

OTIMIZAÇÃO DE UM MECANISMO FOTOQUÍMICO PARA A SIMULAÇÃO DA ATMOSFERA URBANA BRASILEIRA**Graciela Arbilla**

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - RJ

Katia Maria Pinto Guedes de Oliveira

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense - Niterói - RJ

Recebido em 29/6/98; aceito em 30/6/99

OPTIMIZATION OF A PHOTOCHEMICAL MECHANISM FOR BRAZILIAN URBAN AIR QUALITY SIMULATION. A photochemical reaction mechanism for the description of air quality in Brazilian urban regions is described and evaluated by comparison with chamber experiments. The mechanism was developed for use in ozone modeling and application of control strategies. The oxidation of ethanol and methyl-*ter*-butyl-ether is also considered. Using this chemical model, a trajectory simulation of Brazil Avenue, Rio de Janeiro, was performed. The model predicts that ozone should reach a maximum of 22.4 ppb at 14:57 h. This value is in good agreement with the experimental measurements of 22.5 ppb for 14:00 h and 22.3 ppb for 15:00 h.

Keywords: photochemical model; urban air pollution; trajectory modeling.

INTRODUÇÃO

Sabe-se que a formação de ozônio e outros oxidantes na troposfera é uma consequência das reações entre os óxidos de nitrogênio (NO_x) e as espécies orgânicas presentes na atmosfera, devido às emissões naturais e antropogênicas. Um dos maiores desafios da química atmosférica é a identificação e previsão da concentração destes poluentes secundários, principalmente ozônio, O_3 , em função das condições meteorológicas e geográficas e das emissões em um determinado local. Os poluentes primários (óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, etc.), em ambientes urbanos, são emitidos principalmente como consequência das atividades humanas associadas à produção e utilização de energia. Para uma descrição apropriada dos poluentes secundários, formados por reações químicas destes poluentes primários, é necessário considerar tanto os processos químicos como os processos físicos de emissão, transporte, diluição, deposição e mistura. O custo computacional envolvido na simulação deste tipo de processo é muito alto, de modo que a pesquisa de modelos mais simples, que forneçam resultados de boa qualidade com um custo computacional relativamente reduzido, se torna um grande desafio.

A descrição detalhada dos processos químicos requer a consideração de todas as espécies químicas e reações envolvidas. Estudos desenvolvidos pela U.S. EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) em vinte e nove cidades, durante o período 1984 -1988, permitiram identificar mais de 200 compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera urbana^{1,2}. A descrição das propriedades reais (reatividade, concentração, etc.) de cada composto participante do modelo obriga a consideração explícita de cada um deles e com isto os processos químicos que envolvem tais espécies precisam ser explicados de forma detalhada. O modelo proposto, portanto, torna-se complexo e, conseqüentemente, sua solução numérica, assim como a interpretação dos resultados, torna-se difícil. Muitos dos trabalhos de simulação têm como objetivo principal prever os efeitos das emissões sobre a qualidade do ar. Nesses casos, é possível fornecer uma resposta apropriada usando modelos condensados, incluindo geralmente de 30 a 50 espécies e uma faixa de 100

a 150 reações químicas. Diferentes metodologias no agrupamento das espécies e reações são usadas nestes modelos, denominados de Modelos de Qualidade do Ar (MQA).

Geralmente, a química inorgânica é descrita de forma detalhada em todos eles. Já os compostos orgânicos são representados através de uma série de generalizações, que incluem agrupamento e exclusão de espécies. Existem vários modelos propostos e validados para as condições atmosféricas do Hemisfério Norte: O modelo CBIV³ usa nove espécies para representar todos os compostos orgânicos, que são classificados usando critérios de **estrutura química**. Outros modelos, como o RADM⁴, o LCC⁵ e o SAPRC⁶, usam o critério de **reatividade química** para o agrupamento das espécies orgânicas voláteis. De todos eles, o CBIV e o SAPRC são os modelos de maior aceitação nos meios científicos e os mais utilizados pela U.S. EPA. Contudo, o modelo SAPRC permite uma melhor interpretação dos resultados, podendo ser modificado, ampliado e otimizado para outras condições ou cenários, diferentes daquele para que foi inicialmente desenvolvido. Por esta razão, foi o modelo escolhido como base para a implementação e otimização do mecanismo fotoquímico adaptado às condições das regiões urbanas brasileiras. A partir de agora, o novo modelo será chamado de SAPRC-BR e difere basicamente do SAPRC original nos seguintes aspectos: (a) inclusão de reações que descrevem a química do etanol, éter metil-*terc*-butílico (MTBE) e metanol, (b) coeficientes estequiométricos das reações que envolvem compostos orgânicos voláteis, (c) constantes de velocidade dessas reações e, (d) percentagem dos COVs participantes de cada grupo de reatividade. Todos estes parâmetros foram ajustados para duas cidades brasileiras: Porto Alegre, onde os combustíveis utilizados são etanol, gasolina com 15% de MTBE e diesel e Rio de Janeiro, onde são utilizados etanol, gasool (gasolina com 24% de etanol) e diesel.

Os outros modelos químicos foram também testados num estudo preliminar, fornecendo resultados para os níveis de ozônio que diferem em torno de 15% dos calculados com o SAPRC-BR.

DESCRIÇÃO DO MODELO QUÍMICO

O conjunto das equações cinéticas do modelo químico pode ser representado matematicamente por um conjunto de equações

diferenciais ordinárias acopladas (EDO) dependentes do tempo, que podem ser resolvidas numericamente usando algum dos métodos convencionais para a solução de EDOs (por exemplo Runge-Kutta-4-semi-implícito ou Gear)⁷.

O mecanismo ou o modelo químico constitui o módulo cinético do modelo atmosférico. O mesmo mecanismo pode ser utilizado com diferentes modelos atmosféricos, desde que o módulo cinético seja implementado conforme os requerimentos do modelo atmosférico, isto é com a estrutura e linguagem computacional apropriadas. Neste trabalho será descrito o mecanismo. No Apêndice 1 é mostrado o módulo cinético para o modelo atmosférico de trajetórias OZIPR (U.S. EPA),⁸ que é o recomendado quando o número de dados experimentais disponíveis é relativamente reduzido. O OZIPR é descrito brevemente no Apêndice 2.

O modelo químico considera 66 espécies químicas (Tabela 1). O modelo químico original permite diferentes classificações dos compostos orgânicos. Neste trabalho os alcanos, alquenos e compostos aromáticos foram classificados e agrupados segundo um critério de reatividade (Tabela 2). As espécies mais relevantes para uma descrição detalhada da atmosfera urbana das cidades brasileiras (isto é, etanol, MTBE, acetaldeído e formaldeído) foram tratadas de forma independente. Outras espécies, como etano, propano, etileno, benzeno, acetileno e isopreno, não foram incluídas em nenhum grupo, pois suas reatividades são bastante diferentes. Compostos orgânicos que não foram detectados em concentrações apreciáveis nos trabalhos experimentais disponíveis, assim como alguns poluentes secundários, não foram incluídos explicitamente na Tabela 2. Caso haja necessidade, devem ser incluídos no grupo NR (pouco ou não reativos, por exemplo, fenol, glioxal, metil-glioxal, cresol, PAN - nitrato de peroxi-acetila, análogos do PAN, etc.).

Tabela 1. Espécies químicas do modelo SAPRC-BR.

Número	Símbolo	Descrição
Espécies inorgânicas ativas		
1	O3	Ozônio, O ₃
2	NO	Óxido nítrico, NO
3	NO2	Dióxido de nitrogênio, NO ₂
4	NO3	Radical NO ₃
5	N2O5	Pentóxido de dinitrogênio, N ₂ O ₅
6	HNO3	Ácido nítrico, HNO ₃
7	HNO4	Radical HNO ₄ (peroxinítrico)
8	HONO	Ácido nitroso, HONO
9	HO2	Radical HO ₂ (hidroperoxila)
10	CO	Monóxido de carbono, CO
11	H2O2	Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂
12	H2O	Água, H ₂ O
Espécies orgânicas ativas		
13	HCHO	Formaldeído
14	CCHO	Acetaldeído
15	PAN	Nitrato de peroxi-acetila
16	RCHO	Propionaldeído e outros aldeídos superiores
17	PPN	Nitrato de peroxi-propionila e outros análogos do PAN
18	ACET	Acetona
19	MEK	Metil-etil cetona e outras cetonas superiores
20	RNO3	Nitratos orgânicos
21	GLY	Glioxal
22	GPAN	Análogos do PAN formados a partir de glioxal
23	MGLY	Metil glioxal
24	PHEN	Fenol
25	CRES	Cresol
26	BALD	Benzaldeído e outros aldeídos aromáticos

Cont. Tabela 1.

