

**INSTITUTO
DE QUÍMICA**

Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Projeto de Curso
Estudo teórico da formação de ozônio pela combustão de álcool.
Simulação do Mecanismo de Reação.**

Felipe Santiago Soares

Orientadora: Professora Graciela Arbilla de Klachquin
Departamento de Físico-Química

Rio de Janeiro, RJ, Brasil
2012-2

**Estudo teórico da formação de ozônio pela combustão de álcool.
Simulação do Mecanismo de Reação.**

Felipe Santiago Soares

Trabalho Submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química da UFRJ
como parte dos requisitos para concluir o projeto de curso.

Avaliado por:

Prof. D.Sc. Roberto Salgado Amado

Profa. D. Sc. Rosa Cristina Dias Peres

.RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO DE OZÔNIO PELA COMBUSTÃO DE ÁLCOOL. SIMULAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO

ALUNO: Felipe Santiago Soares

ORIENTADORA: Professora Graciela Arbilla de Klachquin, DFQ, Instituto de Química-UFRJ

As emissões veiculares são a maior fonte de poluição nas grandes cidades, e seus efeitos nocivos são percebidos pela população, vegetação local e até na deterioração de materiais. Estas emissões podem ser compostos primários oriundos dos processos de combustão, principalmente nos motores dos veículos, e perdas evaporativas, que dependem da composição dos combustíveis e da qualidade dos motores (Shi et al., 2008). Os compostos orgânicos (COV) emitidos nos processos de combustão podem reagir na troposfera na presença da luz com radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$, oxigênio e os óxidos de nitrogênio, formando o ozônio, e outros oxidantes fotoquímicos. Nos últimos anos, tem sido realizados esforços no sentido de desenvolver combustíveis menos poluentes como os alcoóis, e os ésteres. Em 2004, Pereira et al. apresentaram resultados experimentais obtidos numa câmara de reação onde foram determinados os níveis de ozônio obtidos por reação de vapores de etanol e de gasool.

O objetivo geral deste projeto foi construir um modelo químico para reproduzir e explicar os dados experimentais de literatura para a combustão do etanol (Pereira et al., 2004), especialmente os níveis elevados de ozônio para tempos de reação de mais de duas horas. Foram investigados quatro casos para a modelagem do ozônio: etanol puro, etanol com diferentes níveis de radiação solar, etanol contaminado com acetaldeído em concentrações relativas de 0,01%, 0,1%, 1% e 10%, e por fim etanol contaminado com acetaleído em concentrações relativas de 0,01% a 1% respectivamente.

Nos dois primeiros casos, as concentrações de ozônio calculadas foram inferiores aos valores do trabalho experimental. A influência da radiação solar é praticamente inexistente neste modelo, e a concentração de ozônio obtida na curva do etanol contaminado com acetaldeído 1% teve um valor de 130 ppb para o tempo de 250 min, próximo ao valor de referência do sistema experimental de 170 ppb, sugerindo que valores acima de 1% podem causar um aumento significativo das concentrações de ozônio fornecendo valores comparáveis aos obtidos nos experimentos.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
2. Objetivos	02
2.1. Mecanismo de reação.....	02
3. Metodologia.....	03
3.1. Simulação Numérica.....	03
3.2. Mecanismo de reação para o etanol, num reator fechado.....	04
4. Resultados e Discussão.....	07
4.1. Resultados para etanol puro: Caso básico.....	07
4.2. Resultados obtidos para etanol com diferentes níveis de radiação Solar.....	11
4.3. Resultados obtidos para etanol contaminado com acetaldeído em concentrações relativas de 0,01%, 0,1%, 1% e 10%.....	14
4.4 Resultados obtidos para etanol contaminado com acetaldeído em concentrações relativas de 0,01% a 1%.....	17
5. Conclusões.....	21
6. Bibliografia.....	21

Apêndice 1 - Modelo de entrada dos dados usando o programa “tutor” DIFFDAT... 23

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Compostos químicos utilizados no mecanismo da reação do etanol...04
Tabela 2. Mecanismo de reação completo do etanol com os coeficientes de velocidade de cada reação em unidades de molécula $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ a 25°C.....05

INDICE DE FIGURAS

Figura 01- Concentrações de etanol em função do tempo calculadas para o caso base.....	08
Figura 02- Concentrações de NO em função do tempo calculadas para o caso base.....	08
Figura 03- Concentrações de NO ₂ em função do tempo calculadas para o caso base.....	09
Figura 04- Concentrações de acetaldeído em função do tempo calculadas para o caso base.....	09
Figura 05- Concentrações de ozônio em função do tempo calculadas para o caso base.....	10
Figura 06- Concentrações de etanol em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.....	11
Figura 07- Concentrações de NO em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.....	12
Figura 08- Concentrações de NO ₂ em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.....	12
Figura 09- Concentrações de acetaldeído em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.....	13
Figura 10- Concentrações de ozônio em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.....	13
Figura 11- Concentrações de etanol em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).....	15
Figura 12- Concentrações de acetaldeído em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).....	15
Figura 13- Concentrações de NO em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).....	16

Figura 14- Concentrações de NO ₂ em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).....	16
Figura 15- Concentrações de ozônio em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).....	17
Figura 16- Concentrações de etanol em função do tempo considerando níveis de contaminação com acetaldeído entre 0,1% e 1%.....	18
Figura 17- Concentrações de acetaldeído em função do tempo considerando níveis de contaminação com acetaldeído entre 0,1% e 1%.....	18
Figura 18- Concentrações de NO em função do tempo considerando níveis de contaminação com acetaldeído entre 0,1% e 1%.....	19
Figura 19- Concentrações de NO ₂ em função do tempo considerando níveis de contaminação com acetaldeído entre 0,1% e 1%.....	19
Figura 20- Concentrações de ozônio em função do tempo considerando níveis de contaminação com acetaldeído entre 0,1% e 1%.....	20

1. Introdução.

As emissões veiculares são a maior fonte de poluição nas grandes cidades, e seus efeitos nocivos são percebidos pela população, vegetação local e até na deterioração de materiais. O impacto destas estão relacionadas aos compostos primários oriundos da emissão de veículos no processo de combustão associados com perdas evaporativas que dependem da composição dos combustíveis, da qualidade dos motores, do tratamento dos gases de escapamento e das condições de uso do veículo (Shi et al., 2008). Além destes compostos, há os compostos secundários que são formados pela reação na atmosfera a partir da mistura inicialmente emitida das fontes veiculares, que dependem da reatividade de cada um dos seus compostos, da temperatura, da radiação solar e da concentração de outros compostos presentes na atmosfera.

O monitoramento da qualidade do ar tem relevada uma grande importância para a definição de políticas de abatimento da poluição atmosférica. É através da rede de monitoramento que se pode constatar a evolução de poluentes e aferir a eficácia dos processos de controle de emissões (Landmann, 2004).

Nos últimos anos, tem sido realizados esforços no sentido de desenvolver e/ou introduzir combustíveis renováveis e menos poluentes. Entre esses combustíveis encontram-se os alcoóis, principalmente o etanol, e os ésteres, como o biodiesel. A influência da composição dos combustíveis na composição do ar urbano está bem documentada (Rodrigues et al., 2007; Martins et al, 2007; Nuguyen et al., 2001; Schifter et al. , 2001a, 2001b). Em 2004, Pereira et al. apresentaram resultados experimentais obtidos numa câmara de reação onde foram determinados os níveis de ozônio obtidos por reação de vapores de etanol e de gasool.

Os compostos orgânicos (COV) emitidos nos processos de combustão dos motores podem reagir na atmosfera com radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$, na presença da luz, do oxigênio e dos óxidos de nitrogênio, formando o ozônio, os compostos orgânicos e os oxidantes fotoquímicos. Assim, a fotoxidação dos COV através da reação com radicais $\cdot\text{OH}$ resulta na formação de radicais hidroperoxi $\cdot\text{OOH}$, que por sua vez transformam o

NO (diretamente emitido pelos veículos) em NO_2 , sendo este o precursor do ozônio. Estas reações estão bem descritas na literatura (Atkinson, 2000) onde cada composto orgânico apresenta um coeficiente de velocidade de reação, sendo os alquenos os mais reativos.

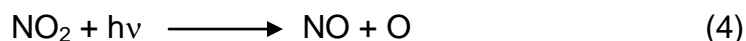
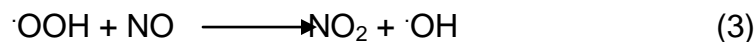
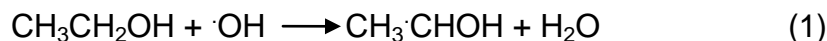
Para se ter uma total compreensão dos problemas causados pela poluição do ar, se faz necessário saber onde ocorrem os valores máximos das concentrações dos gases e do material particulado em diferentes locais geográficos. Por isso modelos matemáticos são eficientes para tal efeito, pois são através deles que é possível construir cenários simulados das concentrações de poluentes atmosféricos (Landmann, 2004).

2. Objetivos.

O objetivo geral deste projeto é construir um modelo químico para reproduzir e explicar os dados experimentais de literatura para a combustão do etanol (Pereira et al., 2004), especialmente os níveis elevados de ozônio para tempos de reação de mais de duas horas.

2.1. Mecanismo de reação.

As reações envolvendo etanol, que levam a formação do ozônio e compostos carbonílicos na presença de O_2 , óxidos de nitrogênio e radiação solar, são descritas abaixo (Pereira et al., 2004):



Onde o M representa os compostos inertes na atmosfera

A reação é iniciada pela abstração de hidrogênio com a formação de um radical que reage com o oxigênio. O radical $\cdot\text{OOH}$ reage com NO formando novamente radicais $\cdot\text{OH}$ e NO_2 que formará ozônio através do processo fotoquímico mostrado nas equações (4) e (5). O acetaldeído formado na reação (2) reage posteriormente com outros radicais $\cdot\text{OH}$ iniciando um processo de reações consecutivas que levam a formação de mais ozônio. Desta forma, os processos que acontecem na troposfera são complexos e envolvem um grande número de espécies e interações simultâneas, tornando impossível o tratamento dos mecanismos envolvidos de forma analítica. É preciso, então, resolver de forma numérica o sistema de equações diferenciais acopladas, resultante do modelo proposto (Pimentel et al., 1996).

