

ESTUDO DA DISPERSÃO DE POLUENTES CONSIDERANDO REAÇÃO QUÍMICA DE PRIMEIRA ORDEM

SCHUCH, Daniel¹; BUSKE, Daniela²; QUADROS, Regis²; CARVALHO, Jonas¹

¹CPPMet, Bolsista Capes, UFPel – underschuch@gmail.com

²IFM/DME, Orientador, UFPel – daniela.buske@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O problema do transporte de poluentes atmosféricos, num sistema de coordenadas euleriano, tem sido modelado pela equação de advecção-difusão, que pode ser resolvida por métodos numéricos ou analíticos. Um método analítico que surgiu recentemente na literatura é a técnica GILTT (*Generalized Integral Laplace Transform Technique*), que tem resolvido a equação multidimensional de advecção-difusão (MOREIRA et al., 2010). Para a obtenção analítica das soluções, a GILTT combina a técnica da transformada de Laplace e métodos espectrais. Por exemplo, no caso da equação de advecção-difusão bidimensional estacionária, a solução é obtida combinando uma expansão em série com uma integração e o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) resultante é resolvido analiticamente via transformada de Laplace e diagonalização. Esta solução é analítica exceto pelo erro de truncamento do somatório. Mais detalhes sobre a GILTT podem ser encontrados em MOREIRA et al. (2010).

Esse trabalho apresenta a solução da equação de advecção-difusão-reação transiente bidimensional. Esta solução é obtida com a aplicação da Transformada de Laplace na variável temporal, reduzindo o problema transiente a um problema estacionário que é então resolvido pela GILTT como descrito acima. São apresentadas simulações realizadas com dados do experimento de Hanford (DORAN, HORST; 1985).

2. METODOLOGIA

Consideremos a equação de advecção-difusão-reação bidimensional, válida para qualquer perfil de vento e coeficiente de difusão turbulenta,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + S_c \quad (1)$$

onde $C(x, z, t)$ é a concentração do poluente integrada na direção perpendicular ao vento médio y , $\bar{u}(z)$ é o vento médio, x é a direção do vento médio, z é a coordenada vertical, $K_z(z)$ é a difusão turbulenta na direção vertical e S_c é o termo fonte, em que são modeladas as transformações químicas. Aqui S_c é descrito como:

$$S_c = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{reação}} = J - k_1 C \quad (2)$$

onde k_1 é um coeficiente do termo de primeira ordem e J é o termo não homogêneo ou de ordem zero (SCHWARZENBACH, 2003).

O coeficiente k_1 pode ser considerado constante ou dependente da temperatura e por consequência da altura. Para tanto utiliza-se taxas de variação vertical de temperatura constantes (Γ °C/Km) combinadas com a equação de Arrhenius, obtendo a seguinte expressão:

$$k_1(z) = f_a \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_E} \right)^{-n} \quad (3)$$

onde f_a é o fator de Arrhenius, T_0 é a temperatura na superfície, $T_E = 300K$, n é um fator experimental de dependência da temperatura e, para o SF₆, temos $n = 2,4$ (SANDER et al., 2006).

O termo não homogêneo J também pode ser considerando constante ou dependente da altura como nas seguintes funções de teste:

$$J(z) = A_j \cdot \text{sen}(z) \quad (4)$$

$$J(z) = A_j \cdot \text{sen}(\pi/2 \cdot z) \quad (5)$$

$$J(z) = A_j \cdot \exp(z) \quad (6)$$

$$J(z) = A_j \cdot \exp(-z) \quad (7)$$

onde $z = (1 - z/h)$ é uma função adimensional dependente da altura h e A_j é um fator de ajuste.

A equação (1) está sujeita às seguintes condições de contorno, de fonte e inicial:

$$K_z \frac{\partial C(x, z, t)}{\partial z} = 0 \quad \text{em } z = h \quad (8)$$

$$K_z \frac{\partial C(x, z, t)}{\partial z} = V_d C(x, z, t) \quad \text{em } z = z_0 \quad (9)$$

$$\bar{u}C(x, z, t) = Q\delta(z - H_s) \quad \text{em } x = 0 \quad (10)$$

$$C(x, z, t) = 0 \quad \text{quando } t = 0 \quad (11)$$

onde V_d é a velocidade de deposição, δ é a função delta de Dirac, Q é a taxa de emissão, H_s é a altura da fonte e z_0 é a rugosidade do terreno.

