

MODELAGEM NUMÉRICA DE SISTEMAS CINÉTICOS COMPLEXOS

A. de A. Fonseca, M. A. Campinho, G. Arbillá

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - CT, Bloco A - Cidade Universitária - 21949-900 - Rio de Janeiro

S. M. Corrêa*

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade do Rio de Janeiro - CT, Bloco A - Cidade Universitária - 21949-900 - Rio de Janeiro / Instituto de Engenharia Nuclear - CNEN - Supervisão de Apoio Químico

Recebido em 8/5/95; aceito em 5/9/95

NUMERICAL MODELING OF COMPLEX KINETICS. A computer program for analysis of kinetics models is presented. The program is written in FORTRAN language and may be used on any personal computer. The solution of the kinetic differential equations is based on the methods of Adams and Gear. Two test problems are discussed in order to illustrate the applications of the program.

Keywords: numerical modeling; chemical kinetics; complex reactions.

INTRODUÇÃO

Muitas reações químicas ocorrem através de um mecanismo químico complexo que envolve várias etapas elementares e várias espécies químicas (moléculas, átomos, radicais, etc.)¹. Para cada uma das espécies (y_i), é possível escrever uma equação diferencial, na forma $dy_i/dt = f(y_j(t))$. Assim, para um modelo de reação que envolva N espécies, resultará um sistema de N equações diferenciais ordinárias (ODE) acopladas, que expressam a evolução temporal das concentrações em função de uma série de parâmetros (constantes de velocidade) e concentrações e para as quais são conhecidas as condições iniciais (problema de valor inicial).

Só em casos muito simples é possível resolver analiticamente o sistema, sem fazer aproximações. Para sistemas lineares (o que num sistema cinético acontece só quando as etapas elementares são de primeira ordem) os métodos da Transformada de Laplace e matricial são os mais apropriados, contudo, são implementáveis somente para poucas equações diferenciais. Os métodos analíticos aproximados (por exemplo, o de estado estacionário) nem sempre são válidos e muitas vezes não é possível determinar "a priori" as condições nas quais são aplicáveis. Aliás, as vezes resultam, também, em sistemas que não podem ser resolvidos analiticamente. Esse é o caso das reações atmosféricas e de combustão de hidrocarbonetos que são de grande importância para entender os problemas envolvendo poluição, mudanças nas concentrações dos constituintes da troposfera e da estratosfera e os processos industriais.

Nesses casos, torna-se necessário usar métodos de integração numérica e resolver o sistema completo de equações acopladas para se obter os perfis de concentração em função do tempo e das condições de contorno^{2,3}.

Os métodos mais utilizados para a resolução de ODE estão baseados na expansão em série de Taylor. Os mais conhecidos são os de Euler, Euler modificado, Runge-Kutta 3 e Runge-Kutta 4. Estes métodos são chamados de "métodos de um passo" porque fazem um único cálculo em cada passo de integração (h). São, também, métodos explícitos, ou seja, calculam cada ponto $y_i(t)$ usando os dados da função $y_i(t-h)$ e de sua derivada $dy_i(t-h)/dt$ obtidos no passo anterior. São suficientemente simples para permitir escrever um programa de cálculo

ou utilizar os já disponíveis na literatura ou em pacotes científicos. Outro grupo de métodos utilizados são os de "multi-passo", como o de Adams-Bashforth (explícito) que calcula cada ponto $y_i(t)$ a partir de $y_i(t-h)$ e das derivadas de vários pontos anteriores $y_i(t-h-1)$, $y_i(t-h-2)$... $y_i(t-h-q)$ com $q < 11$, e o método de Adams-Moulton (semi-implícito, predictor-corrector) que usa também a derivada no próprio ponto dy_i/dt . Todos estes métodos podem ser utilizados só em sistemas não rígidos. A rigidez ("stiffness") pode ser caracterizada quando um ou mais processos de decaimento no tempo são muito rápidos quando comparados com os demais processos, ou seja, com uma constante de tempo pequena comparada com o tempo total de interesse. Na prática, um sistema cinético comporta-se como rígido quando as constantes de velocidade diferem em mais de cinco ordens de grandeza.

Na resolução destes sistemas rígidos, os dois métodos mais utilizados são o Runge-Kutta 4 semi-implícito⁴ e o de Gear^{5,6}. Existem vários pacotes comerciais desenvolvidos especialmente para resolver problemas cinéticos, baseados nestes métodos. Os mais conhecidos são CHEMKIN (Kee et. al., 1980)⁷, BELLCHM (Edelson, 1976)⁸, SENKIN (Lutz et. al., 1988)⁹, e KINAL (Turányi, 1990)¹⁰. Estes pacotes são relativamente fáceis de usar mas, para muitas aplicações, são muito inflexíveis. Assim, muitas vezes, é melhor utilizar uma subrotina de integração numérica já otimizada, em combinação com um programa escrito pelo próprio usuário, que possa ser modificado quando necessário.

O estudo de problemas relativos à química ambiental faz parte de um projeto desenvolvido neste Departamento, onde são aplicados os métodos de integração numérica na solução dos modelos propostos.

MÉTODO NUMÉRICO

O programa KINETICS está baseado na subrotina LSODE, escrita e cedida pelo Prof. Alan Hindmarsh (Livermore, 1973)¹¹ e pode ser utilizada em diversos computadores (desde um micro 286 sem coprocessador matemático até computadores de grande porte), onde a capacidade da máquina só limita o tamanho (número de equações diferenciais) dos sistemas que são factíveis de serem resolvidos com um tempo de execução razoável.

A subrotina LSODE utiliza o chamado método BDF (Backward Differentiation Formulas) implementado originalmente por C. W. Gear^{5,6}. Na bibliografia estão mais detalhes acerca

*e-mail:iensmc@vm.Incc.br

do método, por isso, neste trabalho é feita apenas uma breve apresentação.

O sistema de equações é do tipo $\dot{y} = dy/dt = f(y,t)$, onde y é um vetor de N elementos e a variável independente é o tempo com intervalos discretos t_0, t_1, \dots, t_n .