Neste trabalho, um mecanismo explícito para a reação do etanol com radicais OH , numa mistura NO_x – ar, foi simulado resolvendo as equações diferenciais ordinárias usando o método Runge-Kutta-4-semi-implícito.

O presente mecanismo considera 33 espécies, 56 reações e foi proposto com base ao mecanismo desenvolvido por Pimentel e Arbilla (1996) para simular a química da troposfera poluída por veículos movidos a álcool.

As expressões para os coeficientes de velocidade específica de cada reação foram extraídas de Finlayson (1986) e Atkinson (1992) e corrigidas, quando necessário, para a temperatura ambiente. No caso das reações fotoquímicas, os coeficientes foram estimados a partir do trabalho de Pimentel e Arbilla (1996).

3. Metodologia.

3.1. Simulação numérica

O processo químico é descrito através de um mecanismo de reação, ou seja um conjunto de reações químicas elementares (que descrevem cada uma das etapas de reação). Para um sistema com i espécies químicas e j reações químicas, é possível escrever um sistema de equações diferenciais ordinárias (uma para cada espécie química), da forma:

$$\partial c_i(t)/\partial t = f(k_j, c_i(t))$$

onde $\partial c_i(t)/\partial t$ é a derivada da concentração de cada espécie com o tempo t e f é uma função que depende dos coeficientes de velocidade k_j e das concentrações $c_i(t)$.

Por se tratar de um sistema de equações acopladas, não é possível uma solução analítica. Neste trabalho foi realizada integração numérica usando o pacote computacional KINAL (Turanyi, 1990), de domínio público, que usa o método matemático Runge-Kutta-4-semi-implícito.

Os dados de entrada são organizados usando um programa “tutor” chamado DIFFDAT. Um exemplo do processo de organização dos dados de entrada e dos resultados obtidos é dado no Apêndice 1.

3.2. Mecanismo de reação para o etanol, num reator fechado.

A seguir é apresentado o mecanismo de reação do etanol para o caso em que o experimento é realizado numa câmara de reação (reator) semelhante à utilizada nos experimentos.

Na Tabela 1 são apresentados os compostos químicos e seus nomes como usados no programa KINAL. O número de caracteres relacionados aos nomes dos compostos no mecanismo não podem ultrapassar a oito. Por isto, quando possível foi usada a fórmula química do próprio composto e, do contrário, foram usados outros nomes similares que representam o composto.

Tabela 1. Compostos químicos utilizados no mecanismo de reação do etanol.

	Compostos químicos	Nomenclatura	Nome no mecanismo
1.	O (³ P)	Oxigênio Triplete	O3P
2.	O (¹ D)	Oxigênio Singlete	O1D
3.	M	Gás colisionante	M
4.	O ₂	Oxigênio	O2
5.	O ₃	Ozônio	O3
6.	HO	Radical hidroxila	HO·
7.	HO ₂	Radical hidroperóxido	HO2·
8.	NO	Monóxido de nitrogênio	NO

9.	NO ₂	Dióxido de nitrogênio	NO2
10.	NO ₃	Trióxido de nitrogênio	NO3
11.	N ₂ O ₅	Pentóxido de dinitrogênio	N2O5
12.	HNO ₃	Ácido nítrico	HNO3
13.	HO ₂ NO ₂	Ácido peroxi nítrico	HO2NO2
14.	H ₂ O	água	H2O
15.	H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio	H2O2
16.	HONO	Ácido nitroso	HONO
17.	CO	Monóxido de carbono	CO
18.	CO ₂	Gás carbônico	CO2
19.	N ₂ O	Monóxido de dinitrogênio	N2O
20.	CH ₄	metano	CH4
21.	CH ₃ O ₂	Radical metil peroxi	CH3O2·
22.	HCHO	Formaldeído	HCHO
23.	H ₂	Hidrogênio	H2
24.	CH ₃ O	Radical metil hidroxi	CH3O
25.	HCO ₂ H	radical	HCO2H·
26.	CH ₃ CHO	Acetaldeído	ACETAL
27.	CH ₃ CO ₃	Radical Peroxi Acil	CH3CO3·
28.	CH ₃ CO ₃ NO ₂	Peroxiacetilnitrato	PAN
29.	CH ₃ CO ₃ H	radical	CH3CO3H·
30.	CH ₃ ONO ₂	radical	CH3ONO2·
31.	CH ₃ OOH	radical	CH3OOH·
32.	CH ₃ CO ₂ H	radical	CH3CO2H·
33.	CH ₃ CH ₂ OH	etanol	ETANOL

Na Tabela 2 é mostrado o mecanismos de reação completo do etanol com os coeficientes de velocidade de cada reação em unidades de molécula cm⁻³ s⁻¹ (reações bimoleculares) e s⁻¹ (reações unimoleculares) 25°C.

Tabela 2. Mecanismo de reação completo do etanol.

1. $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$	$k_1 = 2,78 \times 10^{-14}$
2. $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$k_2 = 5,94 \times 10^{-15}$
3. $O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	$k_3 = 2,30 \times 10^{-8}$
4. $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$k_4 = 4,01 \times 10^{-11}$
5. $O_3 + HO \rightarrow O_2 + NO_2$	$k_5 = 6,63 \times 10^{-14}$
6. $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$	$k_6 = 1,92 \times 10^{-14}$
7. $O(^3P) + NO_2 \rightarrow O_2 + NO$	$k_7 = 9,72 \times 10^{-12}$
8. $O_3 + HO_2 \rightarrow 2 O_2 + HO$	$k_8 = 1,87 \times 10^{-15}$
9. $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$	$k_9 = 8,28 \times 10^{-12}$
10. $NO_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + NO$	$k_{10} = 4,26 \times 10^{-3}$
11. $O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	$k_{11} = 3,23 \times 10^{-17}$
12. $NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$k_{12} = 6,30 \times 10^{-11}$
13. $NO_2 + HO \rightarrow HNO_3$	$k_{13} = 1,34 \times 10^{-11}$
14. $HO_2 + NO_2 \rightarrow HO_2NO_2$	$k_{14} = 2,70 \times 10^{-12}$
15. $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 HO$	$k_{15} = 2,30 \times 10^{-10}$
16. $2 HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$	$k_{16} = 2,53 \times 10^{-12}$
17. $NO + NO_3 \rightarrow 2 NO_2$	$k_{17} = 2,65 \times 10^{-11}$
18. $M + N_2O_5 \rightarrow M + NO_2 + NO_3$	$k_{18} = 1,09 \times 10^{-11}$
19. $H_2O_2 + HO \rightarrow HO_2 + H_2O$	$k_{19} = 1,70 \times 10^{-12}$
20. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO$	$k_{20} = 4,09 \times 10^{-6}$
21. $HO_2NO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2$	$k_{21} = 0,0853$
22. $NO + HO \rightarrow HONO$	$k_{22} = 1,12 \times 10^{-11}$
23. $HONO + h\nu \rightarrow NO + HO$	$k_{23} = 1,63 \times 10^{-3}$
24. $HONO + HO \rightarrow NO_2 + H_2O$	$k_{24} = 4,90 \times 10^{-12}$
25. $CO + HO + (O_2) \rightarrow HO_2 + CO_2$	$k_{25} = 2,70 \times 10^{-13}$
26. $NO_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + NO_2$	$k_{26} = 9,61 \times 10^{-2}$
27. $NO_3 + h\nu \rightarrow O_2 + NO$	$k_{27} = 2,20 \times 10^{-02}$
28. $O(^1D) + N_2O \rightarrow 2 NO$	$k_{28} = 1,00 \times 10^{-08}$
29. $CH_4 + HO + (O_2) \rightarrow H_2O + CH_3O_2$	$k_{29} = 2,26 \times 10^{-11}$
30. $HNO_3 + HO \rightarrow NO_3 + H_2O$	$k_{30} = 1,33 \times 10^{-13}$
31. $O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2 + HCHO$	$k_{31} = 1,50 \times 10^{-11}$
32. $HCHO + HO + (O_2) \rightarrow HO_2 + H_2O + CO$	$k_{32} = 9,57 \times 10^{-12}$
33. $NO + CH_3O_2 \rightarrow NO_2 + CH_3O$	$k_{33} = 7,68 \times 10^{-12}$
34. $O_2 + CH_3O \rightarrow HO_2 + HCHO$	$k_{34} = 1,40 \times 10^{-15}$
35. $H_2O + (O_2) + h\nu \rightarrow HO_2 + HO$	$k_{35} = 3,57 \times 10^{-14}$
36. $HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$	$k_{36} = 4,30 \times 10^{-6}$
37. $HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow NO_3 + HO$	$k_{37} = 2,76 \times 10^{-3}$
38. $HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	$k_{38} = 1,94 \times 10^{-5}$
39. $HCHO + h\nu + 2(O_2) \rightarrow HO_2 + CO$	$k_{39} = 1,76 \times 10^{-5}$
40. $N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k_{40} = 4,20 \times 10^{-4}$