Aplicamos na equação (1) a transformada de Laplace, com $c(x, z, r) = \mathcal{L}\{C(x, z, t); t \rightarrow r\}$. A seguir, expandimos a concentração transformada na série:

$$c(x, z, r) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(x, r) \psi_n(z) \quad (12)$$

onde $y_n = \cos(\lambda_n(z-h))$ são as autofunções do problema de Sturm-Liouville associado e $V_d / K_z = \lambda_n \tan(\lambda_n(h - z_0))$ são os autovalores. Tomando momentos, obtemos um sistema EDO não homogêneo dado por:

$$A.Y'(x, r) + B.Y(x, r) = H \quad (13)$$

onde A é a matriz de termos $a_{nm} = \left\{ \int u \psi_n \psi_m dz \right\}$ que multiplicam $\frac{\partial c_n(x, r)}{\partial x}$, B é a matriz de termos $b_{nm} = \left\{ -\int K'_z \psi'_n \psi_m dz + \lambda_n^2 \int K_z \psi_n \psi_m dz + r \int \psi_n \psi_m dz + \int k_1 \psi_n \psi_m dz \right\}$ que multiplicam $c_n(x, r)$, H é o vetor não homogêneo de termos $h_m = \left\{ \int J \cdot \psi_m dz \right\}$. O mesmo procedimento é realizado na equação (10), resultando em $Y(0, r) = A^{-1} \cdot Q \cdot y_m(H_s) / r$.

Assumindo que $F = A^{-1} \cdot B$ é uma matriz não degenerada, este sistema EDO pode ser resolvido por diagonalização e transformada de Laplace, resultando em:

$$Y(x,r) = X \cdot G(x) \cdot X^{-1} Y(0,r) + X \cdot P(x) \cdot X^{-1} \cdot E \quad (14)$$

onde X e X^{-1} são as matrizes de autovetores da matriz F , $P(x)$ e $G(x)$ são matrizes diagonais de termos $p_{nm} = \{e^{-d_n x}\}$ e $g_{nm} = \{(1 - e^{-d_n x})/d_n\}$ e d_n são os autovalores de F . Mais detalhes sobre a derivação da solução em SCHUCH et al.(2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para as simulações foram utilizados o coeficiente de difusão turbulenta descrito em DEGRAZIA et al. (2001) e perfil de similaridade para o vento médio (PANOFISKY e DUTTON, 1984) em condições estáveis. A transformada inversa de Laplace no tempo é obtida pelo método de inversão numérica da Quadratura de Gauss-Legendre (STROUD; SECREST, 1966).

O objetivo aqui foi testar a influência dos parâmetros do termo fonte S_e na solução obtida. Os dados observados durante o experimento de Hanford (DORAN, HORST; 1985) foram utilizados para a comparação. Os seguintes índices estatísticos (HANNA, 1989) foram utilizados: o coeficiente de correlação (**COR**) e o fator de dois (**FA2**), ambos com valor ótimo unitário; o erro quadrático médio normalizado (**NMSE**); Fração de inclinação (**FB**) e desvio fracional padrão (**FS**), que são medidas de erro de valor ideal zero.

Como um exemplo, foi considerada a seguinte reação fotoquímica, de primeira ordem, $SF_6 + hv \rightarrow \text{produtos}$, onde ν é a frequência da radiação incidente e h é a constante de Planck. Pela lei de Guldberg-Waage e a expressão acima pode-se derivar uma meia-vida reativa efetiva e dela obter um valor para a velocidade taxa de reação de primeira ordem. Usando 15 anos, obtemos uma velocidade de reação de $k_1 = 1,47 \cdot 10^{-10}$ (SCHWARZENBACH, 2003).

A Tabela 1 mostra os resultados estatísticos de simulações utilizando funções teste (4)-(7) para o termo J . A Tabela 2 apresenta os resultados da combinação da equação (3) para o termo de primeira ordem e a equação (7) para o termo não homogêneo.