Para problemas não rígidos, é possível usar a fórmula implícita de Adams (ou Adams-Moulton).

$$y_n = y_{n-1} + h \sum_0^{q-1} \beta_i \dot{y}_{n-i}$$

onde q é a ordem de exatidão, com $1 \leq q \leq 12$. Os coeficientes β_i dependem de q , e, sendo $\beta_0 > 0$, o método de integração é implícito. A resolução desta equação é feita iterativamente:

$$y_{n(m+1)} = y_{n-1} + h \cdot \beta_0 \cdot f(t_n, y_{n(m)}) + h \sum_1^{q-1} \beta_i \dot{y}_{n-i}$$

O valor inicial $y_{n(0)}$ é obtido explicitamente e o número de iterações é determinado automaticamente através de um teste de convergência em relação à tolerância (erro) indicada pelo usuário. O passo de integração h e a ordem q são variáveis durante o processo de integração.

Para problemas rígidos é usada a fórmula BDF:

$$y_n = \sum_1^q \alpha_i y_{n-i} + h \cdot \beta_0 \cdot \dot{y}_n$$

$$= a_n + h \cdot \beta_0 \cdot f(t_n, y_n)$$

sendo $1 \leq q \leq 5$ e $\beta_0 > 0$. Nos sistemas rígidos, não é possível atingir convergência no processo iterativo, para os passos de integração de interesse, devido à forte dependência de f com o valor de y . Por isto, é necessário usar a fórmula de Newton modificada:

$$-P[y_{n(m+1)} - y_{n(m)}] = y_{n(m)} - a_n - h \cdot \beta_0 \cdot f(t_n, y_{n(m)}) \cdot 5$$

A matriz P , de dimensões $N \times N$, é uma aproximação ao Jacobiano do sistema:

$$P \equiv I - h \cdot \beta_0 \cdot J; \quad J = \frac{\partial f}{\partial y}$$

sendo I a matriz identidade, de dimensões $N \times N$, e J a matriz jacobiana do sistema. O valor de $y_{n(0)}$ é obtido explicitamente e os valores de q e h são variados durante a integração.

O método usado difere do Newton (verdadeiro) no fato de que a matriz jacobiana é calculada para $y_{n(0)}$ e só posteriormente é calculado um novo valor quando necessário (por exemplo, quando aparecem problemas na convergência).

A fórmula BDF permite resolver sistemas rígidos e não rígidos, além disso o programa dá a possibilidade de utilizar o método de Adams para problemas não rígidos.

ESTRUTURA DO PROGRAMA

O programa escrito em linguagem FORTRAN consta das seguintes partes:

- Programa principal: dimensões, entrada e saída de dados, chamada das subrotinas de integração, equações diferenciais e Jacobiano, escolha dos parâmetros de integração, incremento de tempo.
- Subrotina LSODE: integra as equações diferenciais usando os métodos de Adams-Moulton e de Gear.
- Subrotina FEX: entrada das equações diferenciais $\dot{y} = f(y,t)$, não existindo limitações com respeito ao número de equações N , nem ao número de parâmetros envolvidos.
- Subrotina JEX: entrada dos elementos da matriz Jacobiana $J_{i,j} = (dy_i/dt)/dy_j$, que se faz necessário para sistemas rígidos

a fim de reduzir o tempo de execução e os erros de cálculo.

O programa possui comentários detalhados para facilitar a sua utilização e a entrada de novos modelos cinéticos.

Para a solução de um modelo ou conjunto de reações elementares que representam um sistema cinético, é necessário escrever as equações diferenciais correspondentes, $\dot{y} = f(y,t)$, os elementos da matriz Jacobiana (quando preciso) $J_{i,j} = (dy_i/dt)/dy_j$, conhecer os parâmetros do modelo (constantes de velocidade para cada reação elementar) e condições iniciais (concentração inicial para cada espécie). Também deve-se determinar previamente o critério de erro (relativo e/ou absoluto) e os tempos para os quais deve ser feito o cálculo. Os resultados do programa permitirão construir as curvas de variação das concentrações em função do tempo $y(t)$ para cada espécie envolvida.

O programa está à disposição da comunidade científica e poderá ser solicitado a seus autores assim como as instruções detalhadas de uso.

Em seguida são apresentados dois exemplos de cálculo para ilustrar a capacidade do programa.

COMBUSTÃO DO METANO

O objetivo fundamental desta modelagem foi verificar o funcionamento do programa KINETICS e a confiabilidade dos resultados comparando os perfis obtidos com os de outros autores e com os resultados experimentais. Esta reação foi bastante estudada no passado já que constitui a base para interpretar e modelar a combustão de outros hidrocarbonetos leves. Aliás, o gás natural, que é um combustível de excelente qualidade, é formado por 90% de metano e quantidades menores de etano, propano, butanos, hexanos e compostos parafínicos mais pesados. O gás natural existe em quantidades consideráveis no Brasil. Em 1990, as reservas comprovadas eram de 27 bilhões de metros cúbicos. Pode ser um substituto importante para o óleo diesel no transporte automotivo: reduz sensivelmente a emissão de poluentes, principalmente aqueles emitidos pela descarga de motores de veículos, é mais barato, tem elevado poder calórico e permite várias configurações e tipos de queimadores.

Finalmente, deve-se notar que a emissão natural de hidrocarbonetos para a atmosfera está estimada em $1,8 \times 10^{12}$ kg por ano, em tanto que as atividades do homem originam a emissão de mais $1,88 \times 10^{11}$ kg por ano (atividades industriais, processos químicos, transporte, lixo urbano, etc.)¹⁹. Aproximadamente 0,6 a $0,9 \times 10^{12}$ kg por ano correspondem a emissões de metano, a maior parte do qual é eliminado através de reações oxidativas. Existe evidência de que nos últimos 150 anos a concentração de metano tem aumentado em aproximadamente 0,01 p.p.m. por ano¹⁹. Este gás atua como poluente primário (efeito estufa) e secundário ao formar contaminantes, por exemplo, ozônio na troposfera e monóxido de carbono.

Inicialmente, foi considerado o modelo proposto por Boni e Penner¹² que envolve 13 espécies químicas e 23 reações elementares reversíveis. O sistema (reações 2 a 24 da Tabela 1) foi integrado usando a fórmula BDF, com erro relativo máximo de 10^{-4} e as seguintes condições iniciais:

$$[CH_4] = 2,265 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3$$

$$[O_2] = 4,538 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3$$

$$[Ar] = 1,790 \times 10^{19} \text{ átomos/cm}^3$$

As concentrações iniciais das outras moléculas, átomos e radicais foram iniciadas em zero. Foram obtidos os perfis de concentração em função do tempo entre 0 e 1×10^5 segundos, e entre 300 e 2000 K. A concordância com os resultados na bibliografia^{1,12} foi excelente, o que demonstrou a capacidade do programa para resolver sistemas complexos.