41. HCHO + HO + (O ₂) --> HO ₂ + HCO ₂ H	k ₄₁ = 6,82x10 ⁻¹³
42. HO ₂ + HCHO --> HO + HCO ₂ H	k ₄₂ =2,30x10 ⁻¹⁶
43. 2 HO --> H ₂ O ₂	k ₄₃ =4,30x10 ⁻¹²
44. ACETAL + hν + 2 (O ₂) --> HO ₂ + CO + CH ₃ O ₂	k ₄₄ =3,56x10 ⁻⁶
45. HO + ACETAL + 2(O ₂) --> H ₂ O + CH ₃ CO ₃	k ₄₅ =1,58x10 ⁻¹¹
46. NO ₃ + ACETAL + (O ₂) --> HNO ₃ + CH ₃ CO ₃	k ₄₆ =2,73x10 ⁻¹³
47. NO ₂ + CH ₃ CO ₃ + (O ₂) --> PAN	k ₄₇ =3,60x10 ⁻¹²
48. PAN --> NO ₂ + CH ₃ CO ₃	k ₄₈ =3,57x10 ⁻⁴
49. NO + CH ₃ CO ₃ + (O ₂) --> NO ₂ + CO ₂ + CH ₃ O ₂	k ₄₉ =2,00x10 ⁻¹¹
50. HO ₂ + CH ₃ CO ₃ --> O ₂ + CH ₃ CO ₃ H	k ₅₀ =2,98x10 ⁻¹²
51. NO ₂ + CH ₃ O --> CH ₃ ONO ₂	k ₅₁ =3,30x10 ⁻¹³
52. NO ₂ + CH ₃ O --> HONO + HCHO	k ₅₂ =3,67x10 ⁻¹⁴
53. HO ₂ + CH ₃ O ₂ --> O ₂ + CH ₃ OOH	k ₅₃ =4,87x10 ⁻¹²
54. CH ₃ O ₂ + CH ₃ CO ₃ --> O ₂ + HCHO + CH ₃ CO ₂ H	k ₅₄ =5,50x10 ⁻¹²
55. HNO ₃ + hν --> NO ₂ + HO	k ₅₅ =7,11x10 ⁻⁷
56. HO + ETANOL --> HO ₂ + ACETAL	k ₅₆ = 3,24x 10 ⁻¹²

4. Resultados e Discussão

4.1. Resultados para etanol puro: caso básico

As concentrações iniciais usadas foram semelhantes às utilizadas nos experimentos de Pereira et al. (2004):

Etanol: $2,46 \times 10^{14}$ moléculas cm⁻³

H₂O: $1,00 \times 10^{18}$ moléculas cm⁻³

NO: $9,00 \times 10^{12}$ moléculas cm⁻³

O₂: $5,00 \times 10^{18}$ moléculas cm⁻³

M: $2,50 \times 10^{19}$ moléculas cm⁻³

Para os outros compostos foram usadas concentrações iniciais iguais a zero. Esse modelo foi chamado de caso básico.

Os resultados obtidos com esses dados são apresentados nas Figuras de 01 a 05, onde são mostrados as concentrações dos compostos etanol (CH₃CH₂O), ozônio

(O₃), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), e acetaldeído (CH₃CHO), em função do tempo.

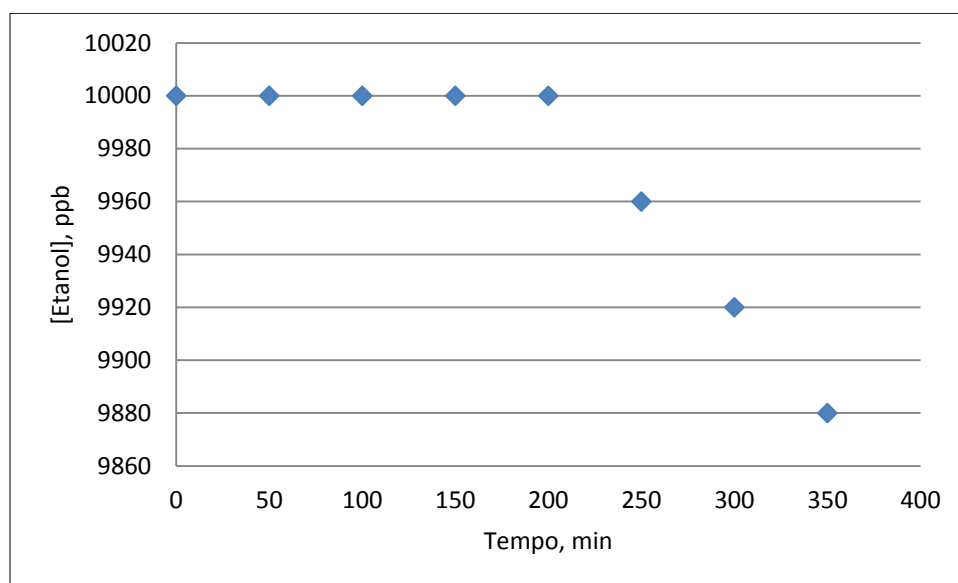


Figura 01- Concentrações de etanol em função do tempo calculadas para o caso base.

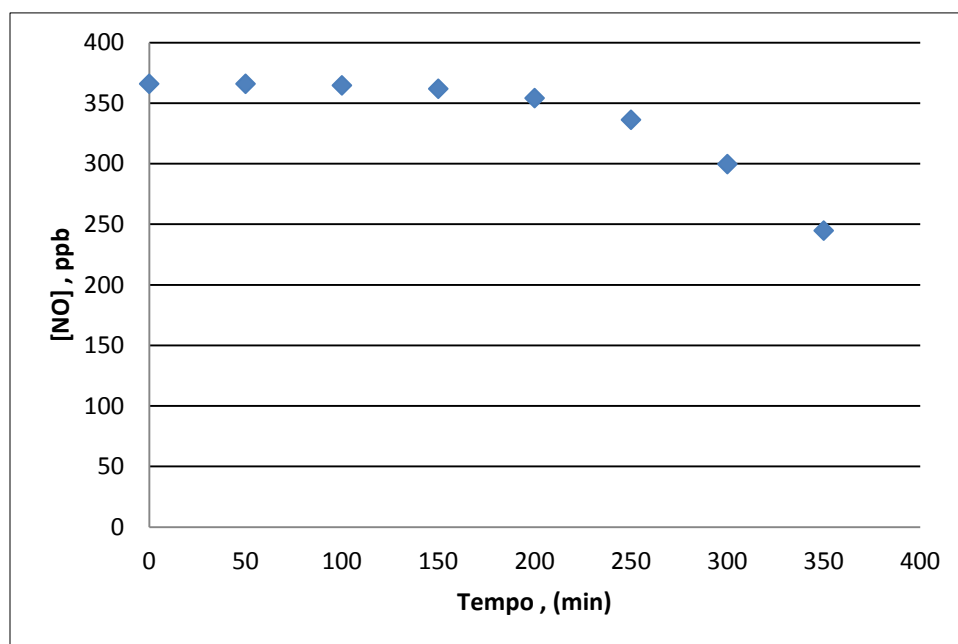


Figura 02- Concentrações de NO em função do tempo calculadas para o caso base.

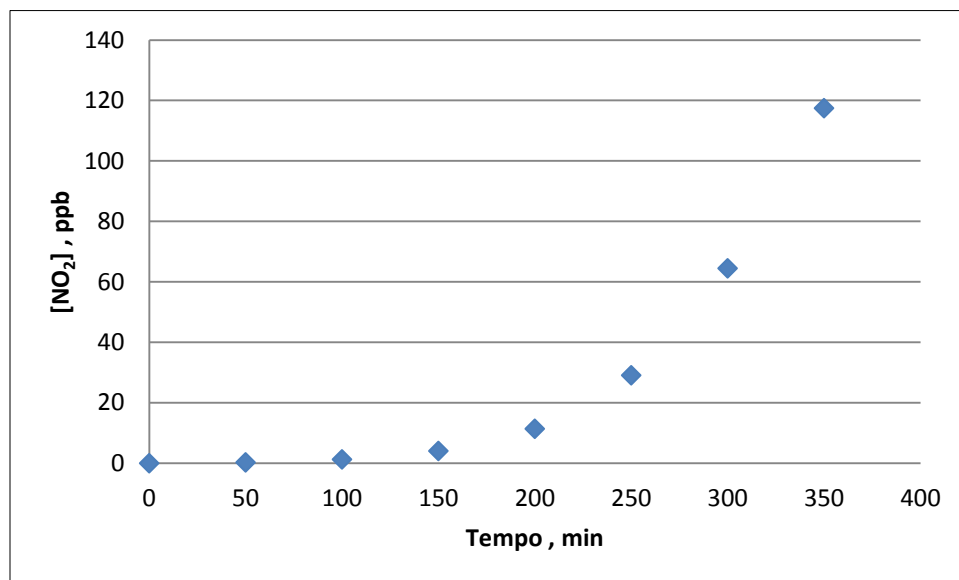
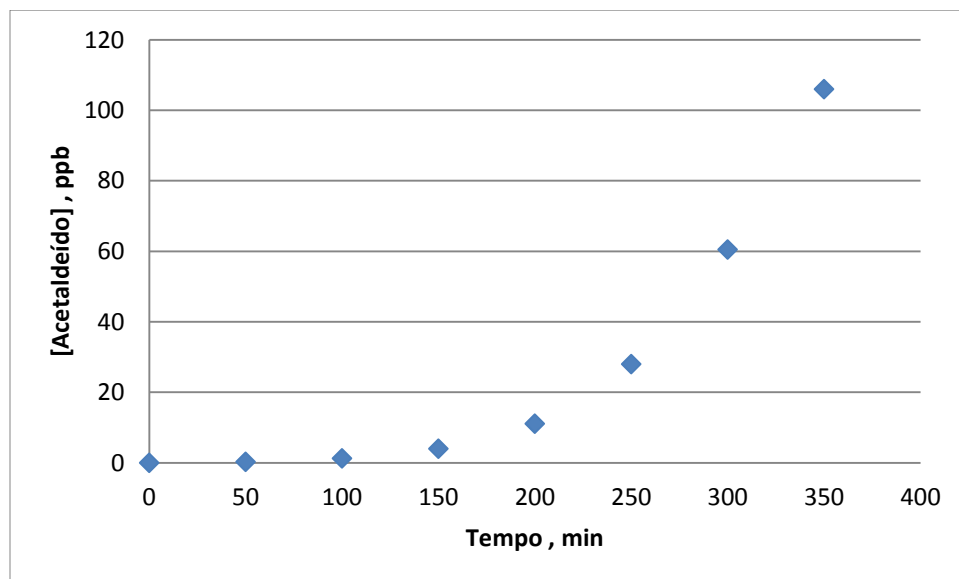
Figura 03- Concentrações de NO₂ em função do tempo calculadas para o caso base.

