grandeza (de ppt a ppm; de  $\mu s$  a dias)
  - “*Stiff systems*” (sistemas rígidos)
- Concentração dos reagentes dependem do local, hora do dia, estação do ano
- Taxas de reação variam com temperatura, pressão e radiação solar
- Reações heterogêneas
- Dinâmica da atmosfera: transporte, mistura

# Viabilização

- Recursos computacionais limitados
- Considerar as reações e espécies químicas mais relevantes para o problema a ser resolvido
- Como avaliar a importância de uma reação química:
  - Taxa de reação
  - Concentração dos reagentes

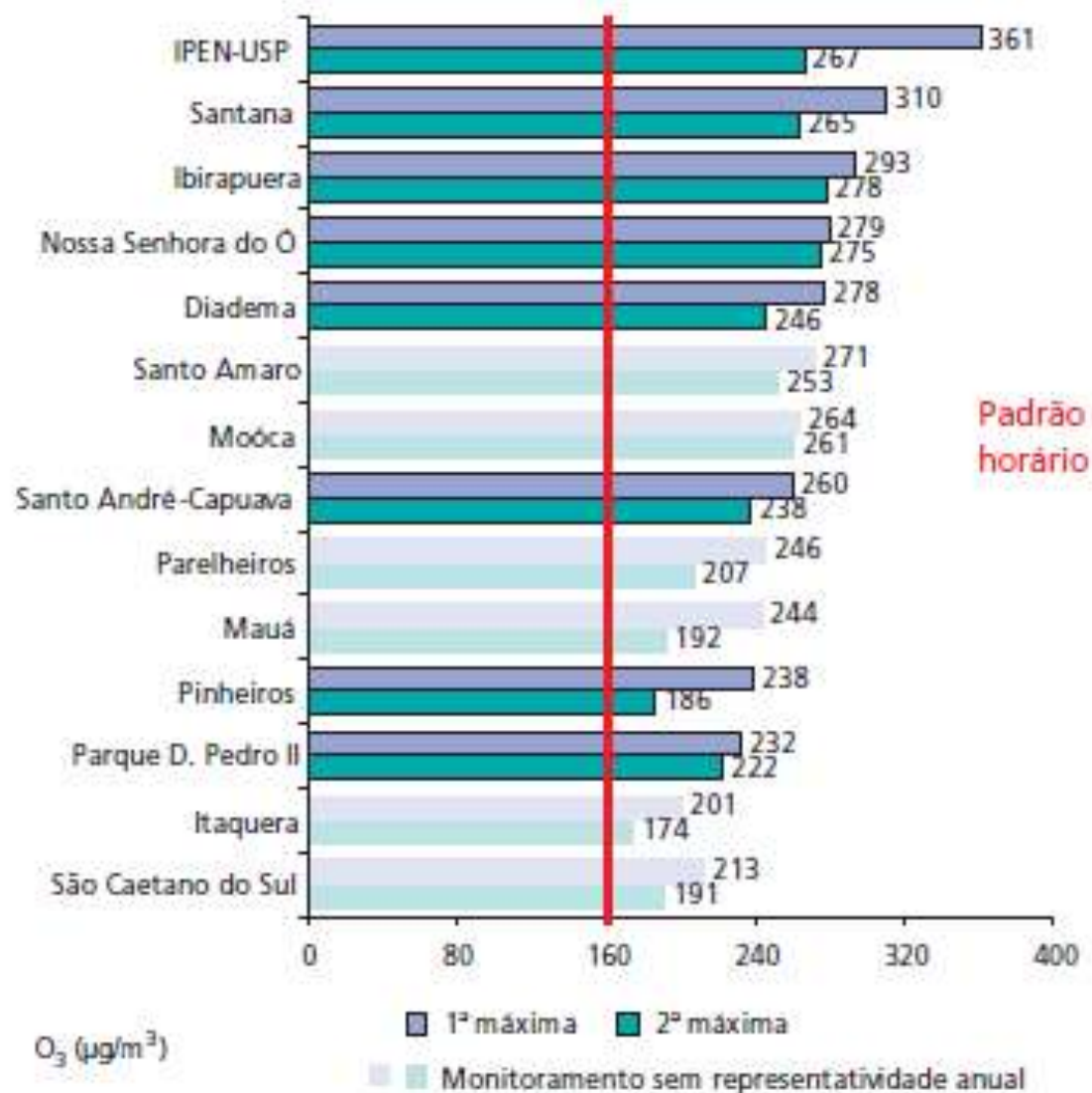
Exemplo: produção de  $O_3$  na  
troposfera

