Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo dos Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo
Através de Simulação Computacional

João Paulo Orlando

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora: Dra. Luciana Vanni Gatti

SÃO PAULO

2008

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo dos Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo
Através de Simulação Computacional

João Paulo Orlando

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientadora: Dra. Luciana Vanni Gatti

SÃO PAULO

2008

Estudo dos Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo

Através de Simulação Computacional

João Paulo Orlando

RESUMO

O ozônio (O_3) representa o principal poluente atmosférico para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), sendo frequentes os dias em que sua concentração excede os padrões nacionais de qualidade do ar. Por se tratar de um poluente secundário, resultante principalmente, da interação entre os óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs) na presença de luz solar, torna-se muito difícil a elaboração de estratégias eficazes para a redução deste poluente.

A utilização de simulação computacional se mostra como uma interessante alternativa para avaliar os muitos fatores que afetam a formação de O_3 , para o desenvolvimento de escalas de reatividade para COVs e para definição de possíveis estratégias que visem a redução dos níveis de O_3 .

Neste trabalho foi utilizado o modelo de trajetórias OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) em conjunto com o modelo químico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) para se determinar a escala de reatividade incremental para COVs para a cidade de São Paulo e para a simulação de diversas situações de redução das emissões de NO_x e COVs.

Para alimentar os modelos foram utilizadas medidas de COVs de duas campanhas: uma realizada pelo Laboratório de Química Atmosférica (LQA-IPEN) em conjunto com a CETESB na estação Cerqueira César, no período de agosto e setembro de 2006 e outra realizada somente pelo LQA durante todo o ano de 2006 com amostragens na Cidade Universitária. Dados de CO , NO_x e parâmetros meteorológicos foram obtidos através dos monitores automáticos da mesma estação e da estação Pinheiros.

Foram criados cinco casos base: um com os dados de COVs da estação Cerqueira César e quatro com os dados da Cidade Universitária, sendo estes, um para cada estação do ano. Após o ajuste dos casos base, cada COV presente na mistura teve sua concentração aumentada e diminuída em 0,2% dos COVs totais para se verificar a variação no máximo de ozônio e assim se determinar o potencial de formação de ozônio de cada COV. Estes resultados forneceram uma escala de reatividade para ozônio para cada caso base criado.

Foram também realizadas simulações, onde as emissões horárias de NO_x e COVs foram reduzidas em 5, 10, 20 e 30% independente e simultaneamente afim de se verificar as variações na formação de O_3 . Com os dados de saída do simulador foram construídos gráficos de isopletas de ozônio para a cidade de São Paulo.

A análise dos resultados obtidos mostrou que os compostos encontrados com mais frequência entre os dez principais precursores de ozônio na cidade de São Paulo nas escalas de reatividade criadas a partir dos cinco casos base são: formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, cis e trans 2-butenos, sendo o formaldeído sempre o principal composto formador de ozônio.

As simulações mostraram também que uma estratégia eficaz para se reduzir os níveis de O_3 na cidade de São Paulo é diminuir as emissões totais de COVs. O mesmo não foi observado para os NO_x , já que a redução destes poluentes faria aumentar as concentrações de O_3 .

A Study About the Ozone Precursors in the São Paulo City Using Computational Simulation

João Paulo Orlando

ABSTRACT

Ozone (O_3) represents the main atmospheric pollutant for the São Paulo Metropolitan Area (SPMA), being frequent the days when its concentration exceeds the national standards of air quality. Because ozone is a secondary pollutant, which results mainly, of the interaction between nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs) in the presence of solar light, it becomes very hard to elaborate efficient strategies for the reduction of this pollutant.

The use of computational simulation appears as an interesting alternative to evaluate the many factors that affect the O_3 formation, for the development of reactivity scales for VOCs and for definition of efficient strategies for the reduction of the concentrations of O_3 .

In this study was used the trajectory model OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) together with the chemical model SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) to determine the incremental reactivity scale for VOCs in the São Paulo City and to the simulation of diverse situations of reduction of the emissions of NO_x and VOCs.

The input data of VOCs were obtained from two campaigns: one realized by the Atmospheric Chemistry Laboratory (ACL-IPEN) together with the CETESB in the Cerqueira Cesar station, in the period of August and September of 2006 and the other one realized only by the ACL during all the year of 2006 with samplings in the Cidade Universitária. CO , NO_x and meteorological parameters data had been gotten through the automatic monitors from the same station and from the Pinheiros station.

Five base cases had been created: one with the VOCs data from the Cerqueira Cesar station and four with the Cidade Universitária data, being these, one for each station of the year. After the adjustment of the base cases, each present VOC in the mixture had its concentration increased and diminished in 0,2% of the total VOCs to verify the variation in the maximum ozone and thus to determine the ozone formation potential of each VOC. These results had supplied a ozone reactivity scale for each base case created.

Simulations where the hourly emissions of NO_x and VOCs had been reduced in 5, 10, 20 and 30% independent and simultaneously were realized to verify the variations in the O_3 formation. With the simulator output data it was created ozone isopleths charts for the São Paulo City.

The analysis of the obtained results shows that the most frequent found compounds between the ten main ozone precursors in the São Paulo City in the reactivity scales created from the five base cases are: formaldehyde, acetaldehyde, propene, isoprene, cis 2-butene and trans 2-butene, being formaldehyde always the main ozone precursor compound.

The simulations had also shown that an efficient strategy to decrease the concentrations of O_3 in the São Paulo City is to reduce the total emissions of VOCs. The same strategy is not possible for the NO_x , since the reduction of these pollutants would make to increase the concentrations of O_3 .

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Caracterização da atmosfera	1
1.2 - A formação do ozônio	2
1.2.1 - O destino dos radicais	8
1.3 - A influência da meteorologia na poluição do ar	10
1.4 - Simulação computacional	12
1.4.1 - Modelo de trajetórias OZIPR	12
1.4.2 - Modelo químico SAPRC	14
1.5 - Escalas de reatividade para COVs	16
1.6 - Justificativa do trabalho	19
1.7 - Caracterização da região de estudo	23
2 – OBJETIVOS	26
3 – METODOLOGIA	27
3.1 - Obtenção dos dados de emissões de poluentes	27
3.2 - Metodologia das medidas de poluentes	28
3.2.1 - Monitor de CO	28
3.2.2 - Monitor de NO - NO ₂ - NO _x	30
3.2.3 - Monitor de ozônio	30
3.2.4 - Análise de COVs - Hidrocarbonetos	32
3.2.5 - Análise de COVs – Aldeídos	34
4 – SIMULAÇÃO DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO	35
4.1 - Caso base da Faculdade de Saúde Pública da USP	35
4.1.1 - Validação do simulador	38
4.1.2 - Determinação da escala de reatividade incremental	42
4.2 - Casos base das amostragens realizadas na Cidade Universitária	43
4.2.1 - Caso base verão	43
4.2.2 - Caso base outono	47
4.2.3 - Caso base inverno	51
4.2.4 - Caso base primavera	54
4.3 - Simulações	58
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1 - Simulações de redução nas emissões	59
5.2 - Escalas de reatividade incremental	65
5.2.1 - Escala de reatividade incremental Caso base FSP	65
5.2.2 - Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária – Verão	67
5.2.3 - Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária – Outono	69
5.2.4 - Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária – Inverno	71
5.2.5 - Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária – Primavera	73
5.2.6 – Comparação entre as escalas de reatividade incremental	76

6 - CONCLUSÕES.....	79
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
ANEXO A - Dados de entrada do Modelo OZIPR.....	84
ANEXO B - Mecanismo Químico SAPRC.....	90
ANEXO C - Escala de Reatividade Incremental Máxima desenvolvida por Carter.....	97

Lista de Acrônimos

ALK 1	1° grupo de alcanos
ALK 2	2° grupo de alcanos
ALK 3	3° grupo de alcanos
ALK 4	4° grupo de alcanos
ALK 5	5° grupo de alcanos
Ar	Argônio
ARO 1	1° grupo de aromáticos
ARO 2	2° grupo de aromáticos
CCHO	Acetaldeído
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFCs	Clorofluorcarbonos
CH ₄	Metano
CLA	Centro de Lasers e Aplicações - IPEN
CLP	Camada Limite Planetária
CLN	Camada Limite Noturna
CM	Camada de Mistura
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
COVNM	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metano
CR	Camada Residual
DEM	Detector de Espectrometria de Massas
DIC	Detector de Ionização por Chama
EKMA	Empirical Kinetic Modeling Approach
ETOH	Etanol
EUA	Estados Unidos da América
FSP	Faculdade de Saúde Pública
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
HCHO	Formaldeído
He	Helio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HO•	Hidroxila
HO ₂ •	Hidroperóxido
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IR	Reatividade incremental
LQA	Laboratório de Química Atmosférica- IPEN
MIR	Maximum Incremental Reactivity
MEOH	Metanol

MP	Material particulado
N ₂	Nitrogênio
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OLE 1	1º grupo de alcenos
OLE 2	2º grupo de alcenos
OZIPR	Ozone Isopleth Package for Research
O ₃	Ozônio
O ₂	Oxigênio
PIB	Produto Interno Bruto
ppb	partes por bilhão
ppbC	partes por bilhão em base de carbono
ppbV	partes por bilhão em volume
ppm	partes por milhão
ppmC	partes por milhão em base de carbono
ppmV	partes por milhão em volume
PROCONVE	Programa de Controle Nacional da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRODESP	Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SAPRC	Statewide Air Pollution Research Center
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO _x	Óxidos de enxofre
TEI	Thermo Environmental Instruments
TERP	Terpenos
UR	Umidade Relativa do Ar
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultra violeta
VOCs	Volatile Organic Compounds

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Camadas da atmosfera e as variação da temperatura (°C) em relação a altura (km) e pressão (mbar) (Adaptado de NASA's Earth Science Enterprise).....	1
Figura 1.2 - Esquema das reações envolvidas na conversão NO-NO ₂ e formação de O ₃ em [a]: sistema NO-NO ₂ -O ₃ em ausência de COVs e [b]: sistema NO-NO ₂ -O ₃ na presença de COVs (Adaptado de Atkinson, 2000).....	4
Figura 1.3 - Isolinhas de formação de ozônio em relação às concentrações de NO _x e COVs (Fonte: Seinfeld e Pandis, 1998).....	7
Figura 1.4 - Mecanismo do processo de oxidação do RHC=CHR (Fonte: Baird, 1995).....	9
Figura 1.5 - Ciclo diurno da Camada Limite Planetária, de um dia típico sem nuvens (Adaptado de Stull, 1991).....	11
Figura 1.6 - Representação esquemática de um modelo de trajetórias (Corrêa, 2003).....	13
Figura 1.7 - Incerteza das constantes de velocidades no mecanismo químico SAPRC.....	15
Figura 1.8 - Evolução da frota de veículos automotores leves na RMSP.....	21
Figura 1.9 - Evolução dos fatores médios de emissão de CO dos veículos movidos a álcool e a gasolina C da RMSP.....	22
Figura 1.10 - O ₃ : Distribuição Percentual da Qualidade do Ar Período de 2001 a 2006. Base: Estações Santana, Moóca, Ibirapuera, Diadema, Santo Amaro, Santo André-Capuava e Mauá.....	23
Figura 1.11 - Mapa da Região Metropolitana de São Paulo (Fonte: http://www.igc.sp.gov.br/mapras_spaulo.htm).....	24
Figura 1.12 - Mosaico de composições das imagens TM do satélite LANDSAT-5 mostrando a notável extensão da ocupação urbana na região. (Fonte: IGBP e http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br).....	25
Figura 3.1 - Esquema de funcionamento do analisador de CO por correlação de filtro de gás.....	29
Figura 3.2 - Esquema de funcionamento do analisador de NO-NO ₂ -NO _x por quimiluminescência.....	30
Figura 3.3 - Esquema de funcionamento do analisador de O ₃	31
Figura 3.4 - [a]: Esquema da amostragem com canister, [b]: Foto de uma amostragem com canister dentro da Estação Cerqueira Cesar da CETESB e [c]: Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho.....	33
Figura 3.5 - [a]: Injeção da amostra com o canister conectado ao cromatógrafo e [b]: Cilindro de padrão conectado ao cromatógrafo. (Pretto, 2005).....	33
Figura 3.6 - Conversão da hidrazina em carbonilas-hidrazonas.....	34
Figura 4.1 – Exemplo de um gráfico da evolução da CLP obtido através do sistema Lidar.....	37
Figura 4.2 – Porcentagem de COVs agrupados por função orgânica para o caso base Faculdade de Saúde Publica.....	37
Figura 4.3 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO para o período em questão na Estação Cerqueira César.....	39
Figura 4.4 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO _x no período estudado na Estação Cerqueira César.....	40
Figura 4.5 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O ₃ no período de setembro de 2006 para 4 estações da RMSP.....	41