Figura 04- Concentrações de Acetaldeído em função do tempo calculadas para o caso base.

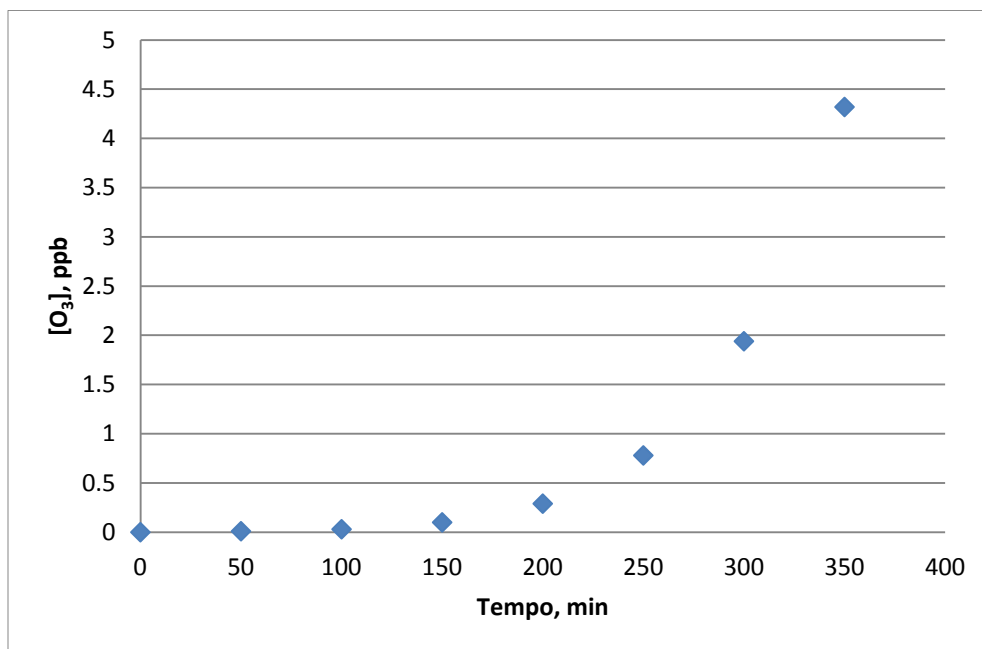
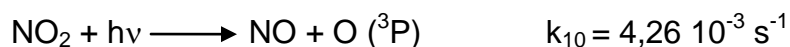


Figura 05- Concentrações de Ozônio em função do tempo calculadas para o caso base.

Os perfis de concentrações das espécies investigadas em função do tempo mostram o comportamento esperado, contudo as suas respectivas concentrações obtidas são muito menores que os resultados experimentais. Analisando a figura 05 relativa a modelagem do ozônio, no tempo de 250 min a concentração obtida foi equivalente a 0,8 ppb, enquanto que no sistema experimental, para esse mesmo tempo, a concentração medida foi aproximadamente de 170 ppb. Como um modelo semelhante referente ao trabalho de Pimentel e Arbilla em 1996 tinha fornecido resultados consistente para o estudo em atmosfera aberta, foram exploradas outras possibilidades para esta discordância. Em particular foi analisada a influência da intensidade do nível de radiação da luz, já que no experimento realizado no laboratório do Professor Jailson Andrade da UFBA não houve esse controle.

4.2. Resultados obtidos para etanol puro com diferentes níveis de radiação solar.

Para investigar o efeito da radiação solar na reação do etanol com radical hidroxila, o coeficiente da reação (10):



que forma os átomos de oxigênio, precursores de ozônio, foi aumentado em: 2, 4, 6, 8 e 10 vezes com respeito ao valor original. O aumento deste coeficiente equivalente ao aumento da radiação solar, já que este coeficiente é o produto da intensidade da luz incidente e o coeficiente fotoquímico. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 06 a 10.

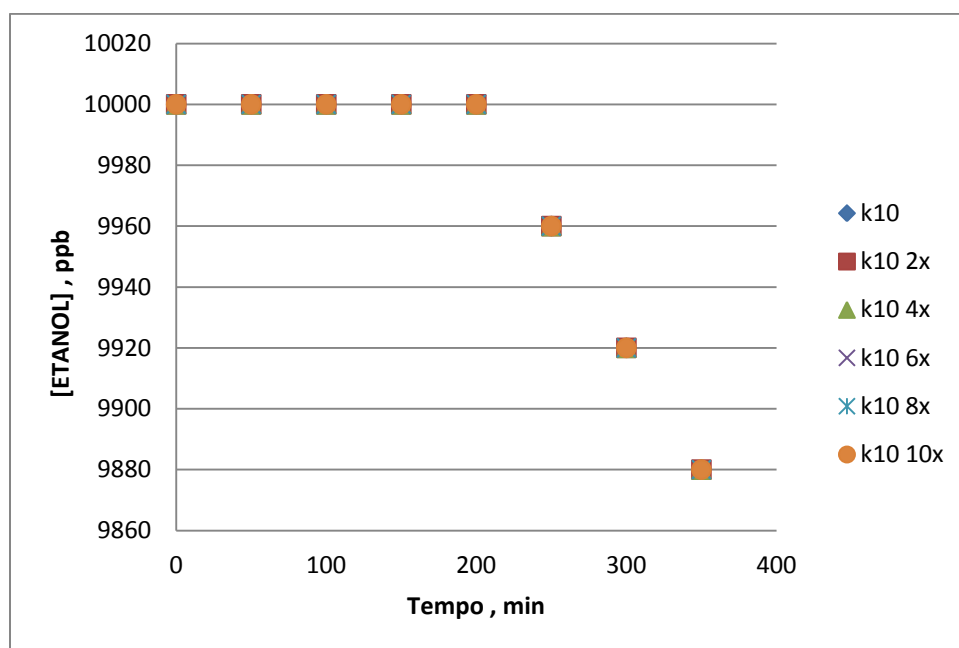


Figura 06- Concentrações de etanol em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.

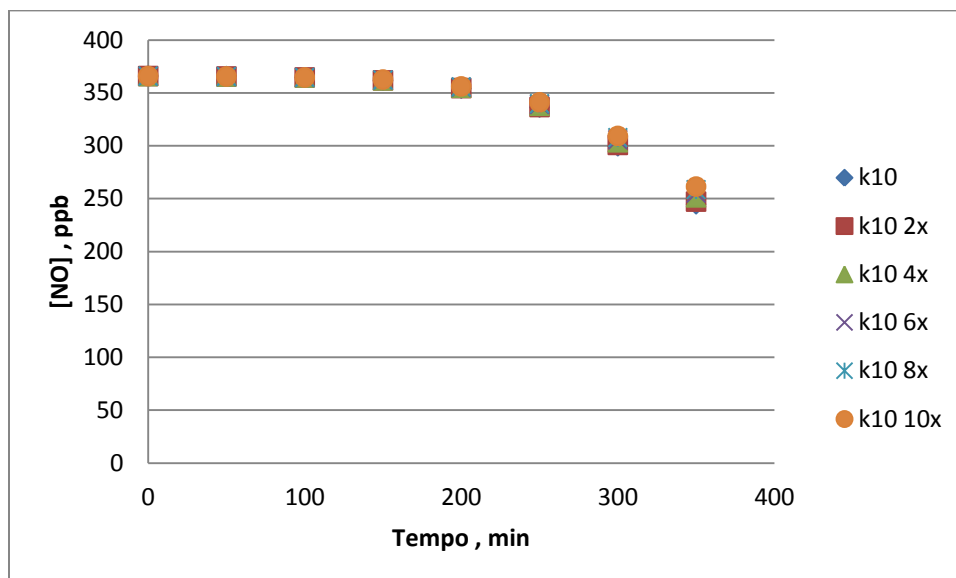


Figura 07- Concentrações de NO em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.

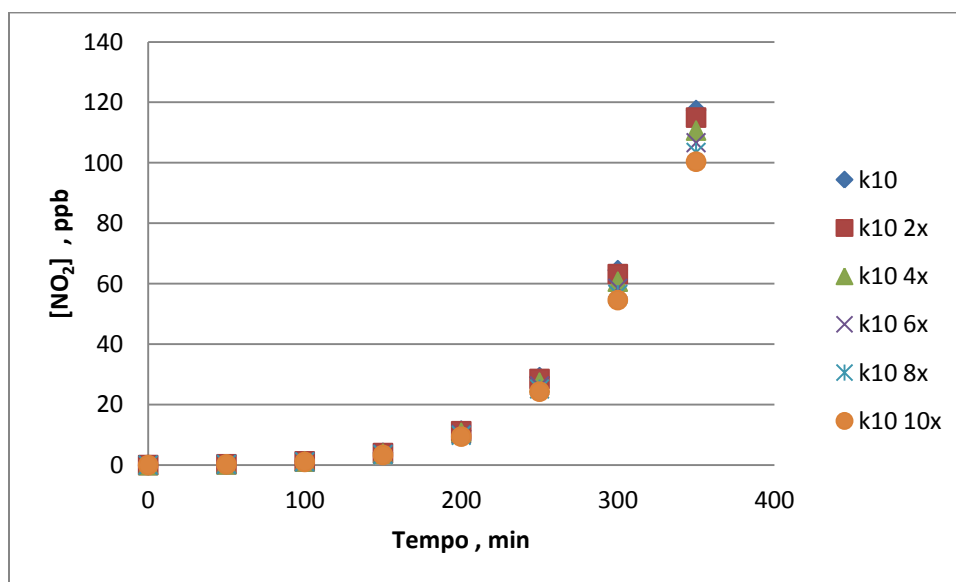


Figura 08- Concentrações de NO₂ em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.