Posteriormente foram consideradas a validade do modelo assim como a importância relativa das reações elementares e

Tabela 1. Modelo para a combustão do metano.

Reação	Constantes de velocidade reação direta unidades: part., cm ³ , s, K	Constantes de velocidade reação inversa unidades: part., cm ³ , s, K
(1) CH ₄ + O ₂ → CH ₃ + HO ₂	6,7 x 10 ⁻¹¹ exp(-28.640/T)	6 x 10 ⁻¹² → 0
(2) CH ₄ + M → CH ₃ + H + M	3,32 x 10 ⁻⁷ exp(-44.500/T)	0
(3) CH ₄ + OH → CH ₃ + H ₂ O	9,96 x 10 ⁻¹⁰ exp(-6.290/T)	8,0 x 10 ⁻²² T ^{2,9} exp(-7.480/T)
(4) CH ₄ + H → CH ₃ + H ₂	3,72 x 10 ⁻²⁰ T ² exp(-4.400/T)	4,8 x 10 ⁻²² T ^{3,12} exp(-4.384/T) → 0
(5) CH ₄ + O → CH ₃ + OH	3,49 x 10 ⁻¹¹ exp(-4.560/T)	0
(6) CH ₃ + O → CH ₂ O + H	1,66 x 10 ⁻¹⁰	0
(7) CH ₃ + O ₂ → CH ₂ O + OH	3,32 x 10 ⁻¹⁴	0
(8) CH ₂ + O → CHO + OH	8,30 x 10 ⁻¹¹ exp(-2.300/T)	3,9 x 10 ⁻¹⁶ T ^{1,35} exp(-13.146/T)
(9) CH ₂ O + OH → CHO + H ₂ O	8,97 x 10 ⁻¹⁰ exp(-3.170/T)	3,0 x 10 ⁻¹⁸ T ² exp(-8.972/T)
(10) CH ₂ O + H → CHO + H ₂	2,24 x 10 ⁻¹¹ exp(-1.890/T)	0
(11) CH ₂ O + M → CHO + H + M	6,64 x 10 ⁻¹² exp(-18.500/T)	0
(12) CHO + O → CO + OH	1,66 x 10 ⁻¹⁰	0
(13) CHO + OH → CO + H ₂ O	1,66 x 10 ⁻¹⁰	0
(14) CHO + H → CO + H ₂	3,32 x 10 ⁻¹⁰	0
(15) CHO + M → CO + H + M	8,30 x 10 ⁻¹² exp(-9.570/T)	2,5 x 10 ⁻¹⁰ exp(-13.300/T)
(16) CO + OH → CO ₂ + H	6,64 x 10 ⁻¹² exp(-4.030/T)	1,0 x 10 ⁻¹⁶ T ^{1,9} exp(-9.625/T)
(17) H ₂ + OH → H + H ₂ O	4,82 x 10 ⁻¹⁰ exp(-5.530/T)	8,1 x 10 ⁻²¹ T ^{2,8} exp(-1.950/T)
(18) H ₂ + O → H + OH	5,31 x 10 ⁻¹⁰ exp(-7.540/T)	7,5 x 10 ⁻¹⁰ T ^{0,5} exp(-30/T)
(19) H + O ₂ → O + OH	3,65 x 10 ⁻¹⁰ exp(-8.450/T)	5,8 x 10 ⁻⁹ exp(-52.900/T)
(20) H + OH + Ar → H ₂ O + Ar	2,31 x 10 ⁻²⁶ T ²	0
(21) H + OH + H ₂ O → H ₂ O + H ₂ O	3,86 x 10 ⁻²⁵ T ²	0
(22) H + HO ₂ → OH + OH	4,15 x 10 ⁻¹⁰ exp(-950/T)	2,0 x 10 ⁻⁵ T ^{1,18} exp(-24.363/T)
(23) H + O ₂ + M → HO ₂ + M	4,13 x 10 ⁻³³ exp(+500/T)	3,5 x 10 ⁻¹⁶ T ^{1,4} exp(-200/T)
(24) OH + OH → H ₂ O + O	9,13 x 10 ⁻¹¹ exp(-3.520/T)	0
(25) CH ₃ + O ₂ → CH ₃ O ₂	1,5 x 10 ³⁵ T ^{-15,01} exp(-8.567/T)	0
(26) CH ₃ O ₂ + CH ₃ → 2.CH ₃ O	4 x 10 ⁻¹¹	0
(27) CH ₃ O ₂ + M → CH ₃ + O ₂ + M	1,25 x 10 ²⁵ T ^{-10,02} exp(-16.731/T)	0
(28) 2.CH ₃ O ₂ → 2.CH ₃ O + O ₂	1,3 x 10 ⁻¹³	0
(29) CH ₃ O + M → CH ₂ O + H + M	1 x 10 ⁻⁵	0

foram propostas algumas modificações. Sabe-se que a oxidação do metano é iniciada essencialmente através de duas reações: a abstração do hidrogênio pelo oxigênio molecular (reação 1 da Tabela 1) e a dissociação induzida por colisões (reação 2). Não existe uma medição direta da constante de velocidade para a reação 1, sendo o valor utilizado neste trabalho estimado por Walker¹³ na base de outras reações similares. Por este motivo, o fator de incerteza neste parâmetro é muito grande (aproximadamente 5). Deve-se notar que esta reação não foi considerada no modelo reduzido proposto por Boni e Penner¹² para altas temperaturas. Assim sendo, foram realizados dois tipos de análise: a constante k_1 foi modificada entre seus limites de erro para estimar a sensibilidade dos resultados ao valor escolhido, e posteriormente foi feita a chamada "análise de eliminação" (ver referência 14 para uma explicação mais detalhada) onde a reação 1 foi "eliminada" (i.e., sua constante igualada a zero) para determinar a importância relativa da reação 1 no processo de iniciação da combustão. Observa-se que o efeito do valor escolhido para k_1 depende da temperatura, do tempo de reação transcorrido e da espécie considerada. Assim a 2000K, a incerteza no valor de k_1 produz um erro de 51% na concentração de radicais metilo a tempos de reação relativamente curtos (até $0,1 \times 10^{-6}$ s) que correspondem a menos de 1% na conversão (decomposição de metano) e um erro menor que 15% a tempos maiores. Ao contrário, para os produtos finais, a diferença é relativamente pequena a todos os tempos de reação, assim, por exemplo, para CO₂ e H₂O é sempre menor que 5% e para CO é menor que 20%. Já a baixas temperaturas, a incerteza transferida aos resultados é maior. Por exemplo, a 700K, o erro na concentração dos radicais metilo, CO e H₂O é de 400% para conversões menores que 0,2% (0,1 segundo), descendo para 10% para conversões maiores que 1%. No caso do CO₂ os erros ficam em torno de 20-30%.