Figura 4.6 – Porcentagem de COVs para o caso base verão agrupados por função orgânica.....	45
Figura 4.7 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no verão de 2006 na Estação Pinheiros.....	46
Figura 4.8 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO _x no verão de 2006 na Estação Pinheiros.....	46
Figura 4.9 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O ₃ no verão de 2006 para 4 estações da RMSP.....	47
Figura 4.10 – Porcentagem de COVs para o caso base outono agrupados por função orgânica.....	48
Figura 4.11 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no outono de 2006 na Estação Pinheiros.....	49
Figura 4.12 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO _x no outono de 2006 na Estação Pinheiros.....	50
Figura 4.13 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O ₃ no outono de 2006 para 4 estações da RMSP.....	50
Figura 4.14 – Porcentagem de COVs para o caso base inverno agrupados por função orgânica.....	52
Figura 4.15 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no inverno de 2006 na Estação Pinheiros.....	53
Figura 4.16 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO _x no inverno de 2006 na Estação Pinheiros.....	54
Figura 4.17 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O ₃ no inverno de 2006 para 4 estações da RMSP.....	54
Figura 4.18 – Porcentagem de COVs para o caso base primavera agrupados por função orgânica.....	56
Figura 4.19 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO na primavera de 2006 na Estação Pinheiros.....	57
Figura 4.20 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO _x na primavera de 2006 na Estação Pinheiros.....	57
Figura 4.21 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O ₃ na primavera de 2006 para 4 estações da RMSP.....	58
Figura 5.1 - Variação percentual de ozônio em função da diminuição das emissões de NO _x e COVs para as quatro estações do ano.....	61
Figura 5.2 - Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COVs e NO _x , para os cinco casos base construídos. A região com um círculo situa a condição atual da cidade de São Paulo para cada caso base.....	63
Figura 5.3 - Reatividade Incremental (ppb de O ₃ /pppC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Faculdade de Saúde Pública.....	65

Figura 5.4 – Reatividade Incremental (ppb de O_3 /pppC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária - Verão.....	68
Figura 5.5 – Reatividade Incremental (ppb de O_3 /pppC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária - Outono.....	70
Figura 5.6 – Reatividade Incremental (ppb de O_3 /pppC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária - Inverno.....	72
Figura 5.7 - Reatividade Incremental (ppb de O_3 /pppC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária Primavera.....	74

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Concentrações iniciais de COVs, NO _x e CO, para a Faculdade de Saúde Pública da USP.....	36
Tabela 4.2 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base Faculdade de Saúde Pública.....	36
Tabela 4.3 – Porcentagem de COVs agrupados por função orgânica – caso base FSP.....	37
Tabela 4.4 - Agrupamento dos COVs para 15/09/2007 na Faculdade de Saúde Pública da USP, segundo metodologia SAPRC.....	38
Tabela 4.5 – Valores de emissões horárias para CO, NO _x e O ₃	41
Tabela 4.6 - Concentrações iniciais de COVs, NO _x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da Cetesb para o verão de 2006.....	43
Tabela 4.7 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base verão.....	44
Tabela 4.8 – Porcentagem de COVs para o caso base verão agrupados por função orgânica.....	44
Tabela 4.9 - Agrupamento dos COVs para o caso base verão 2006, segundo metodologia SAPRC.....	45
Tabela 4.10 - Concentrações iniciais de COVs, NO _x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da Cetesb para o outono de 2006.....	47
Tabela 4.11 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base verão.....	48
Tabela 4.12 – Porcentagem de COVs para o caso base outono agrupados por função orgânica.....	48
Tabela 4.13 - Agrupamento dos COVs para o caso base outono 2006, segundo metodologia SAPRC.....	49
Tabela 4.14 - Concentrações iniciais de COVs, NO _x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da Cetesb para o inverno de 2006.....	51
Tabela 4.15 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base inverno.....	52
Tabela 4.16 – Porcentagem de COVs para o caso base inverno agrupados por função orgânica.....	52
Tabela 4.17 - Agrupamento dos COVs para o caso base inverno 2006, segundo metodologia SAPRC.....	53
Tabela 4.18 - Concentrações iniciais de COVs, NO _x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da Cetesb para a primavera de 2006.....	55
Tabela 4.19 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base primavera.....	55
Tabela 4.20 – Porcentagem de COVs para o caso base primavera agrupados por função orgânica.....	55
Tabela 4.21 - Agrupamento dos COVs para o caso base primavera 2006, segundo metodologia SAPRC.....	56
Tabela 5.1 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO _x para o caso base verão.....	59
Tabela 5.2 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO _x para o caso base outono.....	59
Tabela 5.3 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO _x para o caso base inverno.....	59
Tabela 5.4 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO _x para o caso base primavera.....	59
Tabela 5.5 - Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO _x para o caso base Faculdade de Saúde Pública.....	60

Tabela 5.6 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Faculdade de Saúde Pública. Valores de IR em ppb de O ₃ /ppbC de COV.....	66
Tabela 5.7 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Verão. Valores de IR em ppb de O ₃ /ppbC de COV.....	68
Tabela 5.8 – Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Outono. Valores de IR em ppb de O ₃ /ppbC de COV.....	70
Tabela 5.9 – Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Inverno. Valores de IR em ppb de O ₃ /ppbC de COV.....	72
Tabela 5.10 – Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Primavera. Valores de IR em ppb de O ₃ /ppbC de COV.....	74
Tabela 5.11 - Especificação dos alcenos e aromáticos mais e menos reativos segundo simulações deste trabalho.....	77

1 – Introdução

1.1 – Caracterização da atmosfera

A atmosfera é definida como uma enorme massa de ar que envolve o planeta Terra e o protege do impacto de meteoros e da penetração de radiação, como dos raios ultravioletas do Sol. É pela atmosfera que a energia solar, que controla o clima, é transmitida e modificada. Sua composição é essencial para a existência da vida no planeta (Hare, 1996).

A atmosfera é dividida em camadas, caracterizadas por gradientes verticais de temperatura, conforme pode-se ver na Figura 1.1.

Figura 1.1 - Camadas da atmosfera e as variação da temperatura (°C) em relação a altura (km) e pressão (mbar) (Adaptado de NASA's Earth Science Enterprise).

A troposfera é a região que se estende desde o nível da superfície terrestre até cerca de 15 quilômetros de altitude e contém aproximadamente 85% da massa da atmosfera. A temperatura nesta camada da atmosfera diminui com o aumento da altitude. É frequentemente instável dinamicamente, com rápidas trocas verticais de energia e massa.

Sobre a troposfera, a atmosfera se torna muito estável e o gradiente vertical de temperatura se inverte. A segunda região da atmosfera é chamada

estratosfera, essa camada se estende até 50 quilômetros de altura e nela estão contidos cerca de 90% do ozônio atmosférico.

A camada entre 50 e 90 quilômetros de altitude é a mesosfera. Nessa região, a temperatura volta a diminuir com a altitude.

A termosfera se localiza acima dos 90 quilômetros de altitude e é a camada onde a temperatura aumenta, alcançando os valores mais elevados, que são fortemente dependentes do nível de atividade solar (Brasseur et al., 1999).

A composição química gasosa da troposfera é relativamente homogênea, composta basicamente por nitrogênio ($N_2 \sim 78,08\%$), oxigênio ($O_2 \sim 20,95\%$), argônio ($Ar \sim 0,93\%$), dióxido de carbono ($CO_2 \sim 0,037\%$) e outros gases como CO , O_3 , CH_4 , NO , NO_2 , SO_2 , hidrocarbonetos e outros componentes (aproximadamente $0,003\%$), também chamados de gases traço. Além dos gases mencionados acima, vapor de água também é encontrado na troposfera variando de acordo com a altitude, temperatura, localidade e época do ano. Esta quantidade de vapor de água contribui significativamente para os processos químicos atmosféricos, pois é fonte dos radicais hidroxila ($HO^\bullet$) e hidroperóxido ($HO_2^\bullet$), representando um papel importante no ciclo hidrológico e no sistema terrestre como um todo (Seinfeld e Pandis, 1998).

1.2 – A formação do ozônio

O ozônio é um poluente secundário, que tem como principal fonte na troposfera a interação entre seus gases precursores: óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs) e monóxido de carbono (CO) em presença de radiação ultravioleta ($\lambda \leq 335nm$). Além de ser produzido fotoquimicamente na troposfera, é possível ocorrer também o transporte vertical de ozônio oriundo de camadas mais altas da troposfera e da estratosfera (Roelofs e Lelieveld, 1997; Wuebbles et al., 2003).

Óxidos de nitrogênio gasosos são produzidos sempre que um combustível é queimado em presença de ar com uma chama quente. Quando submetido a altas temperaturas, parte do nitrogênio e do oxigênio gasosos do ar combinam-se para formar óxido nítrico (NO), conforme a reação 1.1.

O óxido nítrico no ar é gradualmente oxidado para formar dióxido de nitrogênio (NO_2) em um período de minutos a horas, dependendo das concentrações de outros oxidantes. As principais reações que transformam o NO em NO_2 ocorrem através dos radicais $\text{HO}_2^\bullet$ e $\text{RO}_2^\bullet$, onde R representa um radical alquil (Atkinson, 2000). As referidas reações podem ser vistas a seguir:

O NO é um gás incolor, inodoro e pouco tóxico, enquanto o NO_2 é um gás marrom avermelhado, muito irritante e facilmente detectável por seu forte odor. (Baird, 1995). Coletivamente, NO e NO_2 presentes no ar são denominados NO_x .