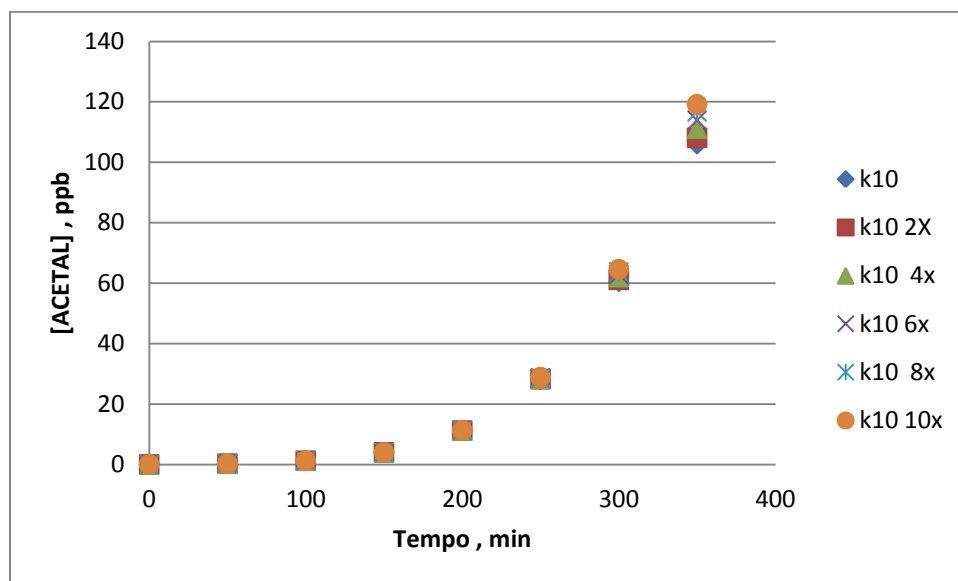


Figura 09- Concentrações de acetaldeído em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.

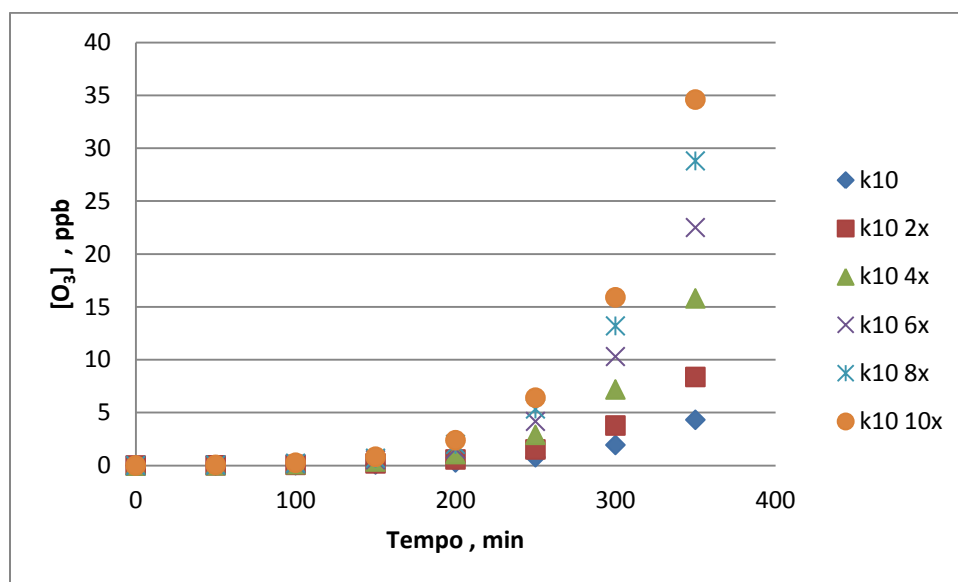


Figura 10- Concentrações de Ozônio em função do tempo para diferentes níveis de radiação solar.

Os resultados apresentados para a modelagem do ozônio mostram que as concentrações deste composto aumentam ao longo do tempo lentamente por conta da baixa concentração de NO_2 . Além disso, a baixa influência da intensidade da radiação solar é por conta da reação fotoquímica principal identificada como a décima reação no mecanismo explícito na tabela 2.

Conforme observado na figura 10 no tempo de 250 min a concentração máxima de ozônio obtida foi de 7 ppb para a intensidade de luz aumentada em 10 vezes frente ao coeficiente original. Este valor ainda mostra um valor muito menor que o encontrado no sistema experimental de 170 ppb para esse mesmo tempo, o que nos levou a investigar um outro caso pra explicar o motivo dessa discordância.

Em 2006, conforme reportado no 29° SBQ por Brugnera et al., o etanol comercial vendido na cidade de Araraquara tinha concentrações de acetaldéido entre 196 e 430 ppm e com isso é de se esperar que em outras cidades brasileiras o etanol comercializado nos postos de venda de combustíveis contenha acetaldéido. Além disso segundo uma informação fornecida verbalmente no laboratório do Professor Jailson Andrade, foi determinado que em 2012 o etanol comercial vendido na cidade de Salvador tinha entre 100 e 300 ppm de acetaldéido. Motivado por esses dois fatos, investigou-se o caso do etanol contaminado com acetaldéido em concentrações relativas de 0,01%, 0,1%, 1% e 10%.

4.3. Resultados obtidos para etanol contaminado com acetaldéido em concentrações relativas de 0,01%, 0,1%, 1% e 10%.

Foram usados os níveis originais de radiação solar e níveis de acetaldéido de 0,01%, 0,1%, 1% e 10 %. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 11 a 15.

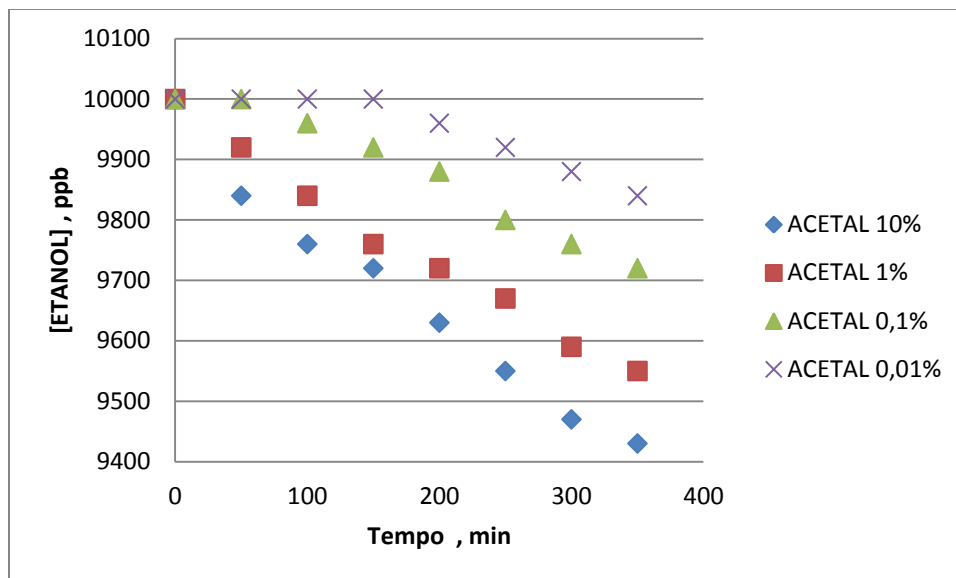


Figura 11- Concentrações de etanol em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).

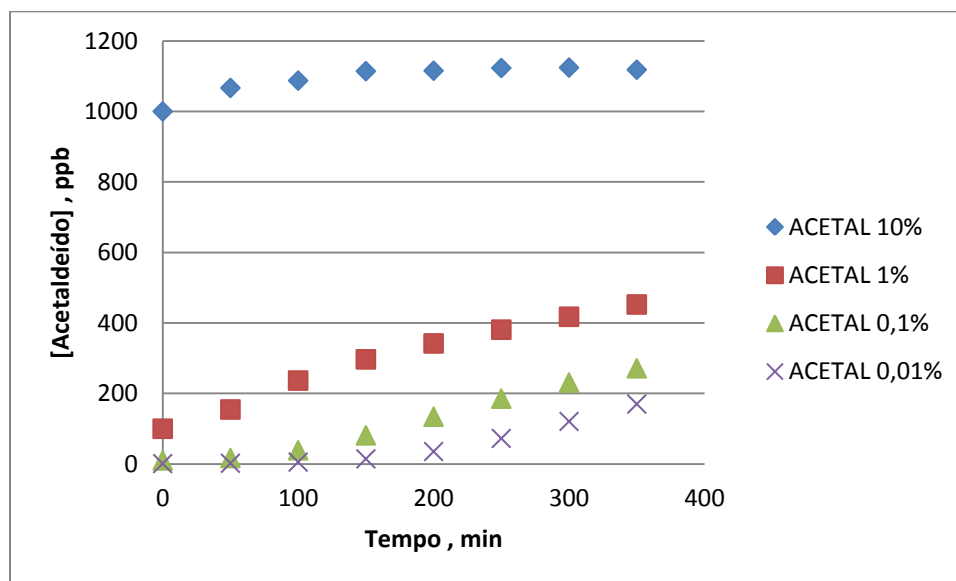


Figura 12- Concentrações de acetaldeído em função do tempo considerando diferentes níveis de contaminação com acetaldeído (0,01%, 0,1%, 1% e 10%).