Número	Símbolo	Descrição
27	PBZN	Nitrato de peroxi-benzoíla
28	NPHE	Nitrofenol e outros compostos aromáticos nitrados
29	AFG1	Produtos da fragmentação de compostos orgânicos (benzeno, tetralina e naftalenos)
30	AFG2	Produtos da fragmentação de compostos orgânicos (aromáticos com grupos alquila)
31	CH4	Metano, CH ₄
32	ETOH	Etanol
33	MTBE	Éter metil-terc-butílico
34	MEOH	Metanol
35	ETHE	Etileno
36	ALK1, ALK2, etc.	Alcanos agrupados ("lumped")
37	OLE1, OLE2, etc.	Olefinas agrupadas ("lumped")
38	ARO1, ARO2, etc.	Aromáticos agrupados ("lumped")
39	PROP	Propano
40	ACEY	Acetileno
41	BENZ	Benzeno
Radicais peroxil ativos		
42	RO2	Radicais peroxil totais
43	RCO3	Radicais peroxiacil totais
Espécies inorgânicas no estado estacionário		
44	HO	Radical hidroxila
45	O	Átomos de oxigênio no estado fundamental
46	O*1D	Átomos de oxigênio excitados
Outros produtos		
47	CO2	Dióxido de carbono, CO ₂
48	H2SO4	Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄
49	H2	Hidrogênio
50	-C	"carbonos perdidos" (para manter o balanço químico)
51	-N	"nitrogênios perdidos" (para manter o balanço químico)
Espécies orgânicas no estado estacionário		
52	HOCOO	Intermediário formado na reação HCHO + HO ₂
53	CCO-O2	Radicais peroxi-acetil
54	C2CO-O2	Radicais peroxiacil superiores
55	BZ-CO-O2	Radicais peroxi-benzoicos
56	HCOCO-O2	Radicais peroxi-acil formados a partir do glioxal
57	BZ-O	Radicais fenoxi
58	BZ(NO2)-O	Radicais tipo-fenoxi com grupos nitrados
Operadores		
59	RO2R	Representa transformação de NO para NO ₂ , com formação de HO ₂
60	RO2X	Consumo de NO com formação de nitrato de alquila
61	RO2NP	Consumo de NO com formação de nitrofenol
62	RO2XN	Consumo de NO
63	-OOH	Operador químico usado para representar reações dos grupos hidroperóxido
64	R2O2	Conversão extra NO a NO ₂
Espécies constantes		
65	O2	Oxigênio (incluído implicitamente)
66	M	Ar (incluído implicitamente)

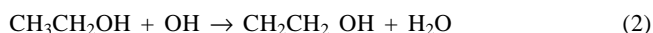
Tabela 2. Classificação das espécies agrupadas e espécies não agrupadas (compostos orgânicos voláteis sem inclusão do metano).

Grupo	Espécie	Observações
ALK1	2-metil-propano n-butano 2-metil-butano n-pentano 2,2-dimetil-butano 2-metil-pentano 3-metil-pentano n-hexano	Alcanos com constante de velocidade para a reação com o radical OH menor que $6,77 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ALK2	Metilciclopentano 2,4-dimetil-pentano Ciclohexano 2-metil-hexano 2,3-dimetil-pentano 3-metil-hexano 2,4,4-trimetil-pentano n-heptano etil-ciclopentano metil-ciclohexano 2,5-dimetil-hexano 2,4-dimetil-hexano 2,3,4-trimetil-pentano 2,3-dimetil-hexano 2-metil-heptano 3-etil-hexano n-octano n-nonano n-decano cis-1,3-dimetil-ciclopentano trans-1,3-dimetil-ciclopentano trans-1,2-dimetil-ciclopentano 1,1,3-trimetil-ciclopentano 1,2,4-trimetil-ciclopentano Undecano Dodecano	Alcanos com constante de velocidade para a reação com o radical OH maior que $6,77 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
NR (outros)	Etano	Pouco reativo
PROP	Propano	k para reação com OH: $1,22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
OLE1	Propeno 1-buteno 3-metil-1-buteno 1-penteno 2-metil-1-buteno 2-metil-1-penteno 1-hexeno	Olefinas com dupla ligação no carbono terminal, C=C-R k para reação com OH aproximadamente $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
OLE2	trans-2-buteno cis-2-buteno 2-metil-2-buteno Ciclopenteno trans-2-hexeno 2-metil-2-penteno cis-2-hexeno 1-metil-ciclopenteno 1,3-butadieno	Olefinas com dupla ligação num carbono interno R-C=C-R), olefinas cíclicas, dienos. k para reação com OH aproximadamente $6,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ETHE	Etileno	k para reação com OH: $8,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
OLE3	Isopreno	k para reação com OH: $7,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ARO1	Tolueno etil-benzeno n-propil-benzeno	Tolueno, benzeno e tolueno alquil-substituídos k para reação com OH aproximadamente $5,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$

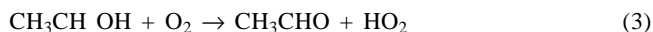
Cont. Tabela 2.

Grupo	Espécie	Observações
	m-etil-tolueno p-etil-tolueno o-etil-tolueno 1,3,5-trimetil-benzeno etil-tolueno 1,2,4-trimetil-benzeno Sec-butil-benzeno	
ARO2	m-xileno p-xileno o-xileno	Xilenos k para reação com OH aproximadamente $2,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
BENZ	Benzeno	k para reação com OH: $2,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
MTBE	Éter metil-terc-butílico	k para reação com OH: $2,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ETOH	Etanol	k para reação com OH: $3,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
MEOH	Metanol	k para reação com OH: $9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
HCHO	Formaldeído	k para reação com OH: $9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
CCHO	Acetaldeído	k para reação com OH: $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ACEY	Acetileno	k para reação com OH: $1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$

O uso de metanol, etanol e gasool determina que os motores dos veículos emitam álcool não queimado e os aldeídos correspondentes (formaldeído e acetaldeído). O principal processo de remoção de álcoois da atmosfera é a reação com radicais OH para formar os radicais hidroxialquilas correspondentes, por exemplo:



A principal via de reação é a primeira, seguida da reação dos radicais hidroxialquilas com oxigênio para formar acetaldeído:



O acetaldeído formado pode decompor-se fotoquimicamente ou reagir com radicais OH formando o radical CH_3CO_3 . A reação deste radical com NO leva à formação de formaldeído, enquanto a reação com NO_2 leva à formação de PAN. O PAN é agente fitotóxico, irritante dos olhos, e decompõe-se termicamente com um tempo de vida de 22 minutos a 30°C e de 1,7 horas a 20°C ⁹. As principais vias de reação do formaldeído são a decomposição fotoquímica e a reação com radicais OH, que, na presença de oxigênio, leva à formação de HO_2 . A cinética destas reações já foi discutida previamente na literatura⁷. A influência destes compostos na formação de ozônio acontece através da modificação da relação NO / NO_2 que, como será discutido mas adiante, determina as velocidades de formação e consumo de ozônio.

Já a oxidação do éter metil-terc-butílico (MTBE), usado como aditivo da gasolina no Estado de Rio Grande do Sul, procede a uma velocidade semelhante à do etanol¹⁰⁻¹², com tempos de vida média na atmosfera urbana de aproximadamente 2,5 dias:



A principal via de reação é a primeira, seguida das reações

com oxigênio molecular e NO, formando formiato de terc-butila ($\text{HC}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$). A segunda via de reação dá lugar à formação de acetato de metila ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$) e formaldeído. Destes produtos, o único que reage de forma apreciável é o formaldeído.

AVALIAÇÃO DO MODELO QUÍMICO

Para avaliar a resposta do modelo SAPRC-BR foram realizadas uma série de simulações de experiências de câmara de reação. Os dados experimentais foram obtidos por D. Grosjean e E. Grosjean em 10 de abril de 1996 na Região Metropolitana de Porto Alegre^{10,11}. Os resultados obtidos nesse trabalho experimental são os mais completos e atuais disponíveis para cidades brasileiras, com informações das concentrações horárias de ozônio, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, distribuição de hidrocarbonetos e levantamento de dados meteorológicos^{10,11}. O principal interesse destas simulações foi verificar a resposta do modelo em três grandezas experimentais:

- perfil de concentrações de ozônio
- perfil de concentrações de PAN
- conversão NO- NO_2 e quantidade total de NO_x .