Já o termo composto orgânico volátil (COV) é utilizado para denominar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera. Os COVs são divididos em 2 classes: a primeira, de compostos orgânicos não metano (COVNM), na qual se incluem os compostos orgânicos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos; e a segunda classe na qual o metano faz parte. O metano é estudado separadamente, pois é o hidrocarboneto predominante na atmosfera. Sua alta concentração é influenciada pelo fato de seu tempo de vida ser longo, cerca de $14 \pm 2,5$ anos (Seinfeld e Pandis, 1998).

A principal fonte de emissão de COVs em atmosferas urbanas são os motores dos veículos. Na Região Metropolitana de São Paulo representa 97% (CETESB, 2007). Os COVs emitidos a partir de veículos automotores são constituídos principalmente de hidrocarbonetos que resultam da combustão incompleta de combustível e também de sua vaporização. Essas contribuições são geralmente classificadas e relatadas como emissões de cárter e evaporativa. Dentro da classe das emissões de cárter são incluídos o combustível não queimado ou parcialmente queimado e o óleo lubrificante que escapam do motor. A classe das emissões evaporativas inclui o vapor de combustível emitido do motor e do sistema de combustível que pode ser atribuído a várias fontes: vaporização do combustível como resultado do aquecimento do tanque de combustível, vaporização do combustível pelo aquecimento do motor após seu desligamento, vaporização do combustível a partir do sistema de combustível enquanto o veículo está operando e perda de vapor de combustível em função do abastecimento do tanque de combustível do veículo (Seinfeld e Pandis, 1998).

Os COVs mais reativos no ar urbano são aqueles que contêm ligações insaturadas, dado que eles podem adicionar-se aos radicais livres. Esses compostos são encontrados em grandes quantidades na composição da gasolina. Outros hidrocarbonetos também estão presentes e podem reagir, porém, sua velocidade de reação é mais lenta. (Baird, 1995).

O ozônio formado na troposfera é resultado da reação de fotólise do dióxido de nitrogênio, gerando óxido nítrico e um átomo de oxigênio em estado excitado, seguida da combinação deste último com uma molécula de oxigênio, conforme reações 1.4 e 1.5.

Em uma via inversa, o óxido nítrico reage com o ozônio gerando novamente dióxido de nitrogênio e oxigênio molecular:

Desta forma todo ozônio produzido seria imediatamente consumido na reação de oxidação no NO, resultando numa produção líquida de ozônio igual a zero (Figura 1.2 [a]). Porém, na presença de COVs ocorre a formação de radicais intermediários $\text{HO}_2^\bullet$ e $\text{RO}_2^\bullet$, que por sua vez, reagem com NO produzindo NO_2 , fornecendo como resultado uma produção líquida de O_3 (Figura 1.2 [b]) (Atkinson, 2000).

Figura 1.2 – Esquema das reações envolvidas na conversão NO-NO₂ e formação de O₃ em [a]: sistema NO-NO₂-O₃ em ausência de COVs e [b]: sistema NO-NO₂-O₃ na presença de COVs (Adaptado de Atkinson, 2000).

Esta reação de oxidação do NO para NO₂ a partir dos COVs se dá de forma bastante complexa e é iniciada por uma reação entre o COV e um radical hidroxila (OH•).

O radical hidroxila não reage com nenhum dos principais constituintes da atmosfera, como N₂, O₂, CO₂ e H₂O, mesmo assim é a espécie reativa mais importante da troposfera, pois reage com a maioria dos gases traço presentes na mesma. O radical hidroxila é produzido quando uma fração de átomos de oxigênio no estado excitado, resultantes da decomposição fotoquímica de quantidades traço de ozônio, reage com o vapor de água para abstrair um átomo de hidrogênio de cada molécula de H₂O (reações 1.7 e 1.8) .

Se o radical hidroxila reagisse com outras espécies e não fosse regenerado de alguma maneira, sua concentração seria muito baixa e mesmo com sua alta reatividade, este radical não seria uma espécie importante para a química da troposfera. O fato é que quando reage com gases traço na atmosfera o OH• é gerado em ciclos catalíticos fazendo com que sua concentração permaneça na ordem de 10⁶ moléculas x cm⁻³ enquanto houver luz do Sol (Seinfeld e Pandis, 1998). Durante a noite a concentração dos radicais hidroxila cai rapidamente para zero.

No que diz respeito à formação do ozônio troposférico, os COVs contendo ligações insaturadas reagem com o radical hidroxila e posteriormente com oxigênio molecular gerando radicais peróxido, conforme as seguintes reações esquemáticas:

Esses radicais peróxido oxidam o NO, gerando mais NO₂ sem destruir as moléculas de O₃ formadas, conforme reação 1.11. E o NO₂ formado pode sofrer nova fotólise para formar mais ozônio.

Os COVs que não apresentam ligações insaturadas também formam radicais peróxido que oxidam as espécies NO a NO₂. Em geral esses COVs se comportam de maneira semelhante ao metano. Embora o potencial de formação de ozônio dos alcanos seja baixo, devido às suas baixas velocidades de reação, o metano é um composto que possui grande importância na formação do ozônio troposférico, já que em atmosferas urbanas, atinge concentrações muito elevadas em comparação aos outros COVs. A reação global de oxidação do metano é mostrada a seguir.

A produção ou a perda líquida de O₃ são, portanto determinadas não pela quantidade de NO_x na atmosfera, mas sim, pela razão COVs/NO_x. O aumento ou a diminuição destes precursores não significa que irá aumentar ou diminuir a concentração do ozônio formado. A influência das concentrações de NO_x e COVs na formação do ozônio troposférico é apresentada na Figura 1.3. As curvas são as isolinhas de concentração de ozônio em unidades de ppm, construídas por simulação.

O fato é que a formação do O₃ pode ser entendida como uma competição entre os COVs e os NO_x pelos radicais hidroxila. Quando há uma razão entre as concentrações de COV e NO_x de aproximadamente 5,5:1 as taxas de reação

destes gases com o radical $\text{OH}^\bullet$ são iguais. Porém, quando esta razão é menor que 5,5:1, o $\text{OH}^\bullet$ reage preferencialmente com os NO_x , para formar ácido nítrico e nitroso, removendo radicais e retardando a formação de O_3 .

Figura 1.3 – Isolinhas de formação de ozônio em relação às concentrações de NO_x e COVs (Fonte: Seinfeld e Pandis, 1998).

Sob estas condições um decréscimo na concentração de NO_x favorece a formação de O_3 . Por outro lado, havendo uma razão maior que 5,5:1 o $\text{OH}^\bullet$ reage preferencialmente com os COVs. Nestas condições uma diminuição nas concentrações de NO_x retarda a formação de ozônio, pois em um ambiente com uma concentração suficientemente baixa de NO_x ou uma razão entre COV e NO_x suficientemente alta, a diminuição na concentração de NO_x irá favorecer as reações peróxido-peróxido (reações 1.13 e 1.14), que irão retardar a formação de O_3 pela remoção dos radicais livres do sistema. Portanto, enquanto em geral, um aumento nas concentrações dos COVs significa um aumento na produção de O_3 , um aumento nas concentrações dos NO_x pode significar acréscimo ou decréscimo nos níveis de O_3 , dependendo da razão COV/NO_x (Seinfeld e Pandis, 1998).

Além disso, deve-se lembrar que individualmente cada COV contribui de uma forma diferente para a formação do ozônio. Desta forma pode ser mais eficaz

diminuir a concentração de um COV específico do que diminuir a concentração total dos COVs na tentativa de diminuir a formação líquida de ozônio.

Outro poluente que contribui para a formação do ozônio troposférico é o monóxido de carbono (CO). O CO de origem antrópica é geralmente emitido na atmosfera como resultado da combustão incompleta de combustíveis fósseis ou de outros materiais que contenham carbono em sua composição (Braga, et al., 2002).

Na atmosfera, o CO é oxidado a CO₂ pelos radicais hidroxila, gerando radicais hidroperóxidos. Estes radicais hidroperóxidos, de maneira similar aos radicais peróxido formados pelos COVs, oxidam o NO a NO₂ sem destruir as moléculas de O₃ e fazendo com que a concentração deste gás aumente na atmosfera (Seinfeld & Pandis, 1998).

1.2.1 – O destino dos radicais

Após oxidar a molécula de NO a NO₂, o radical peróxido originado da reação de um composto insaturado com um radical hidroxila se transforma em um radical RCH[•]OCH(R)OH, conforme descrito na reação 1.11. Este radical formado tende a decompor-se espontaneamente por clivagem da ligação C — C, originando um aldeído e um outro radical, RH[•]COH:

Por sua vez o radical baseado no carbono RH[•]COH reage com uma molécula de O₂, dando origem a outra molécula de aldeído e um radical hidroperóxido:

As moléculas de aldeído formadas se decompõe pela ação da luz gerando novos radicais livres:

Figura 1.4 – Mecanismo do processo de oxidação do RHC=CHR (Fonte: Baird, 1995).

Como pode ser percebido observando-se as reações, um dos produtos finais da reação é o radical hidroxila, assim, a reação é autocatalítica, sua velocidade aumentará com o tempo, dado que um de seus produtos, neste caso o $\text{OH}^\bullet$, catalisa a reação para as outras moléculas de reagente (Baird, 1995). As etapas de conversão da molécula original de RCH=CHR se encontram resumidas na Figura 1.4.

1.3 – A Influência da meteororologia na poluição do ar

A poluição atmosférica está diretamente relacionada com a dispersão e conseqüente diluição dos poluentes. Um fator que afeta significativamente a diluição dos poluentes é a altura da camada de mistura.

A temperatura da atmosfera terrestre em seus primeiros 10 km, em geral, diminui com a altitude: o ar mais quente perto da superfície terrestre sobe e em contrapartida uma parcela de ar mais fria das regiões mais altas da troposfera desce, diminuindo as concentrações na baixa troposfera. A uma certa altura a temperatura começa a aumentar novamente, e aí a tendência da parcela de ar mais quente subir se inverte e ela desce, formando uma camada. Essa altitude é conhecida como camada de mistura ou camada limite planetária: o ar quente fica retido ou confinado embaixo dessa camada de mistura, sendo esta a região na qual o gás pode ser efetivamente misturado.

A altura da camada de mistura é definida como a base da inversão de temperatura em relação à altitude. Sendo assim, o ciclo diurno da camada de mistura é diretamente influenciado pela variação da temperatura da superfície, que oscila principalmente pela intensidade dos raios solares. Sua maior extensão vertical ocorre durante o dia, quando são registrados os maiores valores de temperatura, podendo atingir centenas de metros a quilômetros (1000 a 3000 m). Um esquema do ciclo da camada de mistura está apresentado na Figura 1.5. Nos períodos em que há uma menor disponibilidade de energia proveniente do Sol, o crescimento da camada de mistura é limitado, o que contribui para um aumento das concentrações dos poluentes (Stull, 1991).

Figura 1.5 - Ciclo diurno da Camada Limite Planetária, de um dia típico sem nuvens (Adaptado de Stull, 1991).

Quando o sol se põe, o resfriamento da atmosfera próxima à superfície ocorre mais rápido que o da atmosfera superior. É iniciada uma situação de inversão de temperatura que faz com que uma camada de ar frio fique sobreposta entre uma camada de ar quente, impedindo o movimento ascendente do ar atmosférico. Esta é uma camada termodinamicamente estável, denominada de Camada Limite Noturna (CLN) e atinge dezenas de metros de altura (cerca de 100 a 300 m). Os poluentes ficam estagnados próximos ao solo podendo ocasionar problemas de saúde e no meio ambiente. Este fenômeno agrava-se quando ocorre em locais como nos grandes centros urbanos ou em ambientes industrializados (Stull, 1991).