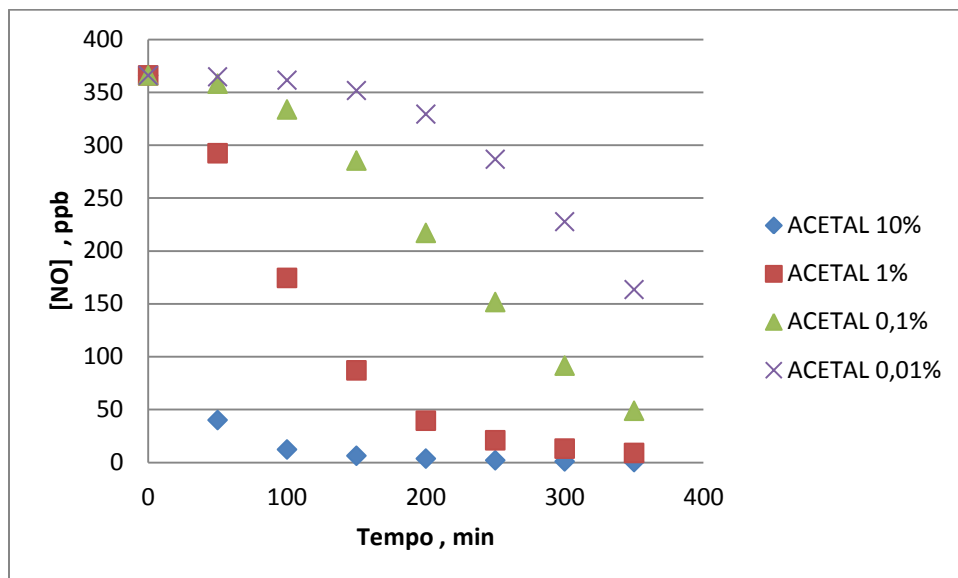


Figura 13- Concentrações de NO em função do tempo nas diferentes concentrações 0,01%, 0,1%, 1% e 10% de acetaldeído, respectivamente.

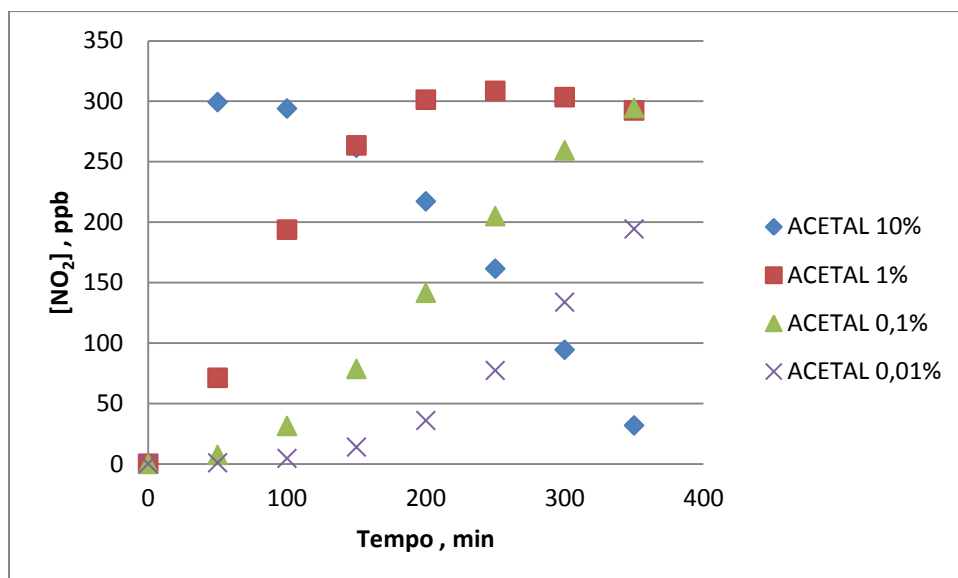


Figura 14- Concentrações de NO₂ em função do tempo nas diferentes concentrações 0,01%, 0,1%, 1% e 10% de acetaldeído, respectivamente.

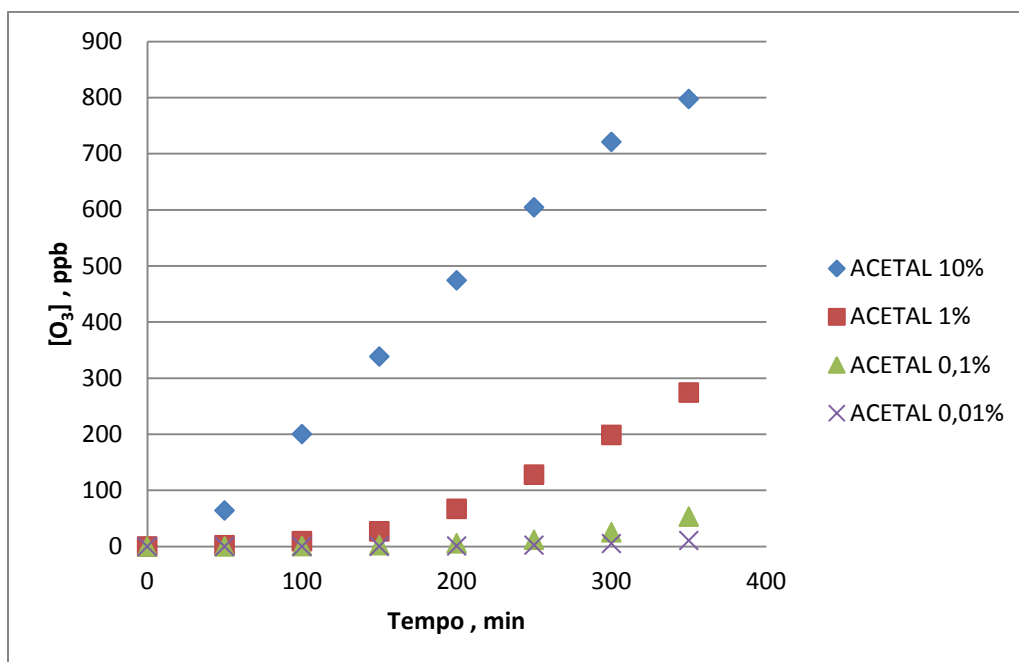


Figura 15- Concentrações de Ozônio em função do tempo nas diferentes concentrações 0,01%, 0,1%, 1% e 10% de acetaldeído, respectivamente.

Observando a curva do etanol contaminado com acetaldeído em 1% nesta figura acima, a concentração obtida do ozônio no tempo de 250 min foi equivalente a 130 ppb, valor este aproximado do valor experimental de 170 ppb. Mesmo sem os máximos observados nas curvas analisadas por conta da faixa de intervalo de tempo utilizado, foi investigado o caso do etanol contaminado com acetaldeído numa faixa de concentração de 0,1% a 1%.

4.4. Resultados obtidos para etanol contaminado com acetaldeído em concentrações relativas de 0,01% a 1%.

Foram realizadas simulações considerando contaminação por acetaldeído no intervalo de 0,1% a 1% usados os níveis originais de radiação solar. Os resultados são mostrados nas Figuras 16 a 20.

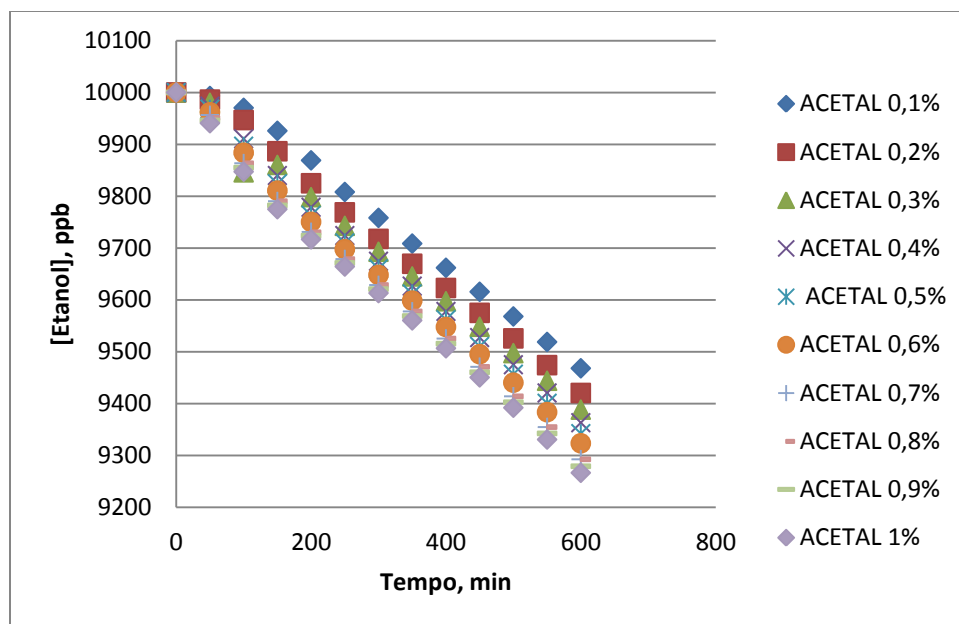


Figura 16- Concentrações de Etanol em função do tempo obtidas para o etanol contaminado com 0,1% a 1% de acetato.

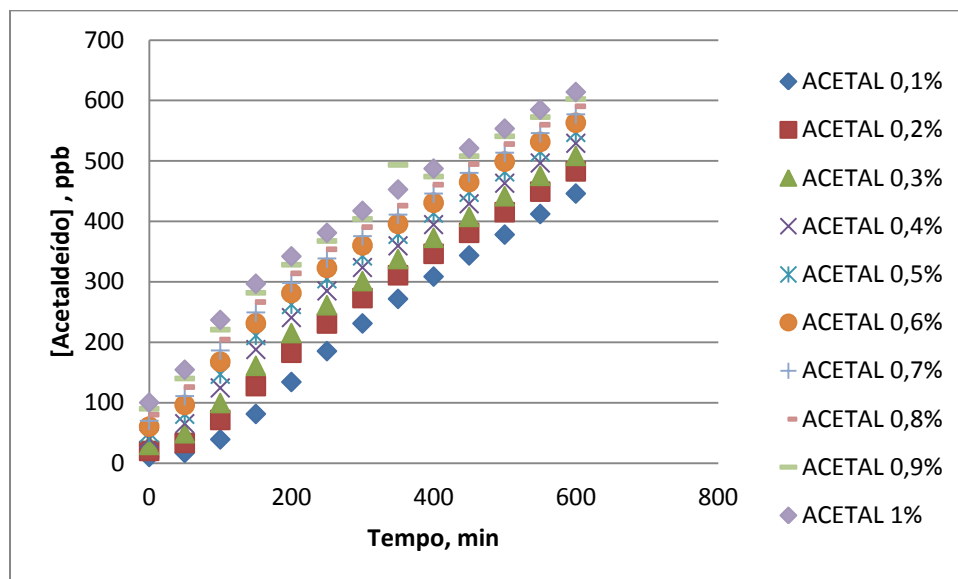


Figura 17- Concentrações de Acetaldeído em função do tempo obtidas para o etanol contaminado com 0,1% a 1% de acetato.