Uma das maiores dificuldades neste tipo de comparação é o efeito das chamadas "reações de parede", ou seja as reações heterogêneas de adsorção e liberação de espécies químicas pela parede da câmara de reação. No trabalho experimental¹⁰ foi utilizada uma câmara relativamente pequena e flexível (câmara inflável de 3 m^3), na qual o efeito de parede é apreciável, não sendo constante durante a experiência. Especialmente nas últimas amostragens, quando o volume da câmara já ficou sensivelmente reduzido, é de se esperar um efeito bastante alto. A literatura cita este efeito (aumento sensível da relação S/V)¹² e, também a possibilidade de perda de fluoro-hidrocarbonetos leves através da parede, assim como adsorção de compostos nitrogenados e orgânicos nas paredes¹³, desorção posterior destas espécies¹³ e aumento da concentração de radicais OH em várias ordens de grandeza¹⁴. Este último efeito pode alterar em forma notória os resultados das simulações quando se torna necessária a modelagem durante várias horas (como é o caso

neste trabalho). Já foram citadas na literatura¹² velocidades de formação do OH de $2,45 \cdot 10^{-4}$ ppm min⁻¹ em câmaras maiores que as utilizadas nestes experimentos.

Para avaliar este efeito foram realizadas uma série de simulações, mudando as velocidades das “reações de parede”:

$$\text{NO}_2 = \text{Parede} \quad (6)$$

$$\text{O}_3 = \text{Parede} \quad (7)$$

$$\text{NO} = \text{Parede} \quad (8)$$

$$\text{Parede} = \text{NO} + \text{OH} \quad (9)$$

As reações propostas são características de cada câmara e os valores das suas constantes de velocidade são normalmente propostos empiricamente. Neste trabalho, as constantes de velocidade das reações 6-9 foram mudadas dentro de um intervalo razoável (duas ordens de grandeza) em comparação com resultados de outros laboratórios. As simulações foram iniciadas com os valores:

$$k_6 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_7 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_8 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_9 = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Observou-se que as reações 6, 7 e 8 (adsorção) quase não têm efeito nenhum nos resultados. Na Figura 1 são mostrados alguns dos resultados obtidos para as concentrações de ozônio, considerando as reações acima e, também, sem considerar o efeito da parede. Já a reação de liberação de OH, como esperado, muda sensivelmente os resultados da simulação, especialmente as concentrações de ozônio para tempos de reação superiores a três ou quatro horas. Existem evidências de que o processo de liberação de radicais OH é dependente da concentração de NO₂ e acontece através da formação do HONO, que é liberado à fase gasosa e posteriormente decomposto fotoquimicamente. Por essa razão foi avaliado, também, um esquema mais complexo, considerando esses processos individuais. Contudo, o resultado foi muito semelhante, não representando nenhuma melhoria apreciável quanto ao ajuste dos dados experimentais.

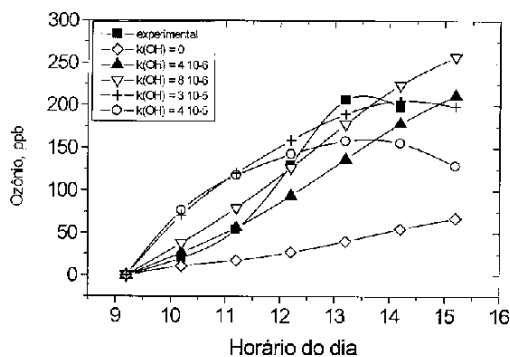


Figura 1. Simulação das concentrações de ozônio na câmara de reação considerando diferentes velocidades para a liberação de precursores de radicais OH pela parede. Nesta figura, assim como nas figuras seguintes, a escala de tempo refere-se ao horário do dia. Todas as simulações foram iniciadas às 9:00 horas.

O efeito da quantidade de radiação também foi analisado (Figura 2). Variando o mês da simulação, a quantidade de radiação que atinge a superfície terrestre também é mudada. As simulações da Figura 2 foram realizadas, mantendo a temperatura observada experimentalmente e usando as seguintes constantes de velocidade para os processos de parede:

$$k_6 = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_7 = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_8 = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$k_9 = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

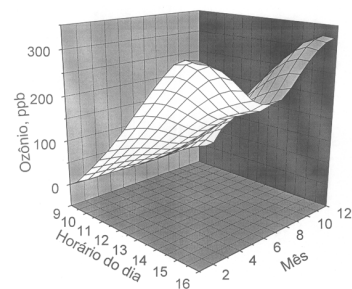
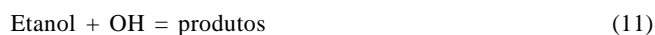


Figura 2. Efeito da quantidade de radiação solar na simulação das concentrações de ozônio na câmara de reação.

As simulações foram feitas considerando os valores de radiação para a localização geográfica de Porto Alegre para o dia 10 de cada mês, considerando céu descoberto. O máximo de ozônio calculado para o mês de junho é aproximadamente a metade do valor obtido para os meses de dezembro-janeiro. Esses resultados permitem inferir que o efeito da redução de luminosidade por um aumento na quantidade de nuvens deve ser bastante significativo.

O efeito da umidade relativa é muito pequeno, obtendo-se um acréscimo nas concentrações de ozônio menor que 5% ao aumentar a umidade de 50% para 90%.

Na Figura 3 são mostradas as curvas de formação de ozônio, para a experiência de câmara do dia 10 de abril de 1996, obtidas usando o modelo SAPRC original e o modelo SAPRC-BR a fim de observar a influência das reações



As reações de parede foram consideradas da mesma forma que na Figura 2. Pode se observar que a diferença entre as curvas simuladas é muito pequena devido à baixa reatividade de ambos os compostos na formação de ozônio. Como já foi discutido, o MTBE, ao ser oxidado pelos radicais OH, forma formaldeído, enquanto o etanol forma acetaldeído. Dessa forma, a diferença entre as curvas simuladas com os modelos SAPRC e SAPRC-BR mostra, também, a influência das reações do acetaldeído e formaldeído na formação de ozônio.

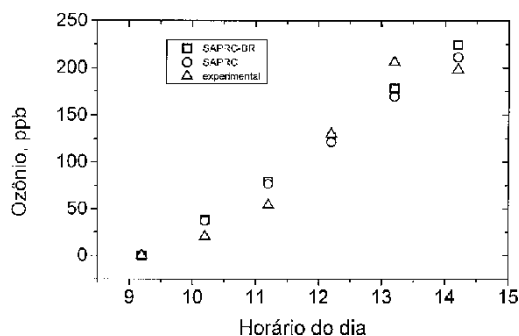


Figura 3. Simulação das concentrações de ozônio na câmara de reação, usando o modelo químico SAPRC e o modelo modificado proposto neste trabalho (SAPRC-BR).

A reatividade do etanol e do MTBE é semelhante. Ambos levam à formação de formaldeído: o MTBE em forma direta e o etanol em forma indireta, através das reações de acetaldeído. Os outros produtos formados são pouco reativos. Por todas estas razões, o mecanismo proposto é provavelmente apropriado para ambos os casos. Para realizar um ajuste melhor, seria necessário determinar experimentalmente a distribuição de hidrocarbonetos em cidades que usam etanol como aditivo da gasolina e comparar os resultados com os dados obtidos em Porto Alegre¹¹ e realizar, também, um inventário detalhado de emissões. Esses estudos são extremamente caros e demorados, especialmente o levantamento dos fatores de emissão, para elaborar um inventário de emissões. Atualmente, no nosso laboratório, estamos iniciando trabalhos para a caracterização dos hidrocarbonetos na atmosfera de Rio de Janeiro e para determinar em forma quantitativa a contribuição dos aldeídos à formação de ozônio.

Finalmente nas Figuras 4-7 são mostrados os perfis de concentração calculados para os produtos de maior interesse: ozônio, PAN, NO e NO₂. Estes resultados foram obtidos considerando que a velocidade das reações de parede aumenta durante a experiência. A velocidade de formação de radicais OH foi aumentada de 8×10^{-6} moléculas s⁻¹ no início da simulação para 3×10^{-5} moléculas s⁻¹ ao final da experiência. O acordo com os resultados experimentais é bastante satisfatório, especialmente para as primeiras horas da simulação.

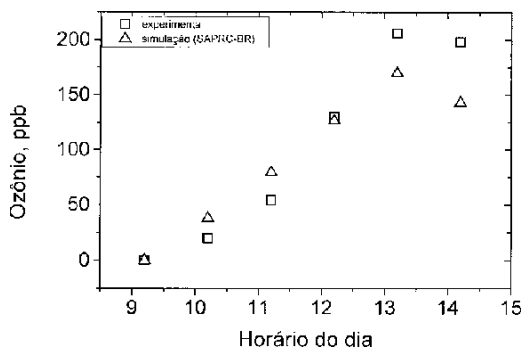


Figura 4. Comparação dos resultados experimentais¹⁰ (sob licença) e modelados (SAPRC-BR) para as concentrações de ozônio na câmara de reação usando o modelo modificado neste trabalho e considerando que o efeito da parede muda no transcurso da reação.