Sobre a CLN permanece uma camada chamada Camada Residual (CR), que mantém aprisionados os poluentes do dia anterior até o início do dia seguinte quando esta camada é rompida. Este processo propicia o acúmulo de poluentes de um dia para o outro, contribuindo com a elevação da concentração dos mesmos.

Segundo demonstrou Corrêa (2003), a concentração de poluentes como CO e aldeídos aumenta proporcionalmente com a diminuição da altura da camada de mistura. O mesmo já não ocorre com a concentração de ozônio, pois esta depende das concentrações de NO_x e COVs. Ao diminuir a altura da camada de mistura, as concentrações de NO_x e COVs aumentam, alterando as razões COV/NO_x, o que pode levar a um decréscimo nas concentrações de ozônio.

1.4 – Simulação computacional

Para a realização deste trabalho foi utilizado o modelo de trajetórias OZIPR (Ozone Isopleth Package for Research) em conjunto com o modelo químico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center), por serem de domínio público e terem grande aceitação no meio acadêmico internacional.

Essa escolha levou em conta também o fato de estes serem modelos relativamente simples de se trabalhar, ideais para um primeiro trabalho com modelamento matemático em áreas urbanas poluídas. Além disso, este modelo prioriza o entendimento das reações fotoquímicas do meio em questão, pois seu mecanismo químico é extremamente detalhado.

1.4.1 – Modelo de trajetórias OZIPR

O modelo de trajetórias OZIPR (Gery and Crouse, 1990) foi desenvolvido por encomenda da agência de proteção ambiental dos EUA (U.S. EPA) para ser um suporte para a previsão de cenários de poluição urbana. Suas principais características são:

- ser um modelo relativamente simples, unidimensional, conhecido como modelo “em caixa” ou de trajetórias, que requer dados de concentrações iniciais, emissões e parâmetros meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial destes parâmetros;
- permitir o uso de diversos modelos químicos, inclusive aqueles com grau de complexidade e detalhamento elevado, como o modelo SAPRC que será utilizado neste trabalho;
- possuir mecanismos internos tipo EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) que possibilitem calcular o nível de redução dos poluentes, a fim de se atingir os padrões de qualidade do ar;
- possibilitar realizar múltiplas simulações para diversas condições de compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, fornecendo um gráfico de isopletas para diferentes poluentes secundários em função destes dois precursores, sendo uma ferramenta muito útil na previsão de cenários e elaboração de estratégias de controle ambiental.

O OZIPR possibilita a simulação dos complexos processos químicos e físicos que acontecem na troposfera urbana, através de um modelo de trajetórias. Pode-se entender o modelo como uma coluna de ar que na base engloba o ponto de estudo em questão e que se projeta para cima, até a camada de mistura da atmosfera, como se fosse uma caixa com uma tampa móvel, que é função da altura da camada de mistura ao longo do dia. Toda a caixa é considerada perfeitamente homogênea e move-se de acordo com a trajetória do vento, mas de modo a não se expandir horizontalmente (Figura 1.6). As emissões provenientes da base da coluna são computadas, assim como as deposições secas e úmidas podem ser implementadas.

Basicamente, os dados de entrada para uma simulação, são os dados da localidade de estudo: concentrações individuais das diferentes espécies na mistura de COVs; concentrações iniciais totais de NO, NO₂, COVs totais, CO; dados meteorológicos horários de temperatura, pressão, umidade relativa e altura da camada de mistura; emissões primárias; localização geográfica e data (para se calcular o fluxo solar actínico); coeficientes de deposição seca e úmida e modelo químico.

Os dados de saída são as concentrações médias horárias das espécies químicas que se desejar e as isopletras dos poluentes secundários para valores estabelecidos de COVs e NO_x.

Figura 1.6 - Representação esquemática de um modelo de trajetórias (Corrêa, 2003).

1.4.2 - Modelo químico SAPRC

Modelos químicos são importantes ferramentas utilizadas por planejadores das agências ambientais para prever os impactos das emissões de poluentes na qualidade do ar. Estes modelos estão em constante evolução, como resultado de um melhor entendimento das transformações químicas dos poluentes primários e secundários e de novas medidas dos parâmetros cinéticos. Inúmeros trabalhos estão em andamento para uma melhor compreensão dos fatores cinéticos e estequiométricos que regem estas reações (Corrêa, 2003).

Os modelos químicos são baseados na premissa, amplamente aceita, de que as reações entre os COVs e NO_x regem a formação de ozônio e uma mudança em um simples COV individual pode levar a resultados surpreendentes. Basicamente, os modelos químicos são ajustados para ozônio, pois este composto não é emitido por nenhuma fonte significativa.

O modelo SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) foi desenvolvido por Carter em 1990 na Universidade de Riverside e vem sofrendo inúmeras alterações e atualizações desde então. Devido à sua estrutura e ampla documentação, seu uso e modificações são muito facilitados. Como seus arquivos e opcionais estão em modo texto, é grande a facilidade e flexibilidade com que modificações podem ser feitas sem ter que recorrer a reprogramações em difíceis linguagens. Por esta razão, seu uso foi bastante difundido no mundo, ao contrário dos modelos chamados Eulerianos, onde a mudança em um trecho do mecanismo implica em uma mudança no software.

O SAPRC é um modelo que engloba reações térmicas e fotoquímicas. Em geral, trabalha com cerca de 140 reações e 80 espécies. Nem todas as espécies são tratadas explicitamente dentro de seu mecanismo. Isso se deve a três razões principais: a pouca importância que as referidas espécies impõem ao modelo, pouca informação do valor da constante de velocidade e para se diminuir o tempo computacional. Atualmente, as constantes de velocidade estão classificadas em dez classes (Figura 1.7).

Na inviabilidade de representar o modelo químico com todas as suas espécies explícitas, uma metodologia de agrupamento em classes foi estabelecida. Entretanto, algumas espécies com constantes de velocidade bem estabelecidas e/ou grande importância para a química da atmosfera, foram

mantidas explícitas. Os critérios de agrupamento são dois: semelhança de estrutura e reatividade (Carter, 1990). Basicamente, são empregados cinco agrupamentos de alcanos, dois grupos de alcenos e dois de aromáticos. Os compostos com química explícita são colocados em um grupo com este nome. A versão que será utilizada neste trabalho é a versão SAPRC 1999.

Figura 1.7 - Incerteza das constantes de velocidades no mecanismo químico SAPRC.

Para utilizar o mecanismo SAPRC é preciso conhecer as concentrações de cada COV em termos de ppmC (partes por milhão em base de carbono). Esta informação deve ser obtida, preferencialmente, a partir de medidas das concentrações, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, das espécies presentes na atmosfera a ser estudada, no período de 6:00 às 9:00 horas da manhã, que é a hora na qual em geral emite-se a maior quantidade de poluentes devido ao engarrafamento matinal. Além disso, até este horário, ocorreram poucas transformações de poluentes primários em secundários, através de reações foto e termoquímicas, em função da baixa intensidade de radiação solar. Este valor de concentração é então usado na Equação 1.1, onde os valores de massa, em μg , são transformados em volume, através da equação de Clapeyron.

$$ppmC_i = \frac{\text{Concentração}_i (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times N^\circ \text{ de Carbonos}}{40,9 \times \text{Peso Molecular}_i} \quad (1.1)$$

Em seguida calcula-se a fração de cada espécie do grupo em relação aos demais, segundo a Equação 1.2:

$$Fração_i = \frac{ppmC_i \times N^{\circ} de Carbonos}{\sum_i ppmC_i} \quad (1.2)$$

Os somatórios das *i* espécies das equações 1 e 2 fornecem então as frações de ppmC e os números médios de átomos de carbono (NC) de cada grupo *j*, como nas equações 1.3 e 1.4:

$$ppmC_j = \sum_i ppmC_i \quad (1.3)$$

$$NC_j = \sum_i Fração_i \quad (1.4)$$

Finalmente, pode-se então calcular as frações, em termos de ppmC e número médio de carbono, de cada grupo em relação aos demais, como nas Equações 1.5 e 1.6:

$$Fração_{ppmC_j} = \frac{ppmC_j}{\sum_j ppmC_j} \quad (1.5)$$

$$Fração_{NC_j} = \frac{NC_j}{\sum_j NC_j} \quad (1.6)$$

Para facilitar as contas acima foi desenvolvida uma planilha eletrônica que efetua os cálculos acima de modo automático, bastando o usuário entrar com as concentrações (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) das espécies conforme descrito.

1.5 - Escalas de reatividade para COVs.

Sabe-se que diferentes tipos de COVs possuem diferentes velocidades de reação para a formação de ozônio e outros poluentes secundários em misturas de COV/NO_x na presença de luz solar (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

O reconhecimento dessas diferentes reatividades é que possibilitam o desenvolvimento de estratégias de controle de emissões para os COVNM. O gás metano reage muito devagar, numa escala de horas a poucos dias, que faz com que o mesmo não contribua significativamente para a formação do smog

fotoquímico. No outro extremo estão a maioria dos alcenos e aldeídos, que são altamente reativos.

Baseado nesse reconhecimento sobre a diferença de reatividade dos COVs, muitas regulamentações têm sido promulgadas ao longo do tempo, como por exemplo, a *rule 66*, implementada pelo Departamento de Controle de Poluição do Ar de Los Angeles em 1966 para limitar as emissões de solventes baseado em suas reatividades.

Mais recentemente, tem havido um foco maior na aplicação do mesmo princípio para emissão de motores de veículos.

O conceito de escala de reatividade é baseado no ranqueamento dos COVs em função de seus potenciais de produção de ozônio.

Vários parâmetros têm sido usados para ranquear os COVs por suas reatividades, incluindo as taxas de reação observadas, rendimento do produto e efeitos observados em misturas de COV/NO_x na presença de luz solar. Efeitos como dano às plantações, irritação nos olhos ou redução da visibilidade também têm se mostrado como parâmetros úteis.

Darnall et al., em 1976 desenvolveu uma escala de reatividade baseada na reatividade do radical OH• com os COVs. Esta escala tem como princípio, que para a maioria dos hidrocarbonetos, o ataque pelo radical OH• é o responsável pela grande maioria do consumo dos hidrocarbonetos. Esta escala não leva em conta alguns aspectos importantes do mecanismo das reações em misturas COV/NO_x na presença de luz solar e nem tampouco a natureza dos produtos formados, no entanto, tem provado ser útil para prover pelo menos uma avaliação inicial das contribuições individuais dos COVs para a formação do smog fotoquímico.

Em geral, independentemente da escala de reatividade escolhida, a reatividade dos hidrocarbonetos tende a seguir a seguinte ordem: [alcenos com ligações duplas internas] > [di e trimetil aromáticos, alcenos terminais] > etileno > [metil aromáticos] > [C5 e alcanos maiores] > [alcanos C2-C5] (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

É importante lembrar que o efeito de um dado COV para a formação do O₃ irá depender não só da velocidade de reação deste COV e da natureza de seu mecanismo de reação, mas também da natureza do ar onde o COV é emitido, incluindo o efeito de outros poluentes que estão presentes.