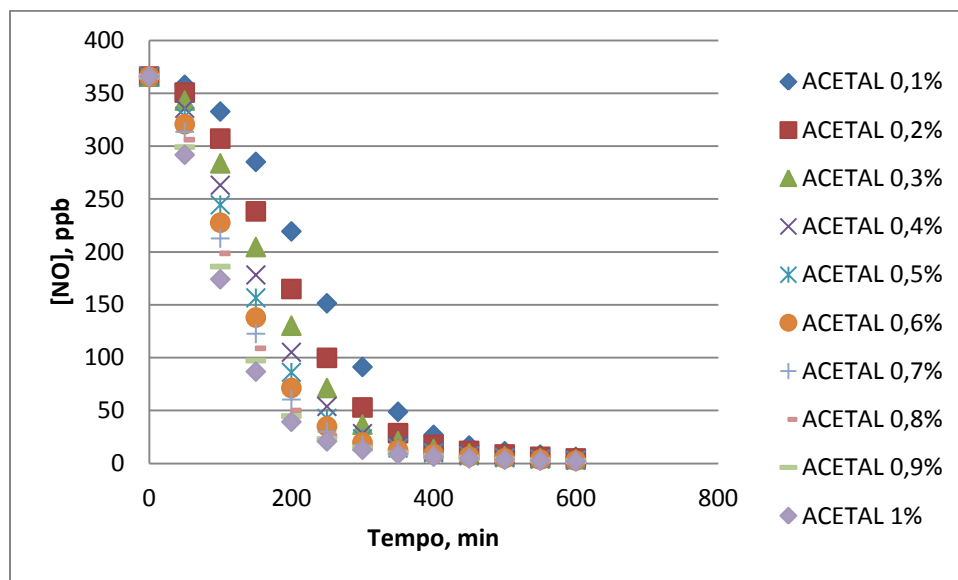


Figura18- Concentrações de NO em função do tempo obtidas para o etanol contaminado com 0,1% a 1% de acetaldeído.

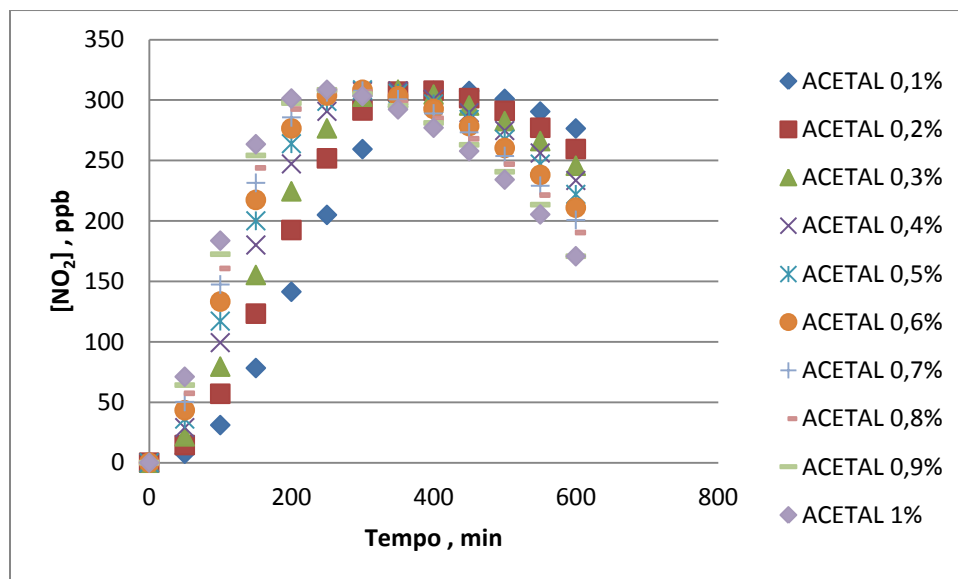


Figura19- Concentrações de NO₂ em função do tempo obtidas para o etanol contaminado com 0,1% a 1% de acetaldeído.

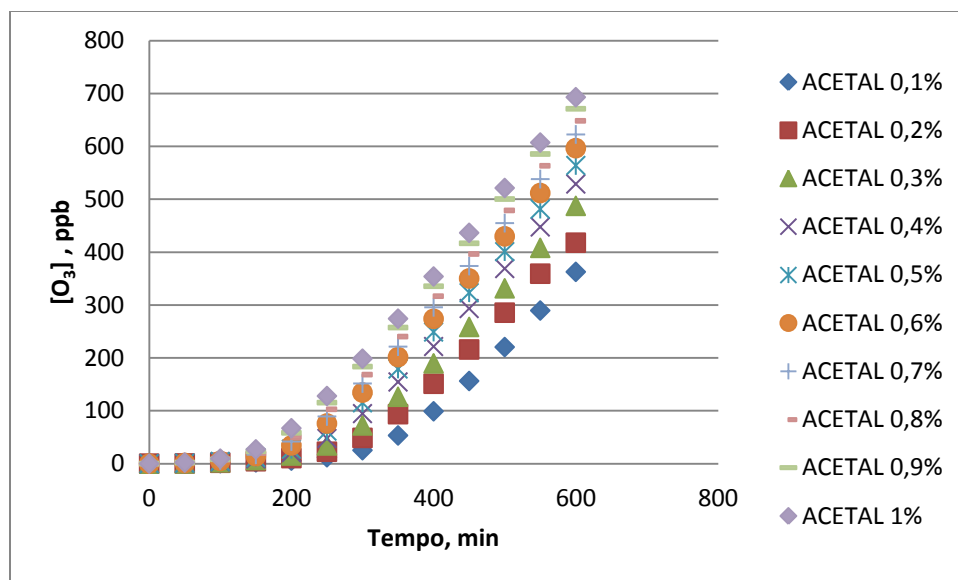


Figura 20- Concentrações de Ozônio em função do tempo obtidas para o etanol contaminado com 0,1% a 1% de acetaldéido.

Os resultados obtidos indicam que níveis de contaminação acima de 1% poderiam causar um aumento significativo das concentrações de ozônio fornecendo valores comparáveis aos obtidos nos experimentos. Observa-se que as concentrações de acetaldéido aumentam durante o experimento devido à reação do etanol que tem como produto primário o acetaldéido. Assim, ao início da reação o ozônio é formado a partir do acetaldéido proveniente da contaminação do etanol (acetaldéido primário) e posteriormente a partir do acetaldéido formado pela reação do etanol com radical HO[•] (acetaldéido secundário). O acetaldéido acelera o processo de transformação NO a NO₂ que leva à formação de átomo de oxigênio e posteriormente de ozônio. Ao mesmo tempo a transformação do NO em NO₂ leva a formação de radicais hidroxila, acelerando o processo de reação do próprio etanol. O acetaldéido, mesmo em baixas concentrações acelera o processo de formação de ozônio e provavelmente poderá ser o motivo dos valores observados experimentalmente.

5. Conclusões.

O modelo proposto, mesmo simples, permite inferir que provavelmente os valores de concentração de ozônio observados experimentalmente na reação de etanol comercial com radical hidroxila são devidos a contaminação do etanol com acetaldeído.

6. Bibliografia.

- Atkinson, R. Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 2000.
- Atkinson, R.; Baulch, D.L; Cox, R.A.; Hampson Jr., R.F.; Kerr, J.A.; Troe, J; *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 21,1125, 1992.
- Brugnera,F.M., Santos, P.D, Zanoni, B.V.M.,. Determinação de acetaldeído em etanol combustível com eletrodos modificados com poli ácido glutâmico/ hidrazina. 29° Sociedade Brasileira de Química. Disponível em <http://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1012-1>, 2006.
- Finlayson-Pitts, B.J; Pitts, J.N.Jr ; John Wiley & Sons. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. *Chichester*, 1986.
- Landmann, C.M. Estimativa das emissões de poluentes dos autmóveis considerando as rotas de tráfego. 2004. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd25/camilli.pdf>
- Martins, E. M., Arbillá, G., Bauerfeldt, G.F., de Paula, M. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. *Chemosphere*, 67, 2096-2103, 2007.
- Nguyen, H.T., Takenaka, N., Bandow, H., Maeda, Y., de Oliva, S.T., Boetelho, M. F.,, Tavares, T. M.. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 25, 3075-3083, 2001.

- Pereira, P. A., Santos, B.M.L., Sousa, E. T., Andrade, B. J.. Alcohol and Gasohol Fuels: A comparative Chamber Study of Photochemical Ozone Formation. *Journal Brazilian Chemical Society*, 5, 646-651, 2004.
- Pimentel, A. S., Arbilla, G. Simulação da Química da Atmosfera Poluída por automóveis movidos a álcool. *Química Nova*, 20(3),252-260, 1996.
- Rodrigues, F., Milas, I., Martins, E.M., Arbilla, G., Bauerfeldt, G. F., de Paula, M.. Experimental and Theoretical Study of the Air Quality in a Suburban Industrial-Residential Area in Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 342-351, 2007.
- Shi, X., Yu,Y., He,H., Shuai, S., Dong, H., Li, R. Combination of Biodiesel-Ethanol-Diesel Fuel and SCR Catalyst Assembly to reduce Emissions From a Heavy Duty-Diesel Engine. *Journal of The Environmental Science*, 20, 177-182, 2008
- Schiffer, I., Vera, M., Diaz, L., Guzman, E., Ramos, F., Lopes-Salinas, E. Environmental Implications on the Oxygentaion of Gasoline with Ethanol In the Metropolitan Area of Mexico city. *Environmental Science and Technology*, 35, 1893-1901, 2001^a.
- Turanyi, T., 1990. KINAL—a program package for kinetic analysis of reaction mechanisms. *Computers and Chemistry*, 14, 253-254. Programa disponível em: <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/kinal.htm>.
- Zhang, D., Zhang, R. Mechanism of OH Formation from Ozonolysis of Isoprene: A Quantum- Chemical Study. *Journal American Society*,124, 2692-2703, 2002.