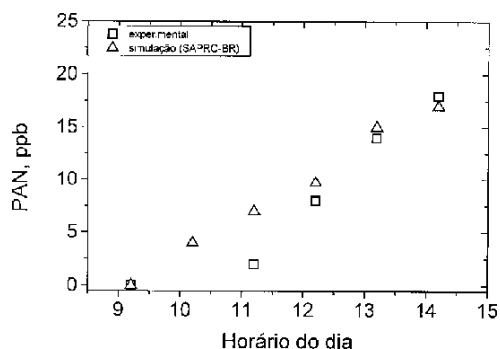


Figura 5. Comparação dos resultados experimentais¹⁰ (sob licença) e modelados (SAPRC-BR) para as concentrações de PAN na câmara de reação usando o modelo modificado neste trabalho e considerando que o efeito da parede muda no transcurso da reação.

APLICAÇÃO DO MODELO A UM CENÁRIO REAL

Finalmente o modelo químico foi avaliado para um cenário real. Como comparação foram utilizados dados experimentais obtidos pelo Laboratório móvel do Greenpeace (Brasil) no dia 27 de novembro de 1996 na Avenida Brasil (Rio de Janeiro)

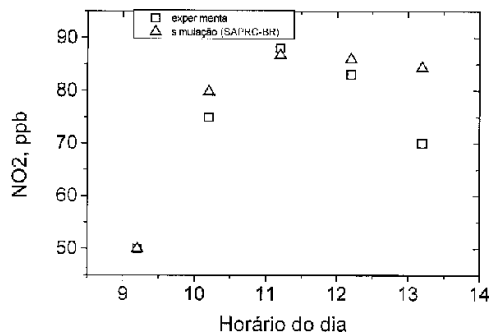


Figura 6. Comparação dos resultados experimentais¹⁰ (sob licença) e modelados (SAPRC-BR) para as concentrações de NO₂ na câmara de reação usando o modelo modificado neste trabalho e considerando que o efeito da parede muda no transcurso da reação.

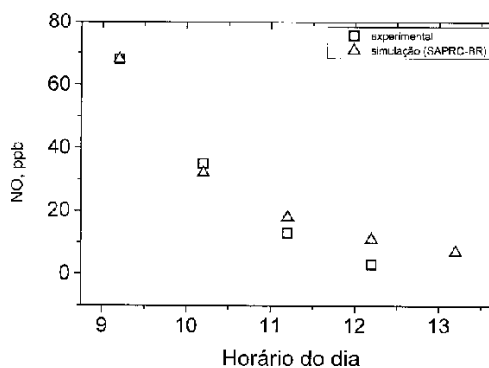


Figura 7. Comparação dos resultados experimentais¹⁰ (sob licença) e modelados (SAPRC-BR) para as concentrações de NO na câmara de reação usando o modelo modificado neste trabalho e considerando que o efeito da parede muda no transcurso da reação.

como parte da campanha de monitoramento realizada no Rio e São Paulo, entre outubro e novembro de 1996, com o apoio da Secretaria do Meio Ambiente do Rio de Janeiro e a colaboração de pesquisadores da Universidade de São Paulo e da Universidade Federal do Rio de Janeiro¹⁵.

As condições iniciais e de contorno, dados meteorológicos e emissões de poluentes primários usados na simulação são apresentadas nas Tabelas 3 e 4. Os dados de temperatura, umidade e velocidade do vento foram medidos pelo Greenpeace¹⁵. Os valores de altura da camada de inversão foram estimados com base na experiência do Departamento de Meteorologia (Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro). As emissões veiculares foram estimadas¹⁶ a partir de dados de fluxo veicular da CET/Rio (Companhia de Engenharia de Trânsito)¹⁷, da distribuição da frota, do DETRAN/Rio (Departamento de Trânsito)¹⁸, de fatores de emissão medidos pela CETESB/São Paulo¹⁹ e pelo LEV/CENPES/Petrobras (Laboratório de Emissões Veiculares)²⁰ e de consumo de combustíveis no Estado e na Cidade de Rio de Janeiro^{21,22}. Os valores de emissões estão expressos em massa de poluente emitida por distância rodada para o total de veículos que circulam numa hora (kg/km). Considerou-se a dispersão horizontal (por diluição, ventos, etc.) na correção das emissões. As unidades dos valores finais da Tabela 3, de massa de poluente por área de superfície modelada, são mais usuais neste tipo de simulação.

As concentrações iniciais da Tabela 4 são os valores experimentais obtidos para esse cenário¹⁵ e a distribuição de compostos orgânicos voláteis é a mesma utilizada na simulação da experiência de câmara, com exceção dos valores para MTBE, álcool, formaldeído e acetaldeído. Neste caso, a fração de MTBE foi considerada igual a zero, já que Rio de Janeiro não utiliza esse aditivo na gasolina. Os valores para álcool, acetaldeído e

Tabela 3. Condições de contorno para a simulação da Avenida Brasil.

Hora	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Vento		Altura da camada de inversão (m)	Emissões(kg/km ²)		
			Vel. (m/s)	Dir. Grad		NO _x	CO	COVs
9:00	23,13	80,13	1,69	296	250	76,1	397,0	69,0
10:00	24,04	73,71	2,15	246		37,1	193,5	33,5
11:00	23,44	77,42	2,46	189		109,8	573,0	98,9
12:00	25,20	70,16	1,16	138		35,6	186,0	32,4
13:00	26,70	62,96	1,90	157		36,6	191,0	33,2
14:00	26,05	67,91	4,53	224	1500	37,1	193,5	34,5
15:00	25,84	68,68	5,02	228		35,6	196,0	34,1
16:00	25,46	68,46	4,66	237		41,4	216,1	37,6
17:00	25,22	68,24	3,85	191		40,9	213,6	37,1

Tabela 4. Concentrações iniciais para a simulação da Avenida Brasil. As unidades são ppmC para os compostos orgânicos voláteis e ppm para as outras espécies.

Espécie	Concentração
NO ₂	0,036
NO	0,144
CO	3,580
COVs (totais)	0,390
Alcanos 1	0,067
Alcanos 2	0,044
Alquenos 1	0,028
Alquenos 2	0,025
MTBE	0,000
Etanol	0,026
Metanol	0,000
Benzeno	0,019
Propano	0,014
Acetileno	0,037
Isopreno	0,002
Etileno	0,025
Formaldeído	0,006
Acetaldeído	0,012
Aromáticos 1	0,050
Aromáticos 2	0,021

formaldeído foram estimados com base nos dados experimentais obtidos previamente para o Rio de Janeiro²³⁻²⁶.

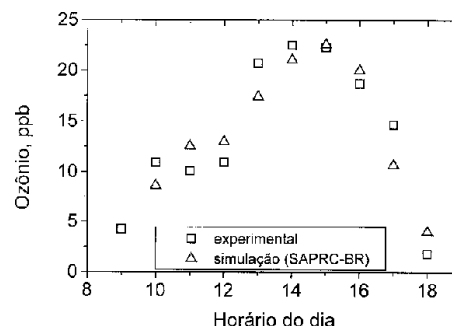
Os resultados da simulação realizada utilizando o modelo de trajetórias descrito no Apêndice 2 são mostrados na Figura 8 e estão de acordo com os dados experimentais. As concentrações de ozônio, relativamente baixas quando comparadas com as de outros grandes centros urbanos do mundo, podem ser atribuídas às altas concentrações de NO_x. Em ambientes urbanos o ozônio é formado através da seqüência de reações:



O ozônio pode, além de decompor-se fotoquimicamente, reagir com NO:



Para altas concentrações de NO a reação (16) é extremamente eficiente. Desta forma, alguns cenários urbanos, com grande tráfego e altas concentrações de óxidos de nitrogênio, apresentam valores de concentrações de ozônio bem inferiores

**Figura 8.** Comparação dos resultados simulados (modelo SAPRC-BR) com os dados experimentais obtidos para as concentrações de ozônio na Avenida Brasil, no dia 27-11-96.

aos limites de qualidade de ar (média horária de 100 ppb conforme as orientações da Organização Mundial da Saúde¹² e de 80 ppb segundo a Resolução CONAMA 03/90 do Governo Federal²⁷). Este resultado deve ser interpretado cuidadosamente, já que é o efeito observado na região das emissões primárias (neste caso, a rua que está sendo medida e simulada). O efeito em regiões afastadas, que recebem a mistura de poluentes transportada pelos ventos e pelos movimentos de massas de ar, assim como a formação de outros poluentes secundários, como HONO, e os próprios efeitos nocivos à saúde dos óxidos de nitrogênio, também deverão ser levados em consideração na avaliação da qualidade do ar de um determinado local.