Embora o efeito dos COVs na formação do O_3 possa ser medido em experimentos com atmosfera controlada, esses efeitos dependem do ambiente onde os COVs reagem e, portanto esses resultados não são totalmente confiáveis. Já o uso de modelagem computacional provê um meio mais realístico e flexível para avaliar os muitos fatores que afetam a formação de O_3 pelos COVs e o desenvolvimento de escalas de reatividade para os COVs (Carter, 1994).

Para quantificar os impactos na formação de O_3 por um dado COV foi criada a "reatividade incremental". Esta é definida como a mudança no O_3 causada pela adição de uma quantidade pequena de um dado COV, dividida pela quantidade de COV adicionada, conforme fórmula abaixo:

$$IR = \frac{\Delta[O_3]}{\Delta [\text{átomos de C do COV adicionado}]} \quad (1.7)$$

Alguns compostos podem causar a formação de 10 ou mais moléculas de O_3 por átomo de carbono adicionado, diretamente ou por seus efeitos em reações de outros compostos, enquanto outros, praticamente não causam nenhuma ou até reduzem a formação de O_3 .

Os estudos de modelagem também predizem que as reatividades incrementais dependem significativamente das condições do ambiente, principalmente da disponibilidade relativa de NO_x . Geralmente, COVs tem uma maior reatividade incremental sob condições relativamente altas de NO_x (baixo COV/NO_x) e tem uma reatividade muito menor ou até negativa sob condições onde o NO_x é o limitante (alta COV/NO_x) (Carter, 1994).

Devido a toda esta complexidade envolvida na determinação das escalas de reatividade é que se faz necessário estudos específicos destas escalas para diferentes regiões, já que as concentrações individuais dos COVs podem variar significativamente de um local para outro, assim como as relações COV/NO_x . Além disso, deve-se lembrar que as atmosferas urbanas brasileiras apresentam uma composição de COVs um pouco diferente das atmosferas ao redor do mundo devido a uma série de fatores como: elevado uso de álcool etílico e GNV (gás natural veicular) como combustível veicular, diferente composição química do óleo diesel e diferente tecnologia dos motores a diesel e mais recentemente, a entrada do biodiesel no mercado.

1.6 – Justificativa do trabalho

É fato notório que as ações antrópicas, ao longo do tempo, vêm alterando a composição química da atmosfera terrestre através da emissão dos mais variados poluentes, sobretudo, em áreas industriais e urbanas.

Conforme a legislação, poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

Muitos são os compostos lançados no ar que afetam o ambiente e a saúde humana. A emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre que causam a chuva ácida, os CFCs que destroem a camada de ozônio, o gás carbônico que contribui para o aquecimento do planeta, os hidrocarbonetos, grupo no qual estão inseridos compostos reconhecidamente carcinogênicos, dentre outros. Outro poluente comumente encontrado em atmosferas urbanas é o ozônio, substância que será objeto de estudo deste trabalho.

O ozônio é um poluente atmosférico nocivo. Seu efeito é mais prejudicial para as crianças, idosos e pessoas que apresentam problemas respiratórios pré-existent, porém, ele afeta também pessoas fortes e saudáveis. Experimentos realizados com pessoas voluntárias demonstraram que o ozônio produz irritação passageira do sistema respiratório, produzindo tosse, irritação da garganta e do nariz, respiração ofegante e dor no peito durante a respiração profunda. Assim, mesmo quando saudáveis, alguns jovens apresentaram esses sintomas enquanto realizavam exercícios ao ar livre, como andar de bicicleta ou correr, durante os episódios de *smog*. Um efeito esperado é uma diminuição na resistência às doenças infecciosas devido à destruição dos tecidos pulmonares. Muitos cientistas defendem que a exposição crônica a altos níveis de ozônio urbano leva ao envelhecimento prematuro dos tecidos pulmonares, pois como se sabe, o ozônio ataca prontamente substâncias que contenham em sua estrutura ligações C=C, tais como as que se encontram nos tecidos dos pulmões (Baird, 1995).

Em experimento realizado com ratos, onde os mesmos permaneceram em ambientes com concentrações controladas de ozônio, foi possível observar que a

exposição prolongada ao ozônio pode danificar o aparelho respiratório, contribuindo para o desenvolvimento de doenças e aumentando o risco de câncer nesses animais. Os autores ressaltam que os resultados não podem simplesmente ser extrapolados para as condições humanas, principalmente porque os ratos respiram apenas pelo nariz, enquanto os humanos respiram também pela boca, indicando a necessidade de pesquisas adicionais (Wagner et al., 2003).

O ozônio também provoca efeitos maléficos sobre as culturas agrícolas devido a sua capacidade de atacar as plantas. O ozônio reage com o gás eteno que é emitido pelas plantas, gerando radicais livres que causam danos aos tecidos vegetais. A taxa de fotossíntese diminui pela ação do ozônio. Prejuízos de grande intensidade foram registrados em várias partes do mundo com relação a cultivos agrícolas que crescem em regiões ricas em ozônio.

Em atmosferas urbanas como a da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a emissão de origem veicular responde por mais de 90% dos poluentes lançados na mesma (CETESB, 2007). Durante muito tempo acreditou-se que a poluição gerada por automóveis era consideravelmente menor que a poluição industrial. Fato que só foi desmentido a partir dos anos 80, quando se observou que a contribuição dos poluentes gerados pelos automóveis era a fonte majoritária para as grandes cidades (Corrêa, 2003).

Uma vez constatada a gravidade da poluição gerada pelos veículos, os órgãos ambientais nacionais iniciaram seus esforços na tentativa de minimizar essas emissões. No ano de 1986 foi publicada a Resolução nº 18/86 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabeleceu o PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores.

Desde que foi implantado, o Programa reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em cerca de 97%, por meio da limitação progressiva da emissão de poluentes, através da introdução de tecnologias como catalisador, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos (CETESB, 2007).

Em contrapartida a frota de veículos na Região Metropolitana de São Paulo cresceu consideravelmente desde a década de 80 até hoje. Como pode ser verificado na Figura 1.8 a frota duplicou no período de 14 anos, apresentando um leve decréscimo em 2005, em função de uma atualização do banco de dados de

veículos registrados, realizada pela PRODESP, que resultou na retirada de um grande número de veículos, principalmente os mais antigos, anteriores a 1980.

(*) A redução do número de veículos registrados se deve à atualização do banco de dados, realizada pela PRODESP (Fonte: PRODESP)

Figura 1.8 - Evolução da frota de veículos automotores leves na RMSP.

Segundo dados da CETESB, as melhorias tecnológicas realizadas nos veículos associadas ao processo de combustão e uso de catalisadores, além da melhoria na qualidade dos combustíveis, conseguiram contrabalancear o grande aumento na frota de veículos no que diz respeito à emissão de poluentes atmosféricos. Na Figura 1.9, são apresentados os fatores da emissão média de CO das frotas de veículos a gasolina C (gasolina contendo 22% de álcool anidro e 500ppm de enxofre (massa)) e a álcool.

Pode-se notar um decréscimo significativo dos fatores para veículos movidos a gasolina C, no entanto, o mesmo não ocorre para os veículos a álcool, embora representem uma fração bem menor que a dos veículos a gasolina C, sua frota se constitui, em sua maioria, de veículos mais antigos, em crescente deterioração, o que a leva a emitir cada vez mais.

É importante lembrar que apesar dessas consideráveis reduções nas emissões de CO e também de outros poluentes, como NO_x e Hidrocarbonetos, ainda são frequentes os dias em que a concentração de ozônio na RMSP ultrapassa os padrões nacionais de qualidade do ar (CETESB, 2007). Enquanto o número de ultrapassagens do padrão para CO na RMSP caiu de 18 para 1 de 1999 até 2005, o número de ultrapassagens para ozônio caiu de 109 para 51 no

mesmo período, ou seja, apesar de ter ocorrido uma considerável diminuição no número de ultrapassagens para ozônio, ainda não ocorreu uma diminuição tão significativa como dos demais poluentes. Além disso, deve-se salientar que as variações nas condições meteorológicas também interferem na formação de ozônio, como por exemplo, a nebulosidade, que reduz a incidência de radiação solar e dificulta a formação deste poluente (CETESB, 2007).

Figura 1.9 – Evolução dos fatores médios de emissão de CO dos veículos movidos a álcool e a gasolina C da RMSP.

A Figura 1.10 apresenta a distribuição da qualidade do ar por ozônio no período de 2001 a 2006, considerando sete estações de monitoramento. A análise não indica uma tendência clara de redução das concentrações e eventuais reduções observadas como na frequência de Inadequada e Má, podem refletir variações das condições meteorológicas entre os anos (CETESB, 2007).

As concentrações observadas em São Paulo são comparáveis com aquelas existentes atualmente na Europa e as ocorrências de ozônio sofrem influência direta das condições meteorológicas ocorridas durante o período, não representando necessariamente reduções de emissões dos precursores deste poluente (CETESB, 2007).

Figura 1.10- O₃: Distribuição Percentual da Qualidade do Ar Período de 2001 a 2006. Base: Estações Santana, Moóca, Ibirapuera, Diadema, Santo Amaro, Santo André-Capuava e Mauá.

Diante da dificuldade em se reduzir os níveis de ozônio na RMSP, assim como, em outros grandes conglomerados urbanos, faz-se necessário um estudo detalhado de quais os principais precursores deste poluente para assim subsidiar a elaboração de possíveis legislações que venham a ser propostas na tentativa de minimizar este problema.

1.7 - Caracterização da região de estudo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada a 23°S e 46°W, na porção sudeste do Brasil. Possui uma área de 8.051km² com uma população superior a 19 milhões de habitantes, distribuída em uma área urbanizada e de maneira desordenada em 1.747km² dessa área. O sítio urbano situa-se, praticamente, na Bacia Sedimentar de São Paulo, cujo principal vale é o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros e uma extensa planície de inundação. Essa bacia é cercada ao norte pela Serra da Cantareira, também orientada no sentido leste-oeste e com altitudes que atingem até 1.200 metros e a leste-sul pelo reverso da Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. Está distante cerca de 45 km do Oceano Atlântico. A Região Metropolitana de São Paulo (Figura 1.11) ocupa

cerca de 0,1% do território brasileiro e é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, responsável por 1/6 do PIB nacional (CETESB, 2007).

Figura 1.11 – Mapa da Região Metropolitana de São Paulo (Fonte: http://www.igc.sp.gov.br/mapras_spaulo.htm).

A região possui cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e uma frota registrada de aproximadamente 7,3 milhões de veículos, sendo 6,0 milhões de veículos do ciclo Otto, 430 mil veículos a diesel e 870 mil motos, frota esta que representa cerca de 1/5 do total nacional. De acordo com as estimativas de 2006, essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões para a atmosfera, dos seguintes poluentes: 1,48 milhão de t/ano de monóxido de carbono (CO), 358,1 mil t/ano de hidrocarbonetos (HC), 331 mil t/ano de óxidos de nitrogênio (NO_x), 29 mil t/ano de material particulado total (MP) e 9,1 mil t/ano de óxidos de enxofre (SO_x). Desses totais os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 97% de HC, 96% NO_x, 40% de MP e 35% de SO_x. Na Figura 1.12 é possível verificar a notável extensão da ocupação urbana da Região Metropolitana de São Paulo.