APENDICE 1. Modelo de entrada dos dados usando o programa “tutor” DIFFDAT**1° passo:** Abrir o DIFFDAT

New or Old Data input (N/O)? N

2° passo: Entrar o nome do arquivo

Enter New Data Filename (without extension): mecetan

3° passo: Entrar o título do arquivo

Enter Title <70 char max> : mecetan1

4° passo: Número de espécies, reações, e pontos de tempos (seg)

NBR of species <Max50> : 0	<u>33</u>		
NBR of Reactions <Max90>: 0	<u>56</u>		
NBR of Time points <Max 60>: 0	<u>8</u>		
MODE: 0 = Output onto disc is forbidden		0	<u>0</u>
1 = Output onto disc			
2 = Check of a reducel model			
Listing of reactions (Y/N):		N	<u>Y</u>
Is this set of data correct(Y/N)?	<u>Y</u>		

5° passo: Escreve o nome das espécies com até 8 caracteres e suas respectivas concentrações

Name of Species <1> <Max 8 chars> :	O3P
Concentration <1> : .000E+00	0
Name of Species <2> <Max 8 chars> :	O1D
Concentration <2> : .000E+00	0
Name of Species <3> <Max 8 chars> :	M
Concentration <3> : .000E+00	2.50E+19
Name of Species <4> <Max 8 chars> :	O2
Concentration <4> : .000E+00	5.00E+18
Name of Species <5> <Max 8 chars> :	O3
Concentration <5> : .000E+00	0
Name of Species <6> <Max 8 chars> :	H2
Concentration <6> : .000E+00	0
Name of Species <7> <Max 8 chars> :	HO2
Concentration <7> : .000E+00	0
Name of Species <8> <Max 8 chars> :	NO
Concentration <8> : .000E+00	9.00E+12
Name of Species <9> <Max 8 chars> :	NO2
Concentration <9> : .000E+00	0
Name of Species <10> <Max 8 chars> :	NO3
Concentration <10> : .000E+00	0
Name of Species <11> <Max 8 chars> :	N2O5
Concentration <11> : .000E+00	0

Name of Species <12> <Max 8 chars> :	HNO3
Concentration <12> : .000E+00	0
Name of Species <13> <Max 8 chars> :	HO2NO2
Concentration <13> : .000E+00	0
Name of Species <14> <Max 8 chars> :	H2O
Concentration <14> : .000E+00	0
Name of Species <15> <Max 8 chars> :	H2O2
Concentration <15> : .000E+00	0
Name of Species <16> <Max 8 chars> :	HONO
Concentration <16> : .000E+00	0
Name of Species <17> <Max 8 chars> :	CO
Concentration <17> : .000E+00	0
Name of Species <18> <Max 8 chars> :	CO2
Concentration <18> : .000E+00	0
Name of Species <19> <Max 8 chars> :	N2O
Concentration <19> : .000E+00	0
Name of Species <20> <Max 8 chars> :	CH4
Concentration <20> : .000E+00	0
Name of Species <21> <Max 8 chars> :	CH3O2
Concentration <21> : .000E+00	0
Name of Species <22> <Max 8 chars> :	HCHO
Concentration <22> : .000E+00	0
Name of Species <23> <Max 8 chars> :	HO
Concentration <23> : .000E+00	0
Name of Species <24> <Max 8 chars> :	CH3O
Concentration <24> : .000E+00	0
Name of Species <25> <Max 8 chars> :	HCO2H
Concentration <25> : .000E+00	0
Name of Species <26> <Max 8 chars> :	ACETAL
Concentration <26> : .000E+00	0
Name of Species <27> <Max 8 chars> :	CH3CO3
Concentration <27> : .000E+00	0
Name of Species <28> <Max 8 chars> :	PAN
Concentration <28> : .000E+00	0
Name of Species <29> <Max 8 chars> :	CH3CO3H
Concentration <29> : .000E+00	0
Name of Species <30> <Max 8 chars> :	CH3ONO2
Concentration <30> : .000E+00	0
Name of Species <31> <Max 8 chars> :	CH3OOH
Concentration <31> : .000E+00	0
Name of Species <32> <Max 8 chars> :	CH3CO2H
Concentration <32> : .000E+00	0
Name of Species <33> <Max 8 chars> :	ETANOL
Concentration <33> : .000E+00	2.46E+14
Is this set of data correct (Y/N):	<u>y</u>

6° passo: Dados sobre os coeficientes de velocidade

Rate coefficients or Arrhenius parameters (R/A): R

7° passo: Valores dos coeficientes de velocidades em unidades de molécula, cm^{-3} , s^{-1} a 25°C.

K <1>	: .000E+00	2.78E-14
K <2>	: .000E+00	5.94E-15
K <3>	: .000E+00	2.30E-08
K <4>	: .000E+00	4.01E-11
K <5>	: .000E+00	6.63E-14
K <6>	: .000E+00	1.92E-14
K <7>	: .000E+00	9.72E-12
K <8>	: .000E+00	1.87E-15
K <9>	: .000E+00	8.28E-12
K <10>	: .000E+00	4.26E-03
K <11>	: .000E+00	3.23E-17
K <12>	: .000E+00	6.30E-11
K <13>	: .000E+00	1.34E-11
K <14>	: .000E+00	2.70E-12
K <15>	: .000E+00	2.30E-10
K <16>	: .000E+00	2.52E-12
K <17>	: .000E+00	2.65E-11
K <18>	: .000E+00	1.09E-11
K <19>	: .000E+00	1.70E-12
K <20>	: .000E+00	4.09E-06
K <21>	: .000E+00	8.53E-02
K <22>	: .000E+00	1.12E-11
K <23>	: .000E+00	1.63E-03
K <24>	: .000E+00	4.90E-12
K <25>	: .000E+00	2.70E-13
K <26>	: .000E+00	9.61E-02
K <27>	: .000E+00	2.20E-02
K <28>	: .000E+00	1.00E-08
K <29>	: .000E+00	8.24E-15
K <30>	: .000E+00	1.33E-13
K <31>	: .000E+00	1.50E-11
K <32>	: .000E+00	9.57E-12
K <33>	: .000E+00	7.68E-12
K <34>	: .000E+00	1.40E-15
K <35>	: .000E+00	3.57E-14
K <36>	: .000E+00	4.30E-06
K <37>	: .000E+00	2.76E-03
K <38>	: .000E+00	1.94E-05

K <39>	:	.000E+00	1.76E-05
K <40>	:	.000E+00	4.20E-04
K <41>	:	.000E+00	6.82E-13
K <42>	:	.000E+00	2.30E-16
K <43>	:	.000E+00	4.30E-12
K <44>	:	.000E+00	3.56E-06
K <45>	:	.000E+00	1.58E-11
K <46>	:	.000E+00	2.73E-15
K <47>	:	.000E+00	3.60E-12
K <48>	:	.000E+00	3.57E-04
K <49>	:	.000E+00	2.00E-11
K <50>	:	.000E+00	2.98E-12
K <51>	:	.000E+00	3.30E-13
K <52>	:	.000E+00	3.67E-14
K <53>	:	.000E+00	4.87E-12
K <54>	:	.000E+00	5.50E-12
K <55>	:	.000E+00	7.11E-07
K <56>	:	.000E+00	3.24E-12

Is this set of data correct (Y/N): y

8° passo: Entrada do passo de reação inicial, passo máximo e do erro relativo para o cálculo

Initial Stepsize :	.000E+00	1.0000E+01
Maximal Stepsize :	.000E+00	2.4000E+02
Rel. Err. Tol. <.0001.RET<.01>:	.000E+00	1.0000E-02

Is this set of data correct <Y/N>: y

9° passo: Entrada dos tempos (forma Manual ou Automática)

Automatic or Manual Input of times <A/M> :	M
--	----------

10° passo: Valores dos tempos em unidade de segundos

Time Point N° <1> :	.000E+00	0
Time Point N° <2> :	.000E+00	3000
Time Point N° <3> :	.000E+00	6000
Time Point N° <4> :	.000E+00	9000
Time Point N° <5> :	.000E+00	12000
Time Point N° <6> :	.000E+00	15000
Time Point N° <7> :	.000E+00	18000
Time Point N° <8> :	.000E+00	21000
Is this set of data correct (Y/N): <u>y</u>		

11° passo: Escrever o mecanismo (exemplo para o mecanismo de Chapman)

<p>Chemical Equations (Equações químicas)</p> <p>Highlight the species by arrows and press <ENTER>! <i>Destacar as espécies por setas e pressionar <ENTER>!</i></p> <p>Press if you made a mistake ! <i>Pressionar se você cometeu um erro !</i></p> <p>Press <ESC> if the left-hand side is ready! <i>Pressionar <ESC> se a parte esquerda estiver pronto!</i></p> <p>1st equation: O O3 O2</p> <p>Stoichiometric number <press<ENTER> if one>: _ <i>Número estequiométrico <pressionar<ENTER> caso seja 1 (um)>:_</i></p> <p><u>Ps1: Após ter realizado este procedimento para o membro-esquerdo da equação química, será feito o mesmo para o membro direito (produtos) da reação.</u></p> <p>Press <ESC> if the right –hand side is ready! <i>Pressionar <ESC> se o membro direito estiver correto !</i></p> <p><u>Ps2: Sucessivamente é feito o mesmo procedimento para as outras equações químicas.</u></p>

Após realizar todas essas etapas no programa DIFFDAT, o programa DIFF é executado usando como entrada o arquivo isopreno.DAT

12° passo: Abrir o DIFT e digitar o nome dos arquivos de entrada e saída com as terminações .dat e .out, respectivamente

Name of data file? mecetan1.dat
Name of output file? mecetan1.out