CONCLUSÕES

O modelo SAPRC-BR dá uma resposta satisfatória para as espécies de maior interesse nos estudos de qualidade do ar (ozônio, PAN, NO e NO₂). Nas simulações de câmara de reação, o efeito das reações de parede é particularmente crítico, já que a liberação dos radicais OH aumenta durante a experiência à medida que o volume da câmara diminui com as amostragens. Este é um fenômeno conhecido na literatura. As simulações das três primeiras horas de experiência foram muito satisfatórias quando foram usadas constantes de velocidade extraídas da literatura. Isto indica que o modelo prediz satisfatoriamente a formação de ozônio e de PAN, assim como a conversão NO-NO₂. Já que estas reações de parede não acontecem na atmosfera aberta, as simulações de cenários reais e hipotéticos não serão afetadas. Pela mesma razão os valores de ozônio relativamente altos da experiência de câmara^{10,11} não podem ser extrapolados e considerados válidos para experiências de campo, onde as condições são diferentes; não existem reações de parede e as emissões alteram significativamente os níveis de NO_x e hidrocarbonetos voláteis. O perfil das curvas experimentais e calculadas e os valores de concentração são semelhantes aos obtidos em outras experiências similares¹².

Como a quantidade de radiação solar que atinge o solo al-

tera os processos fotoquímicos, as concentrações dos oxidantes fotoquímicos, ozônio e PAN, são menores no inverno que no verão. A influência da umidade é pequena, como já foi observado em outros trabalhos⁷.

Devido à baixa reatividade do álcool e MTBE comparada com outros COVs, a inclusão destes dois compostos no modelo SAPRC original pouco modificou o resultado final. A modificação mais importante está relacionada com a distribuição correta dos hidrocarbonetos em seus devidos grupos. No modelo, essa distribuição afeta os coeficientes estequiométricos das reações químicas e as constantes de velocidade. Nas condições da simulação, modifica a distribuição inicial de espécies orgânicas e a distribuição de espécies nas emissões horárias. Por esta razão, essa correção é importante na interpretação dos resultados e permite ter um modelo específico e o mais detalhado possível para regiões urbanas brasileiras.

Finalmente, os resultados simulados para a Avenida Brasil (Rio de Janeiro) são satisfatórios, especialmente se for levado em consideração que o modelo de trajetórias utilizado é bastante simples em comparação com modelos tri-dimensionais. Os valores relativamente baixos de ozônio são característicos das cidades brasileiras e são uma consequência das altas concentrações de óxidos de nitrogênio, NOx, o que por sua vez é o resultado do uso de etanol e gasool (gasolina com 24% de etanol) nos veículos leves e do uso extensivo de veículos diesel nas ruas de Rio de Janeiro. O modelo de trajetórias, mesmo que relativamente simples, permite uma interpretação química das principais características de um determinado cenário e dos efeitos de mudanças nas condições ambientais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ajuda financeira da FAPERJ e a colaboração da Eng. Andréa Moreira (CENPES/Petrobras), Eng. Isabel B. Campos (DFQ/IQ/UFRJ), Prof. Luiz Maia (IGEO/UFRJ), Délcio Rodriguez (Greenpeace, São Paulo), CET (Rio), CENPES/Petrobras e REFAP/Petrobras. Agradecem, também, ao CENPES/Petrobras e a D. Grosjean e E. Grosjean por terem disponibilizado os dados experimentais de câmara de reação antes de sua publicação.

REFERÊNCIAS

1. Jeffries, H. E.; Sexton, K. G.; Arnold, J. R.; "Validation Testing of New Mechanisms with Outdoor Chamber Data Volume 2: Analysis of VOC Data for the CBIV and CAL Mechanisms", U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., EPA-600/3-89-010b, 1989.
2. Lonneman, W. A.; "Comparision of 0600-0900 AM Hydrocarbons Composition Obtained from 29 Cities". APCA/EPA Symposium on Measurements of Toxic air Pollutants, Raleigh, N. C., APCA, 1987.
3. Gery, M. W.; Whitten, G. Z.; Killus, J. P.; Dodge, M. C.; *J. Geophys. Res.* **1990**, *94*, 16343.
4. Stockwell, W. R.; Middleton, P.; Chang, J. S.; *J. Geophys. Res.* **1989**, *95*, 12925.
5. Harley, R. A.; Rusell, A. G.; McRae, G. J.; Cass, G. R.; Seinfeld, J. S.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 378.
6. Carter, W. L. Carter; *Atm. Environm.* **1990**, *24A*, 481.
7. Pimentel, A. S.; Arbilla, G.; *Quím. Nova* **1997**, *20*, 252.
8. Gery, M. W.; Crouse, R. R. "User's Guide for Executing OZIPR". U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., EPA-9D2196NASA, 1990.
9. Pereira, P. A de P.; de Andrade, J. B.; *Quím. Nova* **1998**, *21*, 744.
10. Grosjean, D., Grosjean, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 131.
11. Grosjean, E; Grosjean, D. Rasmussen, R. A.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2061.

12. "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques", B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Wiley, New York, 1986 e literatura citada nesse livro.
13. Bufalini, J. J.; Walter, T. A.; Bufalini, M. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1977**, *11*, 1181.
14. Carter, W. P. L.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; Pitts, Jr., J. N.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1982**, *14*, 1071.
15. Rodriguez, D.; "Contaminação do Ar: São Paulo e Rio de Janeiro" Relatório Final do Greenpeace (São Paulo). 1997. Disponível através do autor (drodrigu@diab.greenpeace.org).
16. Campos, I. B.; Pimentel, A. S.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 203.
17. CET/ Rio. Relatórios Internos. Comunicação privada.
18. DETRAN/Rio. Publicação no Jornal de Brasil 07-04-97.
19. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Relatório Final da CETESB, 1995.
20. LEV (Laboratório de Emissões Veiculares). CENPES/Petrobras. Comunicação Privada, 1997.
21. Anuário Estatístico da Indústria Automobilística Brasileira, 1957-1995. Editado pela Associação Nacional dos fabricantes de Veículos Automotores, 1996.
22. Anuário Estatístico dos Transportes 1996. Editado pela GEIPOT, empresa Brasileira de Planejamento de Transportes, Ministério dos Transportes, 1996.
23. De Carvalho, R. C., *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 1992.
24. Grosjean, D.; Miguel, A. H.; Tavares, M. T.; *Atmos. Environ.* **1990**, *24B*, 101.
25. Miguel, A. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 590.
26. Tanner, R. L.; Miguel, A. H.; de Andrade, J. B., Gaffney, J. S.; Streit, G. E.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1026.
27. a) Resolução CONAMA 03/90 de 28/06/90.
b) Conforme a Resolução CONAMA 03/90, os padrões primários (médias horárias) são: CO: 35 ppm; O₃: 80 ppb e NO₂: 170 ppb.

Apêndice 1. Módulo cinético SAPRC-BR, incluindo a descrição do modelo químico (reações e espécies). As reações de parede são só utilizadas na simulação de câmaras de reação.

MECH [CM] >

□

CNUM=
HCHO = 1.0,
CCHO = 2.0,
ETHE = 2.0,
ALK1 = 5.23,
ALK2 = 7.997,
ARO1 = 8.49,
ARO2 = 8.,
OLE1 = 3.899,
OLE2 = 4.976,
OLE3 = 5,
MTBE = 5.0,
ETOH = 2.0,
MEOH = 1.0,
NR = 1.0,
PROP = 3.0,
ACEY = 2.0,
BENZ = 6.0;

! SAPRC-BR: Mecanismo Saprc/UAM modificado para cidades brasileiras Grupo de Cinética e

! Dinâmica Aplicadas a Química Atmosférica e Poluição, DFQ/IQ/UFRJ.
! graciela@iq.ufrj.br

!

! Fonte: Final Report, Prof. Harvey Jeffries and K. Sexton CRC Project ME-1. Versão C12/91a ! Prof. W. Carter. Fontes e Referencias originais:
! - A detailed mechanism for the gas-phases atmospheric reactions of

organic compounds, W. ! P. Carter, Atmospheric Environment, 24 A, 481, 1990 (saprc estendido).