Figura 1.12 - Mosaico de composições das imagens TM do satélite LANDSAT-5 mostrando a notável extensão da ocupação urbana na região. (Fonte: IGBP e <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br>).

Deve-se lembrar ainda que o Brasil é o único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível, gerando assim uma composição química da atmosfera muito particular, comparativamente com outras grandes cidades no mundo. Na frota atual da RMSP, os veículos movidos a etanol hidratado representam 12,3 % e os movidos a gasool (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina), representam 65%. O álcool etílico, considerando suas formas anidra e hidratada, corresponde a 47,5% do combustível consumido, segundo dados de consumo. Os veículos do tipo “flex-fuel” (bi-combustível), lançados recentemente no mercado, correspondem a 6,1%, as motocicletas representam 11,0% e os veículos movidos a diesel representam 5,6% da frota. Deve-se também destacar que a frota da RMSP é bastante antiga, sendo que cerca de 53,3% desta é anterior a 1996 (CETESB, 2007).

2 – Objetivos

- Implantar o modelo matemático OZIPR e SAPRC no Laboratório de Química Atmosférica (LQA) do IPEN.
- Realizar um levantamento sobre o inventário de emissões para a cidade de São Paulo e suas atualizações.
- Utilizar os modelos OZIPR e SAPRC para determinar a escala de reatividade incremental de ozônio para a cidade de São Paulo, a fim de prover dados que auxiliem a elaboração de estratégias para a redução de ozônio.
- Determinar escalas de reatividade incremental para COVs para as diferentes estações do ano, a fim de verificar se a diferença sazonal na especiação dos COVs reflete em mudanças na escala de reatividade.
- Simular a formação de ozônio em atmosferas com diferentes valores de emissão de poluentes a fim de encontrar estratégias para a diminuição das concentrações de ozônio na cidade de São Paulo.

3 – Metodologia

3.1 - Obtenção dos dados de emissões de poluentes

Os valores de emissões para CO, NO_x e COVs devem ser inseridos no modelo usando-se a unidade kg.km⁻².h⁻¹. Para a obtenção destes valores foi tomado como base a estimativa de emissão anual de CO divulgada pela CETESB em 2006 em seu Relatório de Qualidade do Ar. Segundo este relatório, são emitidos por ano 1.503.000 toneladas de CO na RMSP. Segundo o mesmo relatório, a RMSP possui uma área urbanizada de 1747 km². Para se efetuar os cálculos de emissões horárias foi considerado um ano com 313 dias, descontando-se os domingos, pelo fato de haver pouca circulação de veículos nestes dias. Para cada dia foram consideradas 18 horas com efetiva circulação de veículos.

$$1.503.000 \frac{ton}{ano} \times \frac{1000kg}{1ton} \times \frac{1}{1.747km^2} \times \frac{1ano}{313dias} \times \frac{1dia}{18h} = 153kg.km^{-2}.h^{-1}$$

Uma vez determinados os valores de emissões médias horárias para CO, os valores para NO_x e COVs foram determinados utilizando-se a razão ambiental, já que os dados de emissão para NO_x e COVs divulgados pela CETESB parecem não corresponder à realidade, conforme demonstrado por Vivanco e Andrade (2005). Neste estudo, o modelo eurliano de qualidade do ar CIT (California Institute of Technology) foi utilizado para simular um episódio de poluição atmosférica na RMSP. O modelo foi alimentado com os dados de emissão oficiais providos pela CETESB e com dados de emissão calculados a partir das razões NO_x/CO e COV/CO provenientes de medições ambientais entre 7:00 e 8:00h no período de julho e agosto de 1999. As concentrações de O₃ e NO previstas pelo modelo CIT se aproximaram mais das medidas reais quando foram utilizados os dados de emissão revisados, invés dos dados oficiais da CETESB, sugerindo que as emissões de NO_x e COVs estariam respectivamente 0,5 vezes menores e 1,2 vezes maiores que as estimativas da CETESB.

Neste trabalho, as razões NO_x/CO e COV/CO foram determinadas através das concentrações ambientais destes poluentes, tomando-se a média entre 6:00 e 9:00h durante todo o ano de 2006, admitindo que neste horário os processos

fotoquímicos não interferem significativamente na concentração destes poluentes. Para a determinação da razão COV/NO_x não foi considerada a concentração de metano.

Para razão de NO_x/CO = 0,09 O valor da Emissão Média = 14 kg.km⁻².h⁻¹ de NO_x

Para razão de COV/CO = 0,25 O valor da Emissão Média = 38 kg.km⁻².h⁻¹ de COVs

3.2 – Metodologia das medidas de poluentes

Conforme abordado anteriormente, alguns dados de entrada do modelo OZIPR são as concentrações iniciais de CO, NO_x e COVs, assim como as concentrações individuais de cada COV presente na mistura. São necessários também dados horários da concentração de CO, NO_x e O₃ para se ajustar o modelo comparando-se esses dados com os valores obtidos por simulação.

Para as medidas de concentração de CO, NO_x e O₃ foram utilizados os valores medidos pela Rede Telemétrica da CETESB, que utiliza monitores automáticos de tempo real da Thermo Environmental Instruments (TEI) Inc. Já as medidas de COVs foram realizadas através de análises cromatográficas pelo LQA e pela CETESB.

Para as simulações realizadas neste trabalho foram utilizadas medidas de poluentes de dois locais diferentes. Foi realizada uma campanha de amostragem de COVs durante os meses de agosto e setembro de 2006 na Faculdade de Saúde Pública da USP, localizada na Av. Dr. Arnaldo, onde existe também uma estação da CETESB com monitores automáticos de CO e NO_x. Além disso, nesta campanha a CETESB realizou medidas de formaldeído e acetaldeído, COVs não monitorados nas análises rotineiras do LQA. A outra campanha foi realizada durante todo o ano de 2006 pelo LQA, coletando-se amostras duas vezes por semana entre as 7:00 e 9:00 horas na parte mais alta do Ipen, local que corresponde ao ponto mais alto da Cidade Universitária.

3.2.1 – Monitor de CO

Foi utilizado um analisador Gas Filter Correlation CO, Modelo TEI 48C. Este monitor se baseia no princípio de que o monóxido de carbono (CO) absorve radiação infravermelha em um determinado comprimento de onda (4,6

μm). A amostra de ar é submetida a um feixe de radiação infravermelha em uma câmara de comprimento em torno de 30 – 40 cm. Uma série de espelhos é utilizada para quadruplicar o caminho ótico e desta maneira melhorar a sensibilidade do instrumento (Pretto, 2005).

Para minimizar o efeito dos interferentes, como a água, que absorve radiação infravermelha muito próximo da faixa de interesse, o monitor possui um sistema que alterna a passagem da radiação ora por uma câmara contendo CO, ora por uma câmara contendo N_2 . Quando a radiação emitida passa pela câmara de CO, produz um feixe de referência, que não foi atenuado pelo CO presente na amostra, mas sim pelos outros compostos que absorvem no comprimento de onda especificado. Ao passar pelo filtro de N_2 , o qual é transparente à radiação infravermelha, o feixe produzido é atenuado por todos os compostos presentes na amostra que absorvem a luz nesse comprimento de onda, incluindo o CO. A diferença entre o feixe de referência e da medida permite obter a concentração de CO da amostra. O esquema de funcionamento do monitor de CO está mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema de funcionamento do analisador de CO por correlação de filtro de gás.

3.2.2 - Monitor de NO - NO₂ - NO_x

Foi utilizado um analisador Trace Level Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x, modelo TEI 42CTL. Este se baseia no princípio da reação do óxido nítrico (NO) com o ozônio (O₃), que produz moléculas de NO₂ em estado eletrônico excitado. Quando estas moléculas de NO₂ decaem para um estado de menor energia emitem luz no infravermelho, com uma intensidade linear proporcional à concentração de NO segundo a reação 3.1.

Para se determinar a concentração de NO_x, o ar passa alternadamente por um redutor de NO₂ para NO. Todo NO₂ é convertido então a NO, por meio de um conversor de molibdênio aquecido a 325°C. A concentração de NO determinada neste caso, corresponde na verdade à concentração de NO_x. Através da diferença entre as duas leituras (NO e NO_x), obtemos a concentração de NO₂. Um esquema do funcionamento do monitor de NO_x está apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Esquema de funcionamento do analisador de NO-NO₂-NO_x por quimiluminescência.

3.2.3 – Monitor de ozônio

Foi utilizado um analisador UV Photometric O₃, Modelo TEI 49C. Este monitor está baseado no princípio de que moléculas de O₃ absorvem luz ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm. A concentração de ozônio

existente é diretamente proporcional à quantidade de luz ultravioleta absorvida, conforme descreve a lei de Lambert-Beer na Equação 3.1:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad (3.1)$$

Onde:

K = Coeficiente de absorção molecular, 308 cm^{-1} (a 0°C e 1 atmosfera)

L = Comprimento da célula (cm)

C = Concentração de ozônio em partes por milhão (ppm)

I = Intensidade da luz UV da amostra com ozônio (amostra de gás)

I_0 = Intensidade da luz UV da amostra sem ozônio (gás de referência)

Um esquema do funcionamento do monitor de ozônio pode ser visualizado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Esquema de funcionamento do analisador de O_3 .

Neste monitor, o ar a ser analisado passa previamente através de um filtro de Teflon, para retirar o material particulado. A determinação da concentração de ozônio é realizada por diferença entre a leitura de um ar isento de ozônio (gás referência) e o ar atmosférico. Para tal, o equipamento utiliza duas válvulas solenóides para alternar a passagem do ar de referência (I_0) e atmosférico pelas duas câmaras de leitura. Para a obtenção do ar de referência, o ar a ser analisado passa por um removedor de ozônio, a fim de eliminar por completo o ozônio da

amostra e segue para o detector. As válvulas solenóides alternam o gás de referência e a amostra entre as células A e B, a cada 10 segundos. As intensidades da luz ultravioleta de cada célula são medidas pelos detectores A e B. O analisador determina a concentração de ozônio pela diferença de leitura entre as duas células e calcula a média dos dois detectores para obter a concentração de ozônio.

3.2.4 – Análise de COVs - Hidrocarbonetos

A metodologia de amostragem dos hidrocarbonetos utilizada neste trabalho foi baseada nos métodos TO-14 e TO-15 da U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (U.S.EPA, 1999a; 1999b), que consistem na amostragem realizada em *canisters* seguido de pré-concentração criogênica da amostra e posterior análise por cromatografia gasosa com diversos detectores. Esta técnica permite medir concentrações muito pequenas de uma grande variedade de compostos presentes no ambiente.

Os *canisters* são recipientes esféricos de aço inoxidável, com superfície interna eletropolida, que dá uma característica inerte ao amostrador. Esses *canisters* foram previamente limpos em um sistema de limpeza que emprega ciclos de vácuo e vapor d'água com aquecimento em ambas as etapas. Cada ciclo tem duração de uma hora. Este processo de limpeza é finalizado deixando o *canister* em alto-vácuo, de forma que uma vez aberta a sua válvula, ocorre a entrada do ar que se deseja amostrar, apenas necessitando controlar de fluxo para a integração do tempo de amostragem desejado. Restritores de fluxo foram utilizados para permitir uma passagem gradual do ar ambiente, e assim, coletar as amostras períodos de duas em duas horas.