# Exemplo: produção de $O_3$ na troposfera



- $O_3$  troposférico: poluente secundário de difícil controle
- Impacto sobre a saúde humana
- Tóxico para animais e plantas

# Padrão horário $O_3$ – RMSP



Período de monitoramento:

Santo Amaro de 01/01 a 30/09 e 20/12 a 31/12/07

Moóca de 03/03 a 31/12/07

Parelheiros 21/06 a 30/06 e 17/07 a 31/12/07

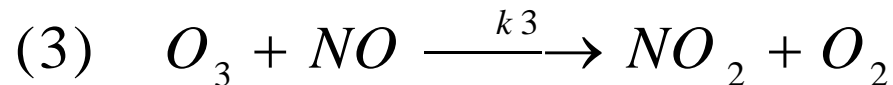
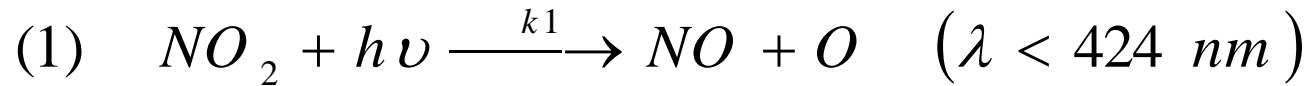
São Caetano do Sul de 09/01 a 27/07 e 13/12 a 31/12/07

Itaquera de 01/01 a 10/02 e de 30/03 a 27/12/07

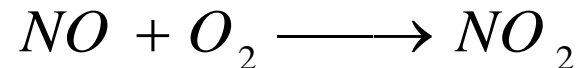
Mauá de 01/01 a 27/08/07

(CETESB, 2007)

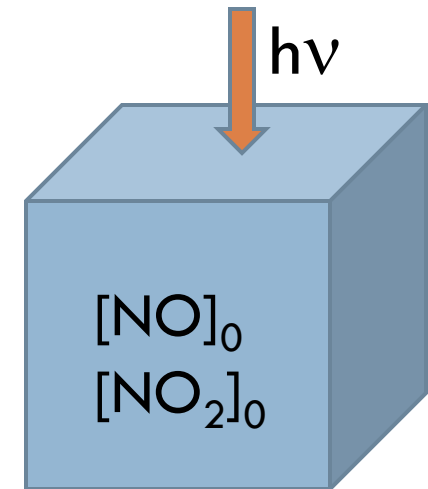
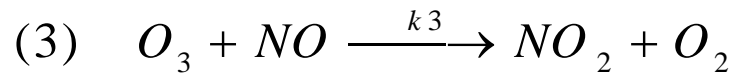
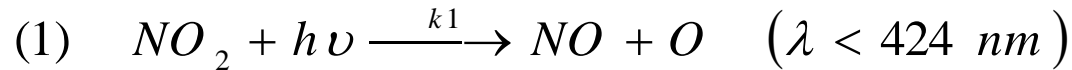
# Ciclo fotoquímico básico de $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ e $\text{O}_3$



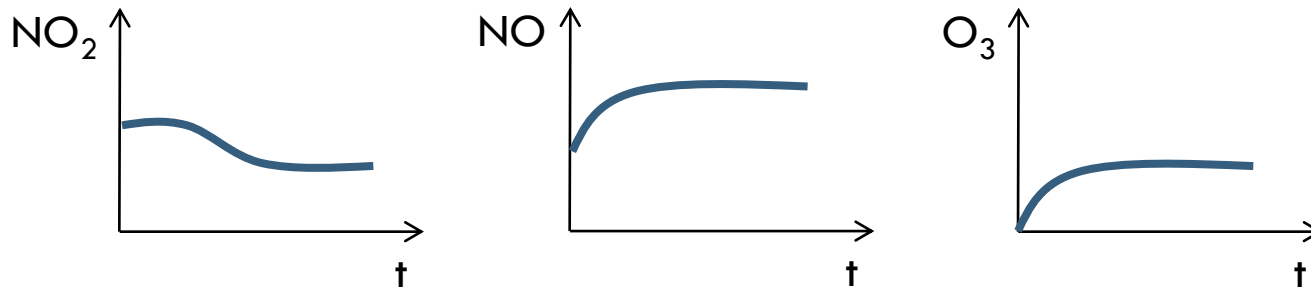
- Atmosfera urbana: rica em  $\text{NO}$  (poluente primário)