Quanto à eliminação da reação 1, observa-se que a altas temperaturas, perto da temperatura de explosão, os resultados para os produtos finais diferem em menos de 35% para o CO e de 20% para H₂O e CO₂, em tanto que para os intermediários a diferença é considerável (aproximadamente 50%) no início da reação (menos de 1% de decomposição), tornando-se desprezível a tempos maiores. Isto demonstra que o modelo de Boni e Penner, embora simplificado, é certamente apropriado para altas temperaturas. Já a baixas temperaturas, a eliminação de k_1 leva a resultados que diferem em uma ordem de grandeza com respeito aos resultados obtidos com o modelo mais completo.

A modo de ilustração dos resultados que se pode obter com o programa, nas figuras 1 e 2 são apresentados os perfis de concentração de algumas espécies mais importantes em função da temperatura e do tempo de reação. Estes resultados foram levantados usando o modelo mais simples (reações 2 a 24 da Tabela 1) para comparação direta com os dados da bibliografia^{1,12}. Na figura 3 mostram-se os resultados do modelo (reações 1 a 24) para condições iguais aos experimentos reportados na literatura¹⁵ (585,6K; pressão total = $3,6 \times 10^2$ atm; [CH₄] : [O₂] = 9:1; [O₂]₀ = $4,5 \times 10^{20}$ moléculas/cm³). Observa-se que o modelo reproduz satisfatoriamente as principais características do sistema: autoaceleração e a dependência com a temperatura, pressão e composição da mistura. Os resultados mostrados na figura 3 estão em bom acordo com os dados experimentais (apresentados na figura 2 da referência 15) e com os resultados obtidos por Bedeneev et. al. com um modelo mais complexo, incluindo 61 reações elementares (Figura 2 da Referência 16).

Contudo, o modelo é excessivamente simples para reproduzir quantitativamente o efeito de auto-indução característico do sistema a baixas temperaturas e pressões. Experimentalmente encontra-se que a baixas temperaturas há um período de

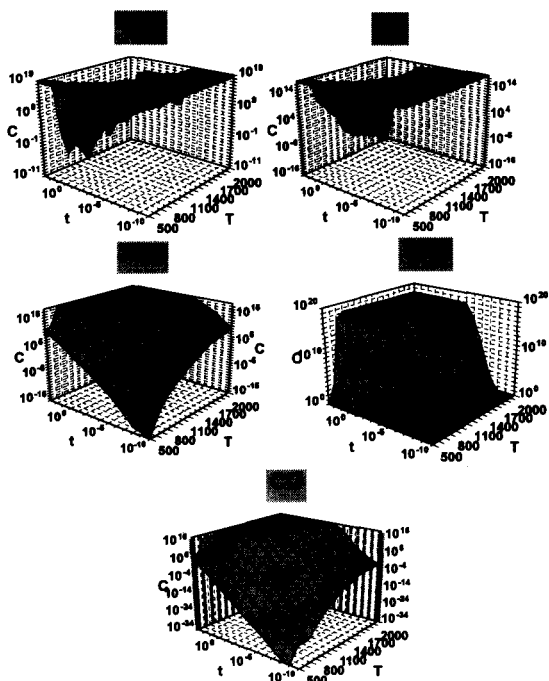


Figura 1. Concentrações calculadas em função do tempo para a combustão do metano em função da temperatura e do tempo de reação, usando o modelo da tabela 1 (reações 2 a 24), para os principais reagentes e produtos. (C em moléculas/cm³, T em Kelvin e t em segundos).

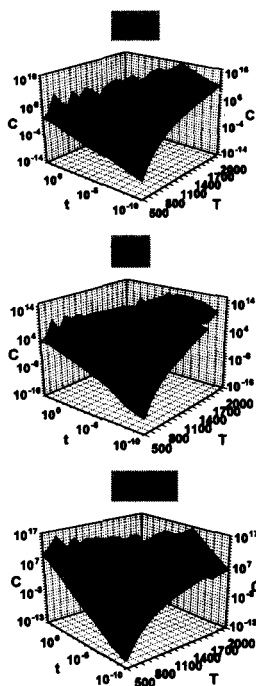


Figura 2. Concentrações calculadas em função do tempo para a combustão do metano em função da temperatura e do tempo de reação, usando o modelo da Tabela 1 (reações 2 a 24), para os principais intermediários. (C em moléculas/cm³, T em Kelvin e t em segundos).

indução de vários minutos, seguido de aceleração e finalmente diminuição da velocidade de reação¹⁷. Um modelo mais detalhado deveria considerar as reações 25 a 29 da Tabela 1¹⁸.

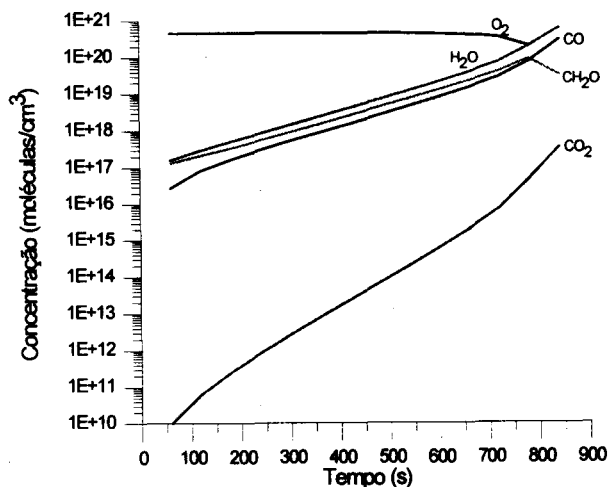
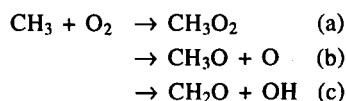


Figura 3. Curvas cinéticas para algumas espécies na oxidação do metano, nas condições utilizadas no trabalho experimental da referência 15, calculadas usando o modelo da tabela 1 (reações 1 a 24).