Finalizadas as amostragens, a válvula do canister era fechada. Posteriormente, os canisters amostrados foram levados ao Laboratório de Química Atmosférica (LQA) do IPEN para serem realizadas as análises químicas. Um esquema e uma foto do sistema de amostragem com canisters e o sistema de limpeza dos canisters, utilizado neste trabalho, pode ser visualizado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – [a]: Esquema da amostragem com canister, [b]: Foto de uma amostragem com canister dentro da Estação Cerqueira Cesar da CETESB e [c]: Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho.

A análise é realizada conectando-se a válvula do *canister* a uma válvula posicionada no injetor do cromatógrafo e o ar amostrado no *canister* é retirado com auxílio de uma bomba de vácuo (Figura 3.5).

Figura 3.5 – [a]: Injeção da amostra com o canister conectado ao cromatógrafo e [b]: Cilindro de padrão conectado ao cromatógrafo. (Pretto, 2005).

Isso permitirá a entrada de quantidade conhecida do ar amostrado para dentro de um *loop*, onde será efetuada a pré-concentração criogênica da amostra. Na pré-concentração, a amostra passa por um tubo de aço inox de 9 cm de comprimento, empacotado com pérolas de vidro de 60/80 mesh. Estas são silanizadas para evitar que ocorra a adsorção dos compostos no vidro. Durante a passagem da amostra pelo tudo pré-concentrador, este está imerso em nitrogênio

4 - Simulação da Região Metropolitana de São Paulo

Neste trabalho foram montados cinco casos base para se determinar a escala de reatividade incremental para ozônio e realizar simulações variando-se os valores de emissão de NO_x e COVs.

Para o primeiro caso base foram utilizados os dados de COVs obtidos durante uma campanha realizada em conjunto pelo Laboratório de Química Atmosférica (LQA-IPEN) e pela CETESB na Faculdade de Saúde Pública da USP, na primavera de 2006. Nesta campanha a CETESB mediu as concentrações de formaldeído e acetaldeído, enquanto o LQA mediu os demais hidrocarbonetos.

Nos outros quatro casos base foram utilizados dados de COVs analisados pelo LQA durante todo o ano de 2006, amostrados na Cidade Universitária. Esses casos base representam a média das medidas de COVs para as quatro estações do ano: verão, outono, inverno e primavera. Como não estavam disponíveis dados de formaldeído e acetaldeído nesta campanha, foram utilizados nas simulações os valores médios destes poluentes obtidos na campanha realizada na Faculdade de Saúde Pública (FSP) da USP em conjunto com a CETESB nos meses de agosto e setembro de 2006.

Em todos os casos base foram ainda adicionados valores de etanol e metanol obtidos por Colón et al. (2001) em um estudo da CETESB em conjunto com a US-EPA sobre compostos orgânicos voláteis associados às emissões veiculares na atmosfera urbana de São Paulo.

4.1 – Caso base da Faculdade de Saúde Pública da USP

Para este caso base, foram utilizadas as concentrações medianas de COVs dos oito dias estudados em Agosto e Setembro de 2006, com medidas de hidrocarbonetos e aldeídos. Os dias estudados com medidas simultâneas de hidrocarbonetos e aldeídos foram: 10/08/06; 15/08/06; 16/08/06; 17/08/06; 14/09/06; 15/09/06; 27/09/06 e 28/09/06, sendo todos dias sem chuva e com pouca cobertura de nuvens. O modelo foi alimentado com a mediana dos dados de concentrações iniciais e emissões horárias de CO, NO_x e COVs; dados horários de temperatura, umidade relativa do ar e altura da camada de mistura e especiação dos COVs.

Para os dados de concentrações iniciais de CO, NO_x e COVs foram utilizados os valores medianos do período compreendido entre 6:00 e 9:00 h dos meses de Agosto e Setembro. Os valores para NO_x e CO foram obtidos pelos monitores automáticos da estação Cerqueira César da CETESB. Para os valores de COVs, foram utilizadas as concentrações de hidrocarbonetos medidas pelo LQA do IPEN e os aldeídos medidos pela CETESB, somados aos valores de etanol e metanol obtidos por Colón et al. (2001). Os referidos valores podem ser observados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO, para a Faculdade de Saúde Pública da USP.

Composto ou Grupo	Concentração Inicial
COV	1,24 ppmC
NO _x	0,12 ppm
CO	1,15 ppm

Os dados horários de temperatura e umidade relativa do ar foram obtidos pelos monitores automáticos da estação Pinheiros da CETESB, já que a estação Cerqueira César não realiza medição de parâmetros meteorológicos. Além disso, a estação Pinheiros é a estação que se encontra mais próxima da estação Cerqueira César. Os dados de altura da camada de mistura foram obtidos junto ao Laboratório de Aplicações Ambientais de Lasers do Centro de Lasers e Aplicações (CLA - IPEN) e passaram por um ajuste que será detalhado adiante. Os valores de parâmetros meteorológicos são mostrados na Tabela 4.2. A figura 4.1 mostra o exemplo de um gráfico da CLP obtido através do sistema de sensoriamento Lidar (Light Detection and Ranging).

Tabela 4.2 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base Faculdade de Saúde Pública.

Hora	Temp. (°C)	UR (%)	Alt. Cam. Mist. (m)
6:00	15	76,3	300
7:00	15	77,2	500
8:00	15	77,7	530
9:00	17	74,3	650
10:00	19	64,5	750
11:00	21	56,1	900
12:00	23	50,2	1000
13:00	24	45,4	1080
14:00	25	42,6	1150
15:00	25	41,6	1350
16:00	24	42,6	1300
17:00	23	45,5	700
18:00	22	50,0	300

Figura 4.1 – Exemplo de um gráfico da evolução da CLP obtido através do sistema Lidar.

Com os dados de concentração de COVs foi realizado o agrupamento dos mesmos, conforme explicado no Capítulo 1.4.2. A Tabela 4.3 e a Figura 4.2 mostram a distribuição dos COVs amostrados no período estudado entre Agosto e Setembro de 2006, agrupados por função orgânica. A Tabela 4.4 mostra o agrupamento dos COVs segundo metodologia do Modelo Químico SAPRC.

Tabela 4.3 – Porcentagem de COVs agrupados por função orgânica – caso base FSP.

Função	(%)
Alcanos	48,8
Alcenos	25,4
Aromáticos	13,0
Aldeídos	12,8

Figura 4.2 – Porcentagem de COVs agrupados por função orgânica para o caso base Faculdade de Saúde Pública.

Tabela 4.4 - Agrupamento dos COVs para os 8 dias amostrados em Agosto e Setembro de 2006 na Faculdade de Saúde Pública da USP, segundo metodologia SAPRC.

GRUPOS	DESCRIÇÃO	ppmC totais	Fração	Nº Médio C
ALK 1	1º grupo de alcanos	0,019	0,0149	2,000
ALK 2	2º grupo de alcanos	0,017	0,0137	3,000
ALK 3	3º grupo de alcanos	0,026	0,0207	4,042
ALK 4	4º grupo de alcanos	0,090	0,0722	5,469
ALK 5	5º grupo de alcanos	0,053	0,0430	7,834
OLE 1	1º grupo de alcenos	0,027	0,0217	4,009
OLE 2	2º grupo de alcenos	0,039	0,0312	4,886
ARO 1	1º grupo de aromáticos	0,045	0,0363	7,210
ARO 2	2º grupo de aromáticos	0,051	0,0414	8,564
TERP	Terpenos	0,001	0,0005	10,000
HCHO	Formaldeído	0,006	0,0046	1,000
CCHO	Acetaldeído	0,012	0,0097	2,000
ETHENE	Eteno	0,015	0,0122	2,000
MEOH	Metanol	0,011	0,0085	1,000
ETOH	Etanol	0,828	0,6664	2,000
ISOPRENE	Isopreno	0,004	0,0029	5,000

4.1.1 - Validação do simulador

Após carregar o simulador com todos os dados citados anteriormente, foi feito o ajuste para que este reproduzisse as concentrações reais de CO medidas pelo monitor automático. Este procedimento inicial é na verdade um ajuste do caso base. A razão de se escolher o CO para este ajuste deve-se à sua baixa reatividade, logo, um poluente essencialmente primário, caracterizando-se assim as emissões.

É importante lembrar que os dados de emissões obtidos são valores médios e que as emissões variam muito ao longo do dia, em função principalmente, da variação do número de veículos nas ruas e das condições meteorológicas. Por isso há a necessidade de se ajustar esses valores.

Ao rodar o simulador, este gera um arquivo com as concentrações horárias dos poluentes desejados. Os resultados de concentração horária de CO obtidos pelo simulador foram comparados com os valores médios para o mês de setembro de 2006 medidos na Estação Cerqueira César da CETESB.

Em função da discrepância entre os valores simulados e medidos foram realizados ajustes nas emissões horárias de CO de modo a aproximar ao máximo estes valores, sempre mantendo fixo o valor médio das emissões.

Após realizar o melhor ajuste possível alterando somente as emissões horárias de CO, passou-se ao ajuste dos valores de altura de camada de mistura. O simulador foi alimentado com valores médios de alguns dias do mês de Agosto

de 2006. Como a altura da camada de mistura influencia diretamente a concentração de poluentes, estes valores foram ajustados de modo a obter a melhor aproximação possível entre os valores medidos e simulados de concentração de CO. A Figura 4.3 mostra o resultado dos valores simulados comparados com a média dos valores medidos para o período em questão após os ajustes citados.

Figura 4.3 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO para período em questão na Estação Cerqueira César.

Na montagem dos próximos casos base partiu-se dos valores de emissão de CO e altura de camada de mistura ajustados neste caso base. As emissões de CO não foram mais alteradas e o ajuste foi realizado apenas variando a altura da camada de mistura, de modo a reproduzir na simulação as concentrações de CO medidas nos monitores automáticos para o período em questão.

Após realizado o ajuste do perfil de CO simulado contra os dados experimentais médios, ajustou-se o perfil do NO_x . A razão NO_x/CO , assim como, a razão COVs/CO não foi mantida fixa ao longo do dia em virtude da estratificação da frota, que varia ao longo do dia. Nesta etapa foi realizado um ajuste nas emissões horárias de modo a reproduzir as medidas reais, porém, sempre mantendo constante a média diária. Um pequeno ajuste nas taxas de deposição deste poluente também foi realizado. A Figura 4.4 mostra o resultado dos valores

simulados comparados com a média dos valores medidos para o período em questão após os ajustes citados.

Figura 4.4 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no período estudado na Estação Cerqueira César.

Uma vez realizados os ajustes para CO e NO_x , o caso base fica então bem próximo do estágio final. O passo seguinte é ajustar as emissões horárias de COVs. Como o simulador não disponibiliza dados de concentração horária de COVs, este ajuste deve ser feito através do perfil de ozônio. Um pequeno ajuste nas taxas de deposição de ozônio também foi realizado para que o perfil de ozônio ficasse o mais próximo possível dos dados experimentais. As taxas de deposição utilizadas neste trabalho, assim como todos os outros dados de entrada do simulador podem ser visualizadas no Anexo A.