! - Photochemical modeling of the Southern California Air Quality Study, R. A. Harley, A. G. ! Russell, G. Mc Rae, G. R. Cass, J. H. Seinfeld, Environ. Sci. Technol., 27, 378, 1993

! (mecanismo LCC + etanol + mtbe, para comparação).

! - Investigation of the atmospheric chemistry of MTBE, January 1991. Final Report by W.

! Carter, E. C. Tuazon e S. M. Aschmann (reações do mtbe).

! - Investigation of the atmospheric ozone formation potential of propylene glycol, W. L.

! Carter, D. Luo, I. L. Malkina, Report May 2, 1997 (saprc, um dos modelos condensados).

!

! A ordem das reações e parte da nomenclatura foi trocada O mecanismo foi adaptado a cidades ! brasileiras, colocando química explicita de MTBE e álcool e recalculando a distribuição

! de hidrocarbonetos.

! Por utilizar a metodologia "lumped species" o SAPRC deve ser modificado para cada cenário, ! mudando a distribuição de espécies, número médio de átomos de carbono das espécies e

! coeficientes estequiométricos.

! As constantes fotoquímicas estão no arquivo saprc.zen.

! Modelo químico, constantes em unidades molécula, cm3, s, formato de Arrhenius.

REACTIONS =

! Química Inorgânica

{Ia1} NO2 = NO + O #0.016667/L1;
{Ia2} O {+O2 + M} = O3 {+M} #7.9E+4^-2.3;
{Ia3} NO + O3 = NO2 {+O2} #2.0E-12 @ 1401;
{Ia4} O + NO2 = NO {+O2} #6.5E-12 @ -120;
{Ia5} O + NO2 = NO3 #9.075E-32^-2 & 2.2E-11;
{Ia6} NO + NO {+O2} = 2.0*NO2 #1.71E-20 @ -529;

! Fotólise do Ozônio

{Ib1} O3 = O {+O2} #0.016667E-03/R3;
{Ib2} O3 = O1D {+O2} #0.016667E-03/R4;
{Ib3} O1D {+M} = O {+M} #4.774E+8 @ -126.4;
{Ib4} O1D + H2O = 2.0*OH #2.2E-10;
{Ib5} O3 + OH = HO2 {+O2} #1.6E-12 @ 942;
{Ib6} O3 + HO2 = OH {+O2} #1.1E-14 @ 501;

! Química do NO3

{Ic1} NO2 + O3 = NO3 #1.4E-13 @ 2502;
{Ic2a} NO3 = NO #0.016667/R1;
{Icab} NO3 = NO2 + O #0.016667/R2;
{Ic3} NO + NO3 = 2.0*NO2 #1.7E-11 @ -150;
{Ic4a} NO2 + NO3 = NO + NO2 {+O2} #2.5E-14 @ 1229;
{Ic4b} NO2 + NO3 = N2O5 #2.2E-30^-4.3 & 1.5E-12^-0.5;
{Ic5} N2O5 = NO2 + NO3 #1.1E-27 @ -11202*E9;
{Ic6} N2O5 + H2O = 2.0*HNO3 #1.0E-21;

! Química do HONO

{Id1} NO + OH = HONO #7.04E-31^-2.6 & 1.5E-11^-0.5;
{Id2} HONO = NO + OH #2.85E-03/L1;

! Química do HO2

{Ie1} NO + HO2 = NO2 + OH #3.7E-12 @ -242;
{Ie2} NO2 + HO2 = HNO4 #1.8E-31^-3.2 & 4.7E-12^-1.4;
{Ie3} HNO4 = NO2 + HO2 #2.1E-27 @ -10900*E28;

! {Ie4} fotólise: desprezível

{Ie5} HNO4 + OH = NO2 #1.3E-12 @ -380;

! Química do OH (terminação)

{If1} NO2 + OH = HNO3 #2.6E-30^-3.2 & 2.41E-11^-1.3;
{If2} HNO3 + OH = NO3 {+ H2O} #6.45E-15 @ -832;
{If3} HNO3 = NO2 + OH #0.016667E-03/R9;
{If4} OH + HO2 = {H2O + O2} #4.6E-11 @ -230;

! Química do HO2 (terminação)

{Ig1a} HO2 + HO2 = H2O2 {+ O2} #2.2E-13 @ -619;
{Ig1b} HO2 + HO2 {+M} = H2O2 {+M + O2} #4.73E-14 @ -982;

{Ig1c} HO2 + HO2 + H2O = H2O2 {H2O + O2} #3.1E-34 @ -2820;
{Ig1d} HO2 + HO2 + H2O = H2O2 {+H2O + O2} #6.60E-35 @ -3182;
{Ig2a} NO3 + HO2 = HNO3 {+O2} #2.20E-13 @ -619;
{Ig2b} NO3 + HO2 {+M} = HNO3 {+M + O2} #4.73E-14 @ -982;
{Ig2c} NO3 + HO2 + H2O = HNO3 {+H2O + O2} #3.1E-34 @ -2818;
{Ig2d} NO3 + HO2 + H2O = HNO3 {H2O + O2} #6.60E-35 @ -3182;
{Ig3} H2O2 = 2*OH #0.016667E-03/R6;
{Ig4} H2O2 + OH = HO2 {+H2O} #3.3E-12 @ 200;

! Química do CO

{Ih1} CO + OH = HO2 #2.4E-13;

! Fim da química inorgânica (40 reações)

! Química dos Operadores RO2R (forma HO2)

{XR1 1} RO2R + NO = NO2 + HO2 #4.2E-12 @ -180;
{XR1 2} RO2R + HO2 = XOOH #3.40E-13 @ -800;
{XR1 3} RO2R + RO2 = 0.5*HO2 + RO2 #1.0E-15;
{XR1 4} RO2R + CCO3 = 0.5*HO2 + 0.5* HCHO {+CO2} #1.86E-12 @ -530;
{XR1 5} RO2R + PCO3 = 0.5*HO2 + 0.5*CCHO {+CO2 +XR} #1.86E-12 @ -530;

! R2O2: extra NO = NO2 RO2 radical

{XR2 1} R2O2 + NO = NO2 #4.2E-12 @ -180;
{XR2 2} R2O2 + HO2 = #3.40E-13 @ -800;
{XR2 3} R2O2 + RO2 = RO2 #1.0E-15;
{XR2 4} R2O2 + CCO3 = 0.5*HO2 + 0.5*HCHO #1.86E-12 @ -530;
{XR2 5} R2O2 + PCO3 = 0.5*HO2 + 0.5*CCHO #1.86E-12 @ -530;

! RO2N: RO2 que forma nitratos

{XR3 1} RO2N + NO = RNO3 #4.2E-12 @ -180;
{XR3 2} RO2N + HO2 = XOOH + MEK + 1.5*XC #3.40E-13 @ -800;
{XR3 3} RO2N + RO2 = RO2 + 0.5*HO2 + MEK + 1.5*XC #1.0E-15;
{XR3 4} RO2N + CCO3 = 0.5*HO2 + 0.5*HCHO + MEK + 1.5*XC #1.86E-12 @ -530;
{XR3 5} RO2N + PCO3 = 0.5*HO2 + 0.5*CCHO + MEK + 1.5*XC #1.86E-12 @ -530;

! RO2: definido como os RO2 totais

{XRT 1} RO2 + NO = NO #4.2E-12 @ -180;
{XRT 2} RO2 + HO2 = HO2 #3.4E-13 @ -800;
{XRT 2} RO2 + RO2 = #1.0E-15;
{XRT 3} RO2 + CCO3 = CCO3 #1.86E-12 @ -530;
{XRT 4} RO2 + PCO3 = PCO3 #1.86E-12 @ -530;
! COOH H2O2R = 1.0

{X0 1} XOOH = HO2 + OH {1.02/60} #0.017E-03/R7;
{X0 2} XOOH + OH = OH #1.18E-12 @ -128;
{X0 3} XOOH + OH = RO2R + RO2 #1.79E-12 @ -219;

! Fim da química dos operadores (23 reações)

! Química do Formaldeído (7 reações)

{C1 1} HCHO = 2*HO2 + CO #0.016667E-03/R8;
{C1 2} HCHO = CO {+H2} #0.016667E-03/R9;
{C1 3} HCHO + OH = HO2 + CO #1.125E-12^-2 @ -648;
{C1 4} HCHO + NO3 = HNO3 + HO2 + CO #2.8E-12 @ 2518;
{C1 5} HCHO + HO2 = HCO3 #9.70E-15 @ -625;
{C1 6} HCO3 = HO2 + HCHO #2.4E12 @ 7000;
{C1 7} HCO3 + NO = NO2 + HO2 + XC #4.2E-12 @ -180;

! Química do Acetaldeído (3 reações)