# Reator com volume e temperatura constantes



## Representação gráfica:



- Após algum tempo, tudo que for produzido será consumido  $\rightarrow$  estabilização das concentrações  $\rightarrow$  estado estacionário



# Aproximação de estado estacionário

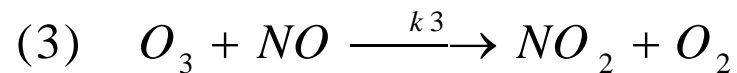
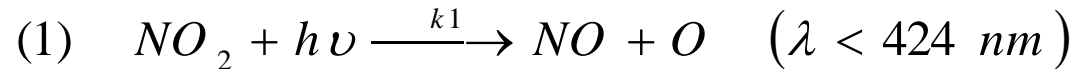
- Produção = Consumo
- $\frac{d[ ]}{dt} = \text{Produção} - \text{Consumo} = 0$
- Equações de estado estacionário para O e O<sub>3</sub>:

$$\begin{cases} \frac{d[O]}{dt} = k_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M] = 0 \\ \frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO] = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} k_1[NO_2] = k_2[O][O_2][M] \\ k_2[O][O_2][M] = k_3[O_3][NO] \end{cases}$$

$$\Rightarrow \boxed{[O_3] = \frac{k_1}{k_3} \frac{[NO_2]}{[NO]}} \quad (I)$$

- Se somente essas três reações ocorressem na troposfera, não haveria produção líquida de  $O_3$



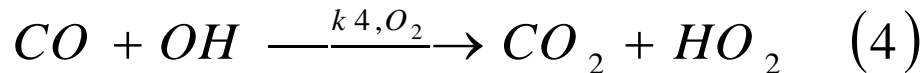
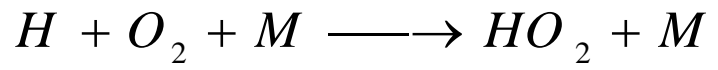
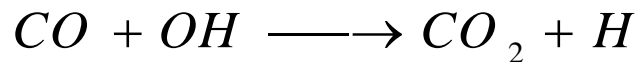
- Segundo este modelo, para que  $[O_3]$  seja comparável à concentração observada na troposfera, deveríamos ter  $[NO_2] > [NO]$

$$\boxed{[O_3] = \frac{k_1}{k_3} \frac{[NO_2]}{[NO]}}$$

- Entretanto, geralmente observamos o contrário:  $[NO] > [NO_2]$
- Estão faltando reações importantes para descrever a produção de  $O_3$  na troposfera

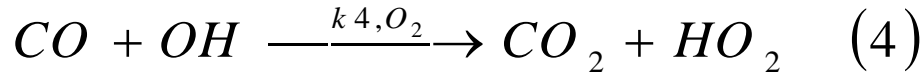
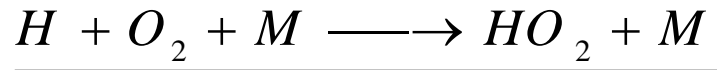
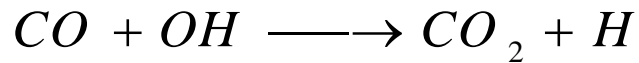
# Química atmosférica do CO

- Inúmeros hidrocarbonetos atuam na produção fotoquímica de  $O_3$  na troposfera
- Mecanismo químico do CO: análogo ao mecanismo dos demais hidrocarbonetos

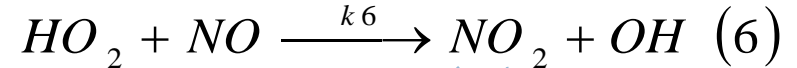
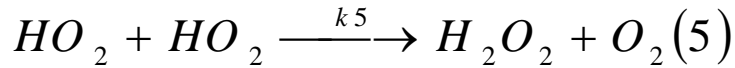


Radical Hidroperoxila:

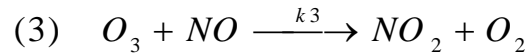
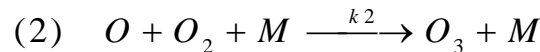
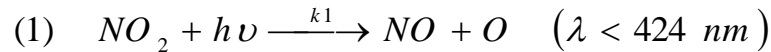
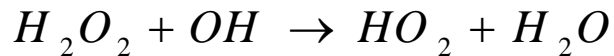
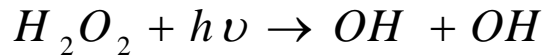




Radical Hidroperoxila:

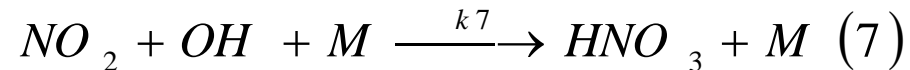


Reservatório de HO<sub>x</sub> :



Produção líquida de O<sub>3</sub>:

$$P(O_3) = P(NO_2) = k_6 [HO_2] [NO]$$



Remoção de 1 NO<sub>x</sub> e 1 HO<sub>x</sub>  
(restrição da produção de O<sub>3</sub>)

# Caso especial: Baixo $\text{NO}_x$

- Reação (5) favorecida; podemos desprezar a reação (6)
- Os radicais  $\text{HO}_x$  estão em estado estacionário (reagem rapidamente):

$$P(\text{HO}_x) = C(\text{HO}_x) \quad (\text{Produção} = \text{Consumo})$$

$$P(\text{HO}_x) = k_5 [\text{HO}_2]^2 \Rightarrow [\text{HO}_2] = \sqrt{\frac{P(\text{HO}_x)}{k_5}}$$

- Substituindo na expressão  $P(\text{O}_3)$ :

$$P(\text{O}_3) = \frac{k_6}{\sqrt{k_5}} \sqrt{P(\text{HO}_x)} \cdot [\text{NO}]$$

*baixo NOx*

Regime limitado por  $\text{NO}_x$

# Caso especial: Alto $\text{NO}_x$

- Reação (6) favorecida; podemos desprezar a reação (5)
- Radicais  $\text{HO}_x$  em estado estacionário:

$$P(\text{HO}_x) = C(\text{HO}_x) \quad (\text{Produção} = \text{Consumo})$$

$$P(\text{HO}_x) = k_7 [\text{NO}_2] [\text{OH}] [\text{M}] \rightarrow \text{escrever } [\text{OH}] \text{ em termos de } [\text{HO}_x]$$

Estado estacionário para OH, considerando as reações (4) e (6):

$$k_4 [\text{CO}] [\text{OH}] = k_6 [\text{HO}_2] [\text{NO}] \Rightarrow [\text{OH}] = \frac{k_6 [\text{HO}_2] [\text{NO}]}{k_4 [\text{CO}]}$$

$$\therefore P(\text{HO}_x) = \frac{k_6 k_7 [\text{NO}_2] [\text{HO}_2] [\text{NO}] [\text{M}]}{k_4 [\text{CO}]}$$

- Substituindo  $[\text{HO}_2]$  na expressão  $P(\text{O}_3)$ :

$$P(\text{O}_3) = \frac{k_4 P(\text{HO}_x)}{k_6 k_7} \cdot \frac{[\text{CO}]}{[\text{NO}_2]}$$

*alto NOx*

Regime limitado por CO

Se diminuirmos  $[\text{CO}]$ ,  $P(\text{O}_3)$  diminui. Mas, se diminuirmos  $[\text{NO}_2]$ ,  $P(\text{O}_3)$  aumenta!!