4. CONCLUSÕES

Foram realizadas simulações da dispersão de poluentes atmosféricos, considerando diferentes representações das reações. Estas simulações mostraram a influência da inclusão da remoção/adição homogênea e não homogênea na solução final da concentração neste modelo analítico. A inclusão de taxas de reação de primeira ordem constantes não alterou muito os resultados do modelo, a não ser com valores na ordem de 10^7 vezes maiores que a taxa obtida pela meia-vida efetiva. Utilizando taxas de reação de primeira ordem variáveis com a altura a melhora foi sensivelmente maior. A função que apresentou melhor resultado foi a representada pela equação (7). Combinadas as equações (3) e (7) apresentaram o melhor resultado entre as funções utilizadas.

Embora para esse experimento a contribuição do termo de reação para o resultado final tenha sido pequena, a influência deste termo tende a ser muito importante quando os poluentes em questão são mais reativos. Dados de

qualidade em que se encontram tanto medidas meteorológicas, quanto químicas, para poluentes reativos são raros e muitas vezes não disponíveis, o que não permite uma discussão mais aprofundada sobre a influência geral do termo de reação.

Tabela 1 – Avaliação estatística para $k_1 = 0$, $J(z)$

$J(z)$	A_j	NMSE	COR	FA2	FB	FS
eq. (4)	0,001	0,03	0,841	1	-0,128	0,148
eq. (4)	0,003	0,03	0,804	1	-0,106	-0,129
eq. (4)	-0,002	0,04	0,67	1	-0,161	0,411
eq. (5)	0,002	0,02	0,817	1	-0,111	-0,053
eq. (5)	-0,001	0,04	0,767	1	-0,153	0,392
eq. (6)	0,001	0,03	0,812	1	-0,111	-0,098
eq. (6)	-0,001	0,05	0,542	1	-0,166	0,387
eq. (7)	0,003	0,03	0,84	1	-0,142	0,248
eq. (7)	0,01	0,03	0,849	1	-0,149	0,18
eq. (7)	0,05	0,05	0,87	1	-0,187	-0,16
eq. (7)	0,06	0,05	0,871	1	-0,197	-0,232
eq. (7)	0,07	0,06	0,872	1	-0,206	-0,299
eq. (7)	0,09	0,07	0,871	1	-0,224	-0,421

Tabela 2 - Avaliação estatística para $k_1(z)$ e $J(z)$

A_j	f_a	NMSE	COR	FA2	FB	FS
0	0	0,03	0,835	1	-0,139	0,278
0,005	0	0,05	0,87	1	-0,187	-0,16
0	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,08	0,856	1	0,253	-0,077
0,005	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,887	1	0,107	-0,272
0,006	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,888	1	0,08	-0,31
0,007	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,889	1	0,053	-0,347
0,008	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,889	1	0,028	-0,384
0,009	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,888	1	0,003	-0,419

Agradecimentos: Os autores agradecem a CAPES e FAPERGS pelo auxílio financeiro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DEGRAZIA, G. A.; MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T. compararason between an integral and algebraic formulation for the eddy diffusivity using the Copenhagen experimental dataset. II **Nuovo Cimento**, v. 25C, p.207-218, 2001.
- DORAN, J.C.; HORST, T. W. An evaluation of Gaussian plume depletion models with dual-tracer field measurements. **Atmospheric Environment**, v.19, p. 939-951, 1985.
- HANNA, S. R. Confidence limit for air quality models as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods. **Atmospheric Environment**, v.28, p. 1385-1395, 1989.
- MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.; BUSKE, D. On the GILTT formulation for pollutant dispersion simulation in the atmosphere boundary layer. In: **Air Pollution and Turbulence: Modeling and Applications**. Boca Raton, Flórida: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2010, p. 179-202.
- SANDER, S. P.; GOLDEN, D. M.; KURLYO, M. J. HUIE, R. E.; ORKIN, V. L.; MOORTGAT, G. K.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E.; MOLINA, M. J. FINLAYSON-PITTS, B. J. **Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation**. n. 15, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA. 523p. Disponível em: <<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>>. Acesso em: 11 set. 2010.
- SCHUCH, Daniel, BUSKE, Daniela, CARVALHO, Jonas. Solução analítica para a advecção-difusão-reação-deposição bidimensional transiente via GILTT In: **ENPOS**, 12, Pelotas, 2010. XVIII CIC, 2010.
- SCHWARZENBACH, Rene P.; GSCHWEND, Philip M.; IMBODEN, Dieter M. **Environmental organic chemistry**. New Jersey, EUA: Wiley-Interscience ,2003. 1328p.

STROUD, A.H.; SECREST, D. **Gaussian quadrature formulas**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall Inc., 1966.