{C2 1} CCHO + OH = CCO3 #5.55E-12 @ -311;
{C2 2} CCHO = CO + HCHO + HO2 + RO2R + RO2 #0.016667E-03/R10;
{C2 3} CCHO + NO3 = HNO3 + CCO3 #1.4E-12 @ 1861;

! Química do radical Peroxi acetil (6 reações)

{PA2 1} CCO3 + NO = NO2 + HCHO + RO2R + RO2 #5.1E-12 @ -200;
{PA2 2} CCO3 + NO2 = PAN #1.95E-28^-4 & 8.4E-12 & 0.27;
{PA2 3} CCO3 + HO2 = XOOH + HCHO #3.40E-13 @ -800;
{PA2 4} CCO3 + PCO3 = 2.*RO2R + HCHO + CCHO + 2.*RO2 #2.80E-12 @ -530;
{PA2 5} CCO3 + CCO3 = 2.*RO2R + 2.*HCHO + 2.* RO2 #2.80E-12 @ -530;
{PA2 6} PAN = NO2 + CCO3 #6.3E-2 @ 12785 &

2.2E16 @ 13435 & 0.27;
 ! Química dos aldeídos “superiores” (propionaldeído PPN e análogos) (3 reações)
 {C3 1} RCHO + OH = PCO3 #8.50E-12 @ -252;
 {C3 2} RCHO = CO + CCHO + HO2 + RO2R + RO2 #0.016667E-03/R11;
 {C3 3} RCHO + NO3 = HNO3 + PCO3 #1.4E-12 @ 1861;
 ! Química do radical Peroxipropil (5 reações)
 {PA3 1} PCO3 + NO = NO2 + CCHO + RO2R + RO2 #5.1E-12 @ -200;
 {PA3 2} PCO3 + NO2 = PPN #1.95E-28⁻⁴ & 8.4E-12 & 0.27;
 {PA3 3} PCO3 + HO2 = XOOH + CCHO #3.40E-13 @ -800;
 {PA3 4} PCO3 + PCO3 = 2.*RO2R + 2.*RO2 + 2.*CCHO #2.80E-12 @ -530;
 {PA3 5} PPN = NO2 + PCO3 #6.3E-2 @ 12785 & 2.2E16 @ 13435 & 0.27;
 ! Química da Acetona
 {AC 1} ACET + OH = 0.8*MGLY + RO2R + 0.2*R2O2 + HCHO + CCOO2 + PCO3 + RO2 # 1.93E-12^{2.0} @ -0.05;
 ;
 {AC 2} ACET = CCOO2 + HCHO + RO2R + PCO3 + RO2 # 0.0 ;
 ! Química da metil etil cetona e cetonas superiores “lumped ketones”) (2 reações)
 {K4 1} MEK = CCHO + CCO3 + RO2R + RO2 #0.016667E-03/R13;
 {K4 2} MEK + OH = 0.5*CCHO + 0.5*HCHO + 0.5*CCO3 + 0.5*PCO3 + 1.5*RO2 #2.92E-13 @ -414;
 ! Química do Glyoxal (radical HCOCO-O2 ignorado) (5 reações)
 {GL 1} GLY = 0.82*HO2 + 0.45*HCHO + 1.55*CO # 0.0 ;
 {GLY 2} GLY = 0.13*HCHO + 1.87*CO # 0.0 ;
 {GLY 3} GLY + OH = 0.6*OH2 + 1.2*CO + PCO3 {+HCOCO-O2} + 0.4*GPAN # 1.14E-11 ;
 {GLY 4} GLY + NO3 = HNO3 + 0.6*HO2 + 1.2*CO + RCO3 {+HCOCO-O2} # 1.4E-12 @ 1861 ;
 {GLY 5} GPAN = NO2 + RCO3 {+HCOCO-O2} #6.3E-2 @ 12785 & 2.2E16 @ 13435 & 0.27;
 ! Química do Metil glioxal (3 reações)
 {DC3 1} MGLY = CCO3 + HO2 + CO #0.016667E-03/R15;
 {DC3 2} MGLY + OH = CCO3 + CO {+H2O} #1.72E-11;
 {DC3 3} MGLY + NO3 = HNO3 + CCO3 + CO #1.4E-12 @ 1861;
 ! Química dos nitratos orgânicos (1 reação)
 {RN 1} RNO3 + OH = NO2 + 0.155*MEK + 1.05*RCHO + 0.48*CCHO + 0.16*HCHO + 0.11*XC + 1.39*R2O2 + 1.39*RO2 #2.19E-11 @ 709;
 ! Química do fenol (2 reações)
 {PH 1} PHEN + OH = 0.15*RO2NP + 0.85*RO2R + 0.2*GLY + 4.7*XC + RO2 # 2.63E-11 ;
 {PH 2} PHEN + NO3 = HNO3 + BZO # 3.6E-11 ;
 ! Química de “fragmentação de anéis” (2 reações)
 {FR 1} AFG1 = PCO3 # 1.14E-11 ;
 {FR 2} AFG1 = HO2 + CCO3 # 1.0/R15 ;
 {FR 3} AFG2 + OH = PCO3 #1.72E-11;
 {FR 4} AFG2 = HO2 + CO + CCO3 #1.0/R15 ;
 {#0.016667E-03/R16;}
 ! Química do Cresol e outros fenois alifáticos
 ! Química dos radicais fenoxi (5 reações)
 {CR 1} CRES + OH = 0.20*MGLY + 0.15*RO2N + 0.85*RO2R + RO2 + 0.075*CRES + 5.5*XC #4.2E-11;
 {CR 2} CRES + NO3 = HNO3 + BZO + XC #2.1E-11;
 {CR 3} BZO + NO2 = RNO3 + 0.5*CRES + 2.5*XC #1.3E-11 @ -300;
 {CR 4} BZO + HO2 = 0.5*CRES + 2.5*XC #3.40E-13 @ -800;
 {CR 5} BZO = 0.5*CRES + 2.5*XC #1.0E-3;
 ! Química explícita dos álcoois e MTBE (3 reações)
 {ROH 1} MEOH + OH = HO2 + HCHO #5.75E-13 ^2 @ -148;
 {ROH 2} ETOH + OH = CCHO + HO2 #3.24E-12;