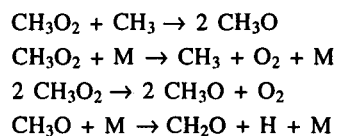
A reação de radicais CH₃ com oxigênio molecular dá lugar aos seguintes produtos:



Os valores recomendados para as constantes de velocidade destas reações elementares são:

$$\begin{aligned} k_a &= 1,5 \times 10^{35} T^{-15,01} \exp(-8567/T) \\ k_b &= 3,3 \times 10^{-6} T^{-1,57} \exp(-14710/T) \end{aligned}$$

sendo o valor de k_c muito pequeno a baixas temperaturas. Assim, a 773K, por exemplo, a reação (a) acontece com uma constante de velocidade 10⁶ vezes maior que a reação (b), ao mesmo tempo que a reação (c) é totalmente desprezível. Desta forma, para explicar corretamente os resultados experimentais a baixas temperaturas é necessário considerar a reação (a) e as etapas consecutivas:



que são as reações 25 a 29 na tabela 1. A principal via de consumo do átomo de H é a reação 19, que forma radicais OH e átomos de O. Esta última reação é relativamente rápida e, assim, a altas temperaturas o conjunto de reações 25 a 29 e a reação (b) podem ser substituídos, a fim de realizar a modelagem numa forma aproximada, pela reação $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$. Contudo deve-se notar que o valor da constante de velocidade atribuído a esta reação (reação 7 na tabela 1, sendo $k_7 = 3,32 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléculas}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ no modelo da referência 12 e nas figuras 1 e 3 deste trabalho) não corresponde à reação elementar (c) e sim ao conjunto 25 a 29. Considerações similares podem ser feitas para altas pressões onde as reações 27 a 29 tornam-se muito rápidas. Esta aproximação reduz o tempo de cálculo porque diminui consideravelmente a rigidez do sistema, ao eliminar a reação 29 que possui uma constante de velocidade muito grande quando comparada com as outras reações envolvidas. Já a baixas temperaturas e pressões o valor atribuído à reação 6 não permite reproduzir detalhes do sistema como a forma das curvas de pressão total mostradas na figura 4. Quando consideradas todas as reações da

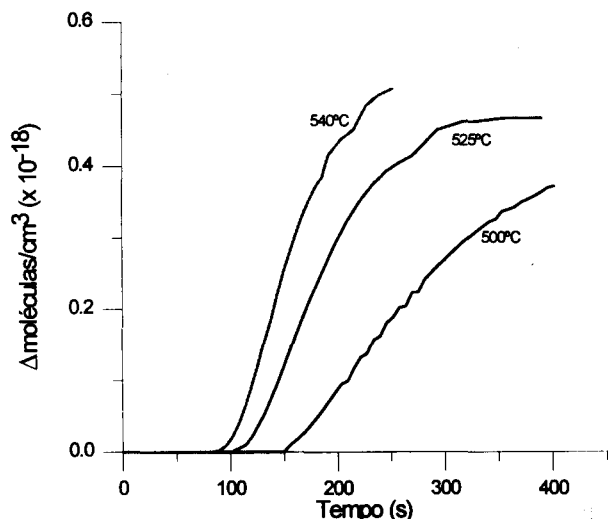


Figura 4. Curvas para a pressão total em função do tempo de reação para a combustão do metano em diferentes temperaturas calculadas usando o modelo completo e as outras condições indicadas no texto.

tabela 1 (e $k_7 = 0$) a concordância entre as curvas calculadas e os dados experimentais é muito boa^{1,17}. Porém, esta mudança no modelo proposto não é trivial: uma análise de sensibilidade do modelo aos parâmetros mostra que, quando consideradas só as reações 1 a 24 as principais reações determinantes da concentração de O_2 são as etapas 1, 2, 7 e 19 (nesta ordem). No entanto, para o modelo completo da tabela 1 (reações 1 a 29) as principais reações são 1, 2, 19 e 29. Isto significa que o consumo de O_2 acontece principalmente através da reação com átomos de hidrogênio, formados no processo 25 a 29 e não pela reação direta com radicais CH_3 . Permite também, demonstrar o fato conhecido de que um modelo de reação não pode ser considerado correto só por reproduzir um conjunto de dados experimentais, sendo necessário confrontar o modelo com dados obtidos em diferentes condições experimentais para verificar a sua capacidade para explicar e simular um sistema em todas as condições.

AS REAÇÕES DO OZÔNIO NA ATMOSFERA

O ozônio é uma das espécies de menor abundância na atmosfera terrestre, contudo desempenha um papel muito importante: na estratosfera absorve quase toda a radiação ultravioleta entre 240 a 290 nm, que de outra forma atingiria a superfície terrestre e participa dos processos fotoquímicos que são as reações químicas predominantes na região entre 20 e 100 km de altitude. Atua como contaminante na troposfera, danificando as funções vitais de animais e plantas¹⁹.

Até aproximadamente 1964 pensava-se que a química do ozônio pudesse ser explicada com o chamado mecanismo de Chapman, que envolve somente as espécies $O_2 - O - O_3$. Atualmente sabe-se que os componentes em menor proporção na atmosfera participam de uma série de reações catalíticas de remoção de O e O_3 . As principais espécies envolvidas neste processo são as chamadas, genericamente, NO_x , HO_x e ClO_x , sendo as mais importantes o NO , NO_2 , H , HO , HO_2 , Cl , ClO .

Tabela 3. Concentrações iniciais (moléculas.cm⁻³) utilizadas na solução numérica do modelo 2. Somente algumas altitudes são mostradas a modo de exemplo. Os dados foram obtidos da referência 20.