# Isopletas de O<sub>3</sub>

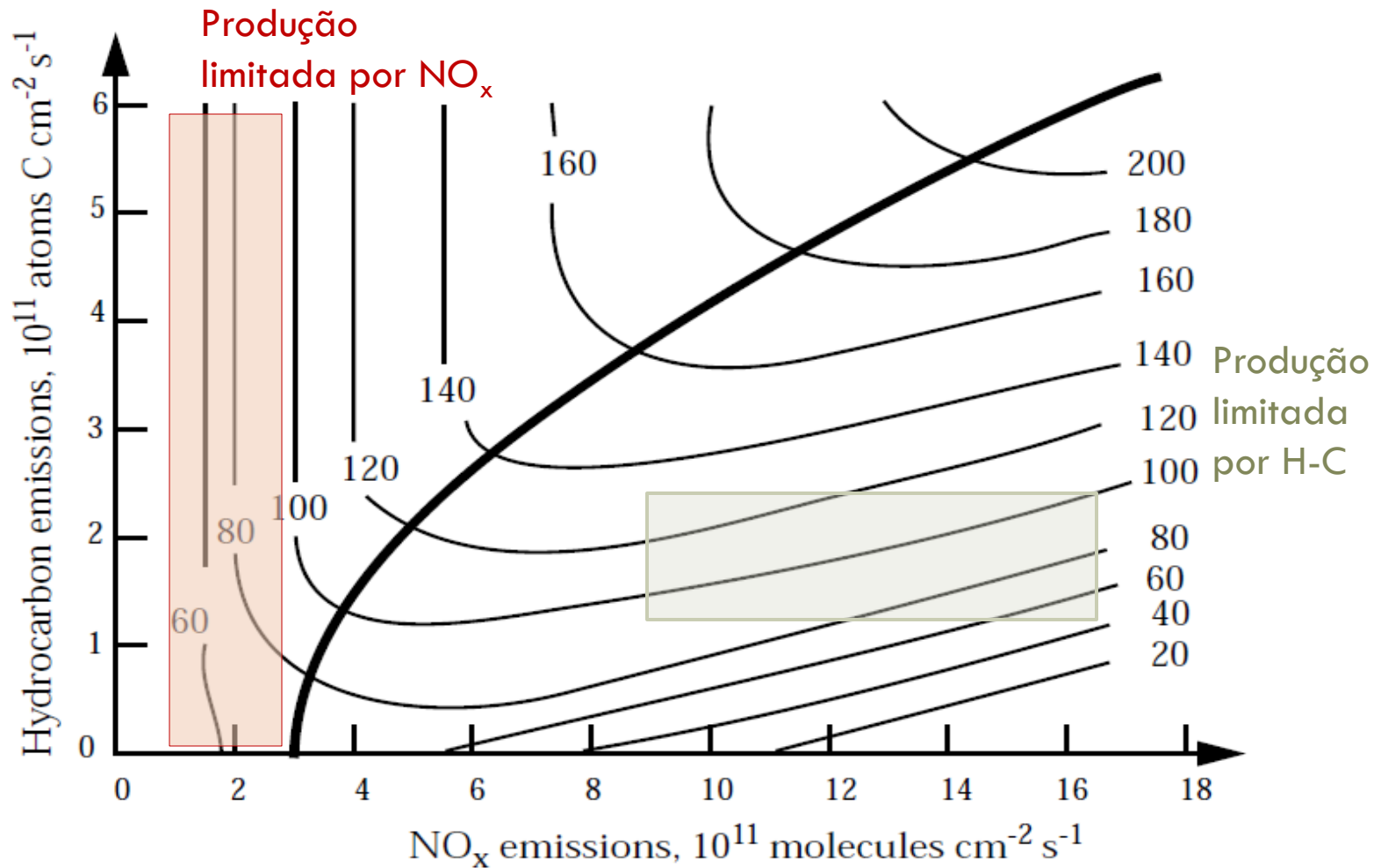


Figure 12-4 Ozone concentrations (ppbv) simulated by a regional photochemical model as a function of  $NO_x$  and hydrocarbon emissions. The thick line separates the  $NO_x$ -limited (top left) and hydrocarbon-limited (bottom right) regimes. Adapted from Sillman, S., et al., *J. Geophys. Res.*, 95, 1837-1852, 1990.

# Métodos para resolver ODEs químicas

(Equações diferenciais ordinárias)



- Métodos explícitos: não são eficientes para resolver ODEs químicas. Como escolher o passo de tempo?
- Métodos implícitos:
  - Gear
  - Runge-Kutta Rosenbrock
  - Multi-step implicit-explicit method (MIE)
- Redução do número de reações e espécies orgânicas:
  - Carbon-bond lumping method
  - Surrogate-species method
  - Lumped-species method



# Mecanismos químicos utilizados atualmente

- SAPRC-07 (Carter et al., 2010)
  - ~260 reações químicas
  - ~120 espécies químicas
- RACM (Stockwell et al., 1997)
  - ~240 reações químicas
  - ~77 espécies químicas
- RAC-MIM (Grieger et al., 2003)
  - ~250 reações químicas
  - ~84 espécies químicas