{ROH 3} MTBE + OH = 0.41*MEK + 0.39*HCHO + 2.87*XC + 0.37*R2O2 + 0.98*RO2R + 0.02*RO2N + 1.37*RO2 #2.8E-12 ;
 ! Química do metano, acetileno, propano (3 reações)
 ! Referencia: - A detailed mechanism for the gas-phases atmospheric reactions of organic compounds, W. P. Carter, Atmospheric Environment, 24 A, 481, 1990.
 {HC 1} CH4 + OH = HCHO + RO2R + RO2 #6.255E-13²@ 1283;
 {HC 2} PROP + OH = 0.961*RO2R + 0.039*RO2N + 0.303*RCHO + 0.658*ACET # 1.22E-12 ;
 {HC 3} ACEY + OH = 0.7*MGLY + 0.3*HO2 + 0.7*RO2R + 0.7*RO2 # 1.7E-12 ;
 ! Início da química dos compostos orgânicos primários agrupados (“lumped primary organic compounds”) O numero médio de átomos de carbono de cada espécie foi calculado para as cidades brasileiras.
 ! Os coeficientes estequiométricos correspondem a experiência SynUrban91/UNC de Jeffries.
 ! As constantes dos alcanos foram recalculadas para as cidades brasileiras.
 ! Para os alquenos e aromáticos foram usadas as constantes de Jeffries (calculadas pelo grupo de Carter) porque a distribuição de compostos é muito similar.
 ! Química dos alcanos (2 reações)
 ! ALK1 = Alcanos com k(OH) < 1. E4 /ppm min
 ! ALK2 = Alcanos com k(OH) > 1. E4 /ppm min
 {HC5 1} ALK1 + OH = 0.918*RO2R + 0.082*RO2N {+ 0.0*HO2} + 0.576*R2O2 + 1.576*RO2 + 0.069*HCHO + 0.352*CCHO + 0.199*RCHO + 0.599*MEK {+ 0.00*CO} + 0.534*XC #3.8996E-12;
 {HC8 1} ALK2 + OH = 0.763*RO2R + 0.237*RO2N {+ 0.0*HO2} + 0.945*R2O2 + 1.945*RO2 + 0.056*HCHO + 0.054*CCHO + 0.241*RCHO + 1.110*MEK + 0.043*CO + 1.129*XC #8.2057E-12;
 ! Química do etileno (4 reações)
 {OL 1} ETHE + OH = 1.56*HCHO + 0.22*CCHO + RO2R + RO2 #2.15E-12 @ -411;
 {OL 2} ETHE + O3 = HCHO + 0.12*HO2 + 0.44*CO + 0.56*XC #1.2E-14 @ 2634;
 {OL 3} ETHE + O = HCHO + HO2 + CO + RO2R + RO2 #1.04E-11 @ 792;
 {OL 4} ETHE + NO3 = NO2 + 2.0*HCHO + R2O2 + RO2 #3.7E-12 @ 2925;
 ! Química dos alquenos (12 reações)
 ! OLE1 = RC=C
 {OL1 a} OLE1 + OH = 0.914*HCHO + 0.312*CCHO + 0.601*RCHO {+ 0.0*MEK} + 0.914*RO2R + 0.086*RO2N + RO2 + 0.416*XC #3.054E-11;
 {OL1 b} OLE1 + O3 = 0.551*HCHO + 0.270*CCHO + 0.329*RCHO + 0.186*MEK {+ 0.0*MGLY} + 0.295*CO {+ 0.000*CCO3 + 0.000*PCO3} + 0.165*HO2 + 0.060*OH + 0.135*RO2R {+ 0.0*R2O2} + 0.135*RO2 {extra sc + 0.896*XC} #1.167E-17;
 {OL1 c} OLE1 + O = 0.400*HO2 + 0.500*MEK + 0.500*RCHO + 0.206*XC #4.118E-12;
 {OL1 d} OLE1 + NO3 = NO2 + 1.000*HCHO + 0.342*CCHO + 0.658*RCHO {+ 0.0*MEK} + R2O2 + RO2 + 0.475*XC #1.152E-14;
 ! OLE2 = RC=CR
 {OL2 a} OLE2 + OH = 0.263*HCHO + 0.698*CCHO + 0.737*RCHO + 0.105*MEK + 0.943*RO2R + 0.057*RO2N + RO2 {+ 0.273*XC} #6.451E-11;
 {OL2 b} OLE2 + O3 = 0.256*HCHO + 0.493*CCHO + 0.391*RCHO + 0.319*MEK {+ 0.001*MGLY + 0.176*CO} {+ 0.005*CCO3 + 0.005*PCO3} + 0.177*HO2 +

```

0.103*OH + 0.207*RO2R + 0.016*R2O2 +
0.223*RO2 {+ 0.781*XC} #1.373E-16;
{OL2 c} OLE2 + O = 0.400*HO2 +
0.500*MEK + 0.500*RCHO {+ 1.316*XC} #2.587E-11;
{OL2 d} OLE2 + NO3 = NO2 + 0.279*HCHO
+ 0.740*CCHO + 0.782*RCHO + 0.112*MEK +
R2O2 + RO2 {+ 0.301*XC} #9.261E-13;
! OLE3 = isopreno
{OL3 a} OLE3 + OH = 1.000*HCHO
{+ 0.000*CCHO} + 1.000*RCHO
{+ 0.000*MEK} + 1.000*RO2R
{+ 0.000*RO2N} + RO2 + 1.000*XC #7.716E-11;
{OL3 b} OLE3 + O3 = 0.500*HCHO +
0.150*CCHO + 0.500*RCHO + 0.210*MEK
{+ 0.000*MGLY} + 0.295*CO {+ 0.000*CCO3
+ 0.000*PCO3} + 0.165*HO2 + 0.060*OH
+0.135*RO2R {+ 0.000*R2O2} + 0.135*RO2
{extra sc} + 1.565*XC #4.854E-17;
{OL3 c} OLE3 + O = 0.400*HO2
{+ 0.000*HCHO} + 0.500*MEK +
0.500*RCHO + 1.500*XC #4.693E-11;
{OL3 d} OLE3 + NO3 = NO2 +
1.000*HCHO {+ 0.000*CCHO} + 1.000*RCHO
{+ 0.000*MEK} + R2O2 + RO2 + 1.000*XC #3.060E-12;
! Química dos Aromáticos (3 reações)
{AR 1} ARO1 + OH = 0.258*CRES +
0.378*AFG2 + 0.121*MGLY + 0.258*HO2 +
0.742*RO2R + 0.742*RO2 + 3.752*XC #5.869E-12;
{AR 2} ARO2 + OH = 0.180*CRES +
0.627*AFG2 + 0.452*MGLY + 0.180*HO2 +
0.820*RO2R + 0.820*RO2 + 4.002*XC
{+ 0.0*RO2N} #2.767E-11;
{AR 3} BENZ + OH = 0.207*MGLY +
0.236*HO2 + 0.236*PHE + 0.761*RO2R
+ 0.49*AFG1 + 0.761*RO2 # 2.5E-12;
! Não-reativos
{NR 1} NR = NR #1.0E-16;
! Reações de parede
{W 1} NO2 = W # 1.E-07;
{W 2} O3 = W # 1.E-07;
{W 3} P = NO + OH + P # 4.E-06;
{W4} NO = W # 1.E-07;
< (MECH)

```

Nota: As constantes de velocidade para as reações térmicas são expressas usando a seguinte nomenclatura:

O formato utilizado pelo programa é compulsório. Nele todas as constantes devem ser precedidas do símbolo # . O símbolo @ indica o termo exponencial da expressão de Arrhenius enquanto a constante C é E_a / R (a energia de ativação dividida pela constante dos gases). O símbolo ^ indica o termo dependente da temperatura, usado em algumas expressões de velocidade, onde B é o expoente desse termo. As constantes dependentes da pressão são indicadas como uma função de k_0 , a constante para o limite de baixas pressões, e k_i , a constante para pressões altas. Tanto k_0 como k_i podem ser colocadas da forma de Arrhenius. As constantes para as reações fotoquímicas são entradas no formato *constante/Ln* ou *constante/Rn* . Ln são fatores absolutos contidos num arquivo auxiliar, como função do ângulo do zênite. Rn são fatores relativos ao fator L1, ou seja, todos os valores Rn serão multiplicados pelos valores de L1 em função do ângulo do zênite.

Apêndice 2. Modelo atmosférico de trajetórias.

DESCRIÇÃO

O modelo atmosférico utilizado foi o OZIPR ("Kinetic Model and Ozone Isoleth Package for Research"), versão para pesquisa do programa OZIP ("Kinetic Model and Ozone Isoleth Package") da U.S.-EPA.

O modelo permite a simulação da formação de ozônio e outros poluentes secundários em atmosferas urbanas. Calcula também os valores máximos (média horária) para um conjunto de condições iniciais, concentrações de precursores, parâmetros meteorológicos e de transporte e emissões. Estes resultados permitem calcular as "isopletas de ozônio", curvas de igual concentração de ozônio (valor máximo), em função das concentrações de óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis para um dado ambiente urbano. Os resultados permitem fazer previsões e elaborar estratégias de controle ambiental.

Os dados de entrada requeridos para a simulação são:

- Composição detalhada de compostos orgânicos voláteis para o local da simulação conforme a classificação adotada no módulo cinético.
- Concentrações iniciais de NO, NO2 e NOx totais, compostos orgânicos voláteis, monóxido de carbono e metano para o local da simulação.
- Dados meteorológicos: temperatura, pressão e umidade horárias, altura da camada de inversão ao início e ao final do dia para o local da simulação.
- Emissões primárias horárias para o local da simulação.
- Localização geográfica e data para o cálculo do fluxo solar actínico.
- Coeficientes de deposição seca e úmida das diferentes espécies químicas, valores horários para o local da simulação.
- q Módulo cinético, com os correspondentes valores de constantes de velocidade para as reações térmicas e fotoquímicas.

Os dados de saída são:

- Concentrações horárias de todas as espécies químicas (compostos primários e secundários) sem resolução espacial.
- Isopletas de ozônio e outros poluentes secundários para um dado cenário.

Para a obtenção de resultados com resolução espacial, deve ser utilizado um modelo em três dimensões. Nesse caso, os dados acima deverão ter resolução espacial de mesma ou melhor qualidade que os resultados calculados. Estas não são, certamente, as condições para a RMPA, pelo que se recomenda o uso de um modelo de trajetórias que representa um ponto da matriz espacial.

DISPONIBILIDADE

O programa só pode ser utilizado pelas pessoas ou instituições que tenham solicitado os direitos correspondentes ao distribuidor: **Office of Air Quality Planning and Standards Technology Transfer Network**

Support Center for Regulatory Air Models
Environmental Protection Agency
Telnet TTNBBS.RTPNC.EPA.GOV

Outras informações poderão ser obtidas através da Internet, na página da U.S.EPA. A utilização do programa requer disponibilidade de Fortran, Windows e MS-DOS, assim como conhecimentos de computação, físico-química ambiental e programas gráficos.