Altitude (Km)	O_2	N_2	Espécie $HO + HO_2$	$Cl + ClO$	$NO + NO_2$
20	$6,3 \times 10^{17}$	$2,5 \times 10^{18}$	$3,1 \times 10^6$	$9,3 \times 10^6$	$2,8 \times 10^9$
25	$2,0 \times 10^{17}$	$8,0 \times 10^{17}$	$8,3 \times 10^9$	$8,1 \times 10^7$	$3,4 \times 10^9$
30	$1,3 \times 10^{17}$	$5,0 \times 10^{17}$	$3,1 \times 10^9$	$1,2 \times 10^8$	$3,1 \times 10^{10}$

Uma descrição completa deve incluir mais de 40 espécies e 80 reações químicas. Este tipo de modelo oferece resultados qualitativa e quantitativa satisfatórios quando comparados com valores globais, ou seja, valores médios para toda a superfície do planeta e todos os dias do ano, na região estratosférica. Contudo, é possível obter uma boa aproximação do problema usando um modelo reduzido. Na tabela 2 é apresentado um modelo com 11 espécies químicas e as 14 reações mais importantes.

O sistema proposto na tabela 2 foi resolvido numericamente pelo método de Gear usando as concentrações iniciais mostradas na Tabela 3 e valores de h (passo de integração) e q (ordem de exatidão) variáveis e compatíveis com um erro relativo máximo de 10^{-4} .

Tabela 2. Modelo para as reações do ozônio na atmosfera. As reações 1-4 constituem o chamado mecanismo de Chapman. Os valores mostrados para as constantes correspondem a 25 km de altitude.

Reação	Constantes de velocidade (unidades de cm ³ , part., s)
(1) $O_2 + hv \rightarrow O + O$	$6,2 \times 10^{-13}$
(2) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1,0 \times 10^{-33}$
(3) $O_3 + hv \rightarrow O + O_2$	$8,0 \times 10^{-5}$
(4) $O + O_3 \rightarrow 2.O_2$	$5,2 \times 10^{-16}$
(5) $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$2,0 \times 10^{-14}$
(6) $HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$3,7 \times 10^{-11}$
(7) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3,0 \times 10^{-15}$
(8) $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$9,3 \times 10^{-12}$
(9) $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$8,4 \times 10^{-12}$
(10) $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$	$4,3 \times 10^{-11}$
(11) $HO + O \rightarrow H + O_2$	$3,8 \times 10^{-11}$
(12) $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1,6 \times 10^{-11}$
(13) $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$8,0 \times 10^{-32}$
(14) $HO_2 + O_3 \rightarrow HO + O_2$	$9,2 \times 10^{-16}$

Para cada altitude as constantes foram corrigidas para a temperatura correspondente. As constantes fotoquímicas foram calculadas usando os dados de rendimento quântico, coeficientes de absorção e intensidade de radiação para as temperaturas e altitudes correspondentes. Os valores de fluxo solar utilizados são valores médios para toda a superfície do planeta e todos os dias do ano¹⁹⁻²³.

Para cada altitude o programa foi executado entre 0 e 1×10^{15} segundos, para assegurar que a concentração de cada espécie atingisse os valores de equilíbrio. Os perfis de concentração em função da altitude obtidos com este modelo (Figuras 5 e 6) reproduzem o comportamento qualitativamente observado experimentalmente e, na região de 15 a 35 km de altitude, os valores absolutos coincidem em 50% com os dados experimentais e modelos mais complexos, que é uma concordância muito boa para um modelo tão simples¹⁹⁻²⁵.

Os resultados permitem comparar a contribuição relativa de cada ciclo autocatalítico no processo de consumo de ozônio. As curvas da Figura 7 foram calculadas usando como referência os resultados do mecanismo de Chapman, como $([O_3]_{Ch} - [O_3]_C) / [O_3]_{Ch}$, sendo $[O_3]_{Ch}$ a concentração calculada usando o

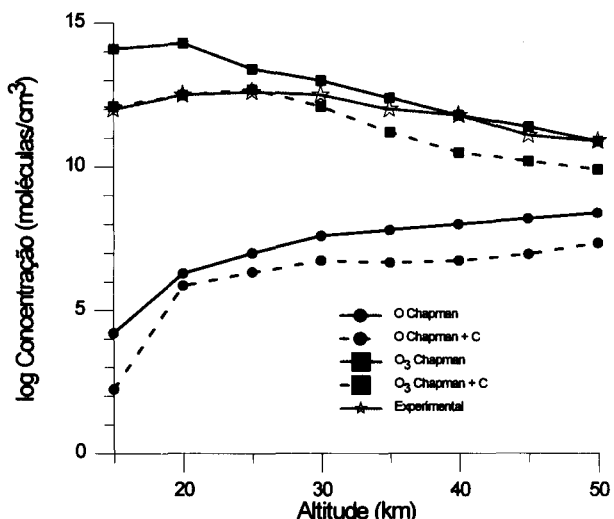


Figura 5. Concentrações de O e O₃ em função da altitude calculadas usando o mecanismo de Chapman e o modelo reduzido da Tabela 2. São mostrados, também, alguns dados experimentais (Referência 20).

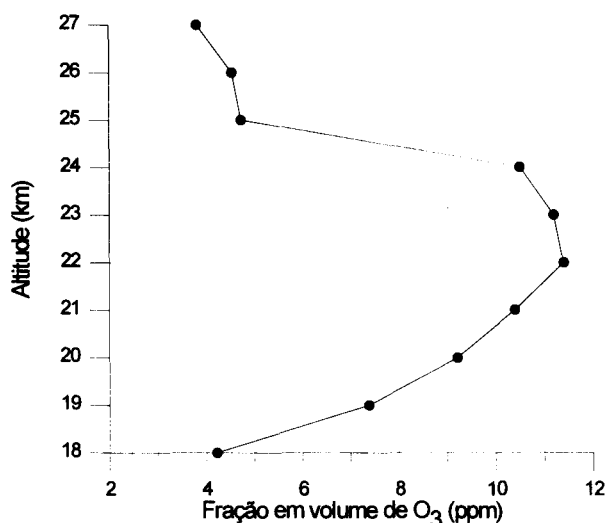


Figura 6. Variação da fração em volume do ozônio em função da altitude.

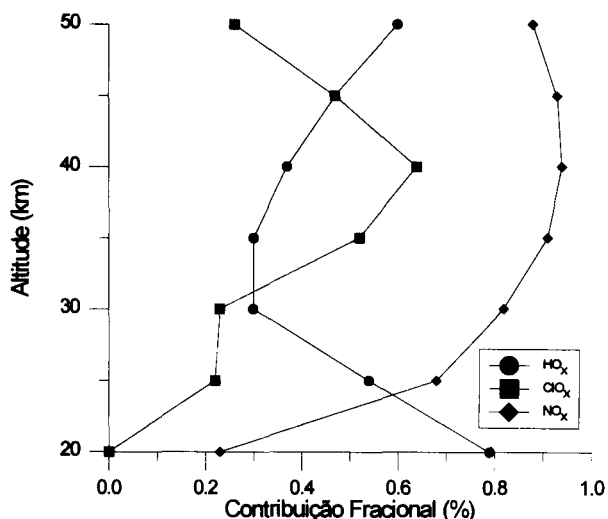


Figura 7. Contribuição relativa dos distintos ciclos catalíticos no processo de destruição do ozônio. A contribuição foi calculada como indicada no texto.

mecanismo de Chapman e $[O_3]_C$ a concentração calculada usando o modelo da tabela 2. Nota-se que a contribuição do ciclo dos HO_x é mais importante na baixa atmosfera, enquanto os ClO_x e NO_x são mais importantes a maiores altitudes. As três famílias estão presentes na atmosfera "natural", não poluída pelas atividades do homem. Contudo, na atmosfera atual as concentrações de equilíbrio das espécies, especialmente dos ClO_x , estão alteradas pelas fontes antropogênicas. A maior parte dos NO_x é originada na decomposição fotoquímica do N_2O , que por sua vez, é de origem biológica. Os HO_x são formados pela reação de $O(^1D)$ com água e metano. O único precursor (fonte) natural de ClO_x é o cloreto de metila (CH_3Cl) produzido pelos oceanos e emissões vulcânicas. Contudo neste trabalho, foram consideradas as condições atuais da atmosfera terrestre. Assim, a concentração total de uma "família" corresponde aos valores reais da atmosfera contemporânea, por exemplo, a soma $[ClO] + [Cl]$ envolve as espécies provenientes de fontes naturais (CH_3Cl) e antropogênicas (fundamentalmente CF_3Cl e CF_2Cl_2). O mesmo critério foi utilizado ao considerar as concentrações globais dos NO_x e HO_x a cada altitude. Nos três casos, os valores iniciais (Tabela 3) foram os dos perfis mostrados na compilação de Baulch et. al.²⁰

Finalmente, os cálculos permitiram estimar o efeito das perturbações antropogênicas, tais como a injeção de compostos clorados na atmosfera.

Como é conhecido, os clorofluorocarbonos (CFC) foram desenvolvidos em 1930 por T. Midgley e A.L. Hemme nos laboratórios da General Motors para serem utilizados como gases refrigerantes. Por serem quimicamente inertes, não-tóxicos e não inflamáveis, têm sido amplamente utilizados como propelentes em aerossóis, plásticos e como refrigerantes.

Diversos fatores determinam o impacto das emissões dos CFCs: as quantidades emitidas na superfície da Terra, a fração que pode atingir a estratosfera e a química de cada espécie em particular. Em 1973 foi informada (detectada), pela primeira vez, a presença dos CFCs na estratosfera. Sabe-se que os halocarbonos são praticamente inertes na troposfera e que a quantidade presente atualmente na atmosfera corresponde aproximadamente às quantidades que foram fabricadas pelo homem. Até 1990, a quantidade total de CF_2Cl_2 produzida era aproximadamente 10^{10} kg e também quantidades similares para $CFCl_3$. Os futuros níveis de concentração dependem das emissões passadas e futuras, assim como de outras espécies contaminantes que eventualmente estiverem presentes. Considerando que fossem respeitados os níveis de produção acordados no Protocolo de Montreal²⁵ (1987), e que não serão alterados os níveis de emissão de outras espécies (por exemplo, CO_2 e óxidos de nitrogênio), é obtida a projeção mostrada na figura 8. Note-se que os cálculos correspondem à região de 25 km de altitude, onde se encontra o máximo na distribuição de ozônio. Maiores detalhes a respeito serão discutidos na referência 26.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na modelagem da combustão do metano e das reações relativas ao ozônio que acontecem na estratosfera permitiram demonstrar a utilidade do programa KINETICS na resolução numérica de sistemas cinéticos complexos, com equações diferenciais acopladas e muito rígidas²⁷.

O programa apresenta um desempenho comparável ao dos pacotes comerciais mais utilizados na área de cinética. Contudo, tem algumas vantagens por ser um código aberto que pode ser modificado e adaptado às necessidades do próprio usuário. Assim, por exemplo, é possível incorporar outras equações para descrever fenômenos físicos como difusão, mudanças de temperatura, pressão e fluxo solar, e controlar as condições e os parâmetros de integração, tais como o cálculo da matriz jacobiana e o número máximo de iterações em cada cálculo. Esse tipo de modificações não pode ser realizado num pacote fechado ou semi-fechado como os mencionados acima.

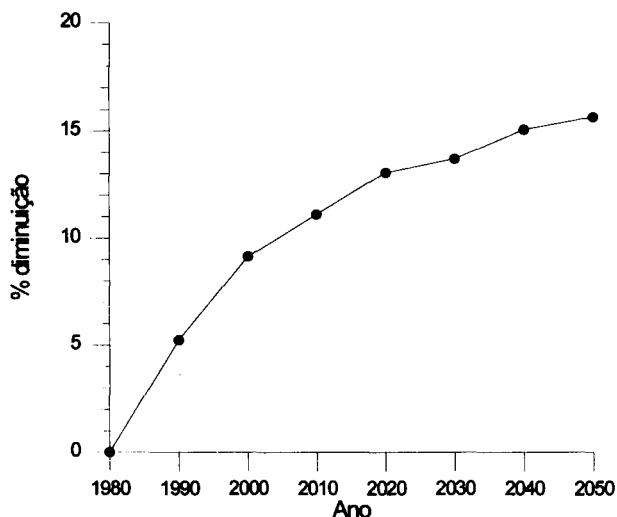


Figura 8. Diminuição percentual na concentração do ozônio calculada usando o modelo da tabela 2 e níveis de CFC projetados para emissões, conforme o Protocolo de Montreal.

As conclusões particulares a cada caso já foram discutidas. De uma forma geral, é importante notar a necessidade de uma escolha criteriosa dos parâmetros e dos erros que irão determinar os passos e as ordens de integração durante o cálculo. O tempo de cálculo é extremamente dependente da rigidez do sistema, do número de equações diferenciais e da tolerância (erros relativos) da integração. Para um caso de mediana complexidade como o modelo final para a combustão do metano, com 17 espécies, 29 reações diretas e 12 inversas (com constantes de velocidade diferentes de zero) e de uma rigidez considerável, o número de passos de integração para cada ponto da figura 4 foi de aproximadamente 200 (note que as curvas foram calculadas com um espaço entre pontos de 60 segundos) para as regiões de curvatura mais suave e de 300 para as regiões onde a velocidade de reação é maior. Para um ponto típico, com 226 passos de integração, o programa calculou 501 vezes o sistema de equações diferenciais (subrotina FEX) e 95 vezes o jacobiano do sistema (subrotina JEX). O tempo de cálculo em um microcomputador 386 é de alguns minutos por ponto. Para sistemas de maior rigidez e um maior número de equações diferenciais, como um modelo completo para a atmosfera, o número de passos de integração pode atingir 3 dígitos e o tempo de cálculo passar dos 30 minutos.

Ainda que bastante simples, estes modelos cinéticos conseguem reproduzir os aspectos essenciais dos processos químicos estudados, o que reforça a idéia de que a redução de modelos abrangentes a um conjunto "essencial" de reações ajuda a compreensão do sistema, facilita o cálculo e a determinação de quais os parâmetros envolvidos que devem ser analisados e verificados mais cuidadosamente. Deve-se notar que o objetivo deste trabalho não foi propor novos modelos ou apontar resultados relevantes para estes sistemas, que já foram amplamente estudados por outros autores, e sim explorar as possibilidades e o desempenho do programa implementado em nosso laboratório. Os exemplos desenvolvidos demonstraram a versatilidade do programa e permitiram apresentar uma metodologia de trabalho e análise de resultados.

Neste sentido, a discussão sobre a validade do modelo cinético para a combustão do metano ilustra a necessidade de uma análise criteriosa e detalhada dos resultados obtidos e das condições de contorno utilizadas com o objetivo de evitar a obtenção de conclusões errôneas a partir das saídas do programa.

No que concerne ao nosso projeto de pesquisa, estes resultados foram utilizados como base na elaboração de um modelo completo da química da atmosfera. Nesse trabalho²⁶ serão apresentados

outros assuntos relacionados com a modelagem numérica, tais como a análise de sensibilidade do sistema aos parâmetros envolvidos e a redução de sistemas complexos assim como projeções dos níveis de ozônio a diferentes altitudes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro do CNPq (Processo 400612/91-7) e FUJB (Processo 4470-9), assim como o apoio concedido pelo CNPq e FAPERJ através de seus programas de bolsas no País.

Agradecemos também ao Prof. A. C. Hindmarsh (Livermore) por ter cedido o código LSODE para o uso acadêmico e de pesquisa, a Maria Celeste Pereira pela correção do manuscrito e a um dos Assessores anônimos de Química Nova pela completa e detalhada revisão de português, das figuras e por algumas valiosas sugestões.

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs; New York, 1989.
2. Hirst, D. M.; *A Computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publications; Oxford, 1990.
3. Davis, M. E.; *Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers*, John Wiley & Sons; New York, 1984.
4. Kaps, P.; Rentrop, P.; *Appl. Num. Math.* **1979**, *33*, 55.
5. Berzins, M.; *Appl. Num. Math.* **1986**, *2*, 109.
6. Gear, C. W.; *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs; New York, 1971.
7. Kee, R. J.; Miller, J. A.; Jefferson, T. H.; *CHEMKIN: A General Purpose, Problem-Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package*; Sandia Report SAND 80-8003, Sandia National Laboratories, Albuquerque; New Mexico, 1980.
8. Edelson, D.; *Computers and Chemistry* **1976**, *1*, 29.
9. Lutz, A. E.; Kee, R. J.; Miller, J. A.; *SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analyses*, Sandia Report SAND 87-8248, Sandia National Laboratories, Albuquerque; New Mexico, 1988.
10. Turányi, T.; *KINAL: A Program Package for Kinetic Analyses of Reaction Mechanisms*, *Computer Chem.* **1990**, *4*, 253.
11. Hindmarsh, A. C.; *ACM Signum Newsletter* **1980**, *15*, 10.
12. Boni, A. A.; Penner, R. C.; *Combust. Sci. Tech.* **1976**, *15*, 99.
13. Walker, R. W.; "A Critical Survey of Rate Constants Form Reactions in Gas-Phase Hydrocarbon Oxidation" em *Reaction Kinetics, A Special Report*, The Chemical Society, Burlington House; London, 1975.
14. de Oliveira, K. M. P. G.; Arbilla, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1993**, *3*, 165 (ver também a bibliografia referenciada neste trabalho).
15. Bauerle, G. L.; Lott, J. L.; Sliepcevich, C. M.; *J. Fire Flammability* **1974**, *5*, 190.
16. Bedeneev, V. I.; Gol'denberg, M. Y.; Gorban, N. I.; Yeitel'boim, M. A.; *Kinetika i Kataliz* **1988**, *29*, 7.
17. Hoare, D.; "Low Temperature Oxidation" in *Combustion of Methane*, Jost, W., ed.; New York, 1968.
18. Tsang, W.; Hampson, R. F.; *J. Phys. Chem. Reference Data* **1986**, *14*, 1087.
19. Wayne, R. P.; *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications; Oxford, 1991, (ver também as referências deste livro).
20. Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crutcher, P. J.; Hampson Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J.; Watson, R. T.; *J. Phys. Chem.*

Reference Data **1982**, *11*, 327.

21. Finlayson - Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. N.; *Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons; New York, 1986.
22. Cariolle, D.; *Planet. Space Sci.* **1983**, *31*, 1033.
23. Nicolet, M.; *Planet. Space Sci.* **1981**, *29*, 951.
24. *Atmospheric Ozone: 1985*; World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project: Report n° 16, WMO; Geneva, 1986.
25. *Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989*; World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project: Report n° 20, WMO; Geneva, 1990.
26. Fonseca, A.; Campinho, M. A.; Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; manuscrito em preparação.
27. O programa encontra-se à disposição da comunidade científica. Uma cópia do mesmo poderá ser obtida mediante o envio de um diskette (1.2 ou 1.44 Mb) a Graciela Arbilla. O programa foi testado em vários computadores com sistema operacional MS-DOS. Atualmente estamos implementando sua instalação em computadores com sistema operacional UNIX. O programa fonte e subrotinas foram compilados com diferentes compiladores FORTRAN (Microsoft (MS-DOS e Windows) e Lahey).