A estação Cerqueira César não conta com monitores automáticos de ozônio, logo, foi realizada então uma comparação entre os valores médios de concentração de ozônio de quatro estações: Pinheiros, Parque D. Pedro II, Santana e Santo Amaro, apresentado na Figura 4.5. Observa-se que a concentração de ozônio na estação Pinheiros registra valores abaixo das demais e também do perfil do simulador. A explicação mais provável para este fato é que como o ozônio demora em média 3 horas para ser produzido na atmosfera, este poluente atinge maiores concentrações em locais mais afastados das fontes de emissão de seus precursores. Como a estação Pinheiros está localizada muito

próxima às vias de tráfego, acaba por registrar valores que não correspondem à situação mediana da cidade de São Paulo. Para as demais Estações da CETESB analisadas, o valor simulado ficou muito próximo, pois as demais Estações estão localizadas em locais altos e/ou distantes do tráfego.

Figura 4.5 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O_3 no período de agosto e setembro de 2006 para 4 estações da RMSP.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores de emissões horárias para CO , NO_x e O_3 após todos os ajustes realizados no modelo. Estes foram os valores finais utilizados nas simulações realizadas neste estudo.

Tabela 4.5 – Valores de emissões horárias para CO , NO_x e O_3 .

Hora	Emissões (kg/km ²)		
	CO	NO _x	COV
06:00	122	21	31
07:00	380	41	105
08:00	322	25	90
09:00	102	8	24
10:00	102	8	24
11:00	102	8	24
12:00	62	4	14
13:00	82	6	19
14:00	112	8	26
15:00	127	11	30
16:00	132	12	31
17:00	132	12	31
18:00	212	20	48

De posse destes ajustes, o simulador torna-se uma ferramenta muito poderosa para a simulação dos mais diversos cenários. Pode-se, por exemplo, simular como irá variar o ozônio em função da alteração na concentração de um COV específico ou em função da alteração nas emissões totais dos COVs e dos NO_x . Pode-se também inferir cenários, como: problemas meteorológicos, eficácia do rodízio de veículos, influência da entrada de um novo combustível no mercado, etc.

4.1.2 - Determinação da escala de reatividade incremental

Segundo a metodologia proposta na documentação da versão mais recente do modelo de trajetórias OZIPR (Tonnesen, 2000) para a determinação da escala de reatividade incremental de COVs, deve-se fazer um acréscimo e um decréscimo de 0,2% dos COVs totais a cada COV de interesse.

Sendo a concentração média total de COVs de 1243 ppbC encontrada na campanha da primavera de 2006, cada COV encontrado na atmosfera da RMSP teve, portanto, sua concentração aumentada em 2,49 ppbC (0,2% dos COVs totais) e executou-se o simulador para verificar a alteração no máximo de ozônio. Foi determinada então a reatividade incremental positiva (IR+).

$$IR+ = \frac{[O_3+] - [O_3]_{base}}{[COV+] - [COV]_{inicial}} \quad \text{onde: } [O_3+] = \text{máximo de ozônio após incremento de COV.}$$

$[COV+] = \text{concentração de COV após incremento.}$

Em seguida cada COV teve sua concentração diminuída em 2,49 ppbC e a alteração no máximo de ozônio determinou a reatividade incremental negativa (IR-).

$$IR- = \frac{[O_3-] - [O_3]_{base}}{[COV-] - [COV]_{inicial}} \quad \text{onde: } [O_3-] = \text{máximo de ozônio após decréscimo de COV.}$$

$[COV-] = \text{concentração de COV após decréscimo.}$

Finalmente, a média entre os valores de IR+ e IR- forneceram os valores de reatividade incremental (IR) para cada COV encontrado na RMSP.

$$IR = \frac{IR+ + IR-}{2}$$

É importante lembrar que cada alteração realizada na concentração individual de um COV faz com que toda a especiação dos COVs se altere também, portanto, a cada nova simulação é necessário corrigir os valores referentes à fração do grupo de COV.

4.2 – Casos base das amostragens realizadas na Cidade Universitária

Com os dados de COVs obtidos durante todo o ano de 2006 em amostragens realizadas na Cidade Universitária foram montados quatro casos base, um para cada estação do ano, a fim de se verificar se a diferença sazonal na especiação dos COVs reflete uma significativa alteração na escala de reatividade incremental para COVs, assim como determinar se estratégias de redução das emissões totais de COVs e/ou NO_x se mostram uma alternativa interessante para reduzir os níveis de ozônio na RMSP em qualquer época do ano.

4.2.1 – Caso base verão

Para a montagem do caso base do verão foram utilizadas as médias das concentrações dos gases traço do período de 21 de dezembro de 2005 a 19 de março de 2006. Para os valores de concentrações iniciais de COVs foram utilizados valores médios do período das 6:00 às 9:00 horas para toda a estação medidos pelo LQA na Cidade Universitária. Os dias de amostragem deste período foram: 21/12/05, 28/12/05, 05/01/06, 11/01/06, 12/01/06, 18/01/06, 24/01/06, 31/01/06, 03/02/06, 07/02/06, 09/02/06, 16/02/06, 21/02/06, 24/02/06, 02/03/06, 07/03/06, 10/03/06, 13/03/06 e 16/03/06. Os valores de concentração inicial de NO_x e CO foram obtidos a partir da estação Pinheiros da CETESB. A Tabela 4.6 apresenta os referidos valores.

Tabela 4.6 - Concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da CETESB para o verão de 2006.

Composto ou Grupo	Concentração Inicial
COV	1,10 ppmC
NO_x	0,09 ppm
CO	1,22 ppm

Os dados horários de temperatura e umidade relativa do ar foram obtidos pelos monitores automáticos da Estação Pinheiros da CETESB e representam

valores médios para a estação em questão. A Tabela 4.7 apresenta os valores de parâmetros meteorológicos para o verão de 2006.

Os dados de altura da camada de mistura apresentados nesta tabela são o resultado do ajuste realizado na ocasião de validação do simulador. Conforme dito anteriormente, para efetuar o ajuste da concentração de CO foram realizados acertos nos valores de altura da camada de mistura a partir dos dados do caso base anterior, já que os valores horários de emissão de CO foram mantidos idênticos ao do caso base anterior.

Tabela 4.7 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base verão.

Hora	Temp. (°C)	UR (%)	Alt. Cam. Mist. (m)
6:00	20	83,5	300
7:00	20	83,5	450
8:00	21	80,8	510
9:00	22	74,9	750
10:00	23	67,2	800
11:00	25	59,0	1000
12:00	27	63,7	1200
13:00	27	50,4	1250
14:00	28	49,1	1350
15:00	28	48,7	1400
16:00	28	49,6	1350
17:00	27	54,4	700
18:00	26	59,8	300

Com os dados de concentração de COVs foi realizado o agrupamento dos mesmos, conforme explicado no Capítulo 1.4.2. A Tabela 4.8 e a Figura 4.6 mostram a distribuição dos COVs durante o verão de 2006 agrupados por função orgânica. A Tabela 4.9 mostra o agrupamento dos COVs segundo metodologia do Modelo Químico SAPRC.

Tabela 4.8 – Porcentagem de COVs para o caso base verão agrupados por função orgânica.

Função	(%)
Alcanos	45,5
Alcenos	26,0
Aromáticos	10,0
Aldeídos	18,5

Figura 4.6 – Porcentagem de COVs para o caso base verão agrupados por função orgânica.

Tabela 4.9 - Agrupamento dos COVs para o caso base verão 2006, segundo metodologia SAPRC.

GRUPOS	DESCRIÇÃO	ppmC totais	Fração	Nº Médio C
ALK 1	1º grupo de alcanos	0,005	0,0049	2,000
ALK 2	2º grupo de alcanos	0,011	0,0097	3,000
ALK 3	3º grupo de alcanos	0,030	0,0273	4,000
ALK 4	4º grupo de alcanos	0,068	0,0617	5,524
ALK 5	5º grupo de alcanos	0,023	0,0212	7,708
OLE 1	1º grupo de alcenos	0,029	0,0265	3,997
OLE 2	2º grupo de alcenos	0,013	0,0118	4,535
ARO 1	1º grupo de aromáticos	0,030	0,0270	7,185
ARO 2	2º grupo de aromáticos	0,019	0,0168	8,450
TERP	Terpenos	0,001	0,0005	10,000
HCHO	Formaldeído	0,006	0,0052	1,000
CCHO	Acetaldeído	0,012	0,0109	2,000
ETHENE	Eteno	0,010	0,0094	2,000
MEOH	Metanol	0,011	0,0096	1,000
ETOH	Etanol	0,828	0,7535	2,000
ISOPRENE	Isopreno	0,004	0,0038	5,000

Conforme realizado na montagem do caso base anterior, após carregar o simulador com todos os dados citados, passou-se à etapa de validação do simulador. Foram realizados acertos nos valores de altura da camada de mistura para ajustar o perfil de CO. A Figura 4.7 mostra o resultado dos perfis de CO simulado e medido durante o verão de 2006 pela Estação Pinheiros da CETESB após realizados os devidos ajustes.

Figura 4.7 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no verão de 2006 na Estação Pinheiros.

Em seguida, um pequeno ajuste nas emissões horárias e nas taxas de deposição de NO_x foram realizadas para conseguir a melhor aproximação possível entre os dados medidos e simulados. A Figura 4.8 apresenta os perfis de NO_x para o verão de 2006.

Figura 4.8 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no verão de 2006 na Estação Pinheiros.

Assim como na montagem do caso base anterior, os valores simulados para ozônio ficaram bastante acima do medido na Estação Pinheiros, desta forma

foi considerado ajustado o perfil de ozônio que se aproximasse de um valor médio entre as quatro estações analisadas. A comparação entre o perfil de ozônio simulado e o perfil das quatro estações analisadas para o verão de 2006 pode ser vista na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O_3 no verão de 2006 para 4 estações da RMSP.

4.2.2 – Caso base outono

Para a montagem do caso base do outono foram utilizadas as médias das concentrações dos gases traço do período de 20 de março a 20 de junho de 2006. Os dias de amostragem de COVs para este período foram: 23/03/06, 28/03/06, 30/03/06, 03/04/06, 07/04/06, 11/04/06, 13/04/06, 20/04/06, 25/04/06, 27/04/06, 03/05/06, 05/05/06, 11/05/06, 19/05/06, 23/05/06, 26/05/06, 29/05/06, 01/06/06, 05/06/06, 09/06/06, 13/06/06, 16/06/06 e 19/06/06. Os valores de concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO foram obtidos de forma idêntica ao caso base do verão e podem ser visualizados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da CETESB para o outono de 2006.

Composto ou Grupo	Concentração Inicial
COV	1,09 ppmC
NO_x	0,11 ppm
CO	1,31 ppm

A obtenção dos dados horários de temperatura e umidade relativa do ar, assim como os ajustes para os valores de altura de camada de mistura foram

obtidos da mesma forma que no caso base anterior. A Tabela 4.11 apresenta os valores de parâmetros meteorológicos para o outono de 2006.

Tabela 4.11 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base outono.

Hora	Temp. (°C)	UR (%)	Alt. Cam. Mist. (m)
6:00	16	82,9	300
7:00	16	83,3	400
8:00	16	82,1	500
9:00	18	77,3	700
10:00	19	68,2	800
11:00	21	59,9	900
12:00	22	54,4	1100
13:00	23	50,3	1150
14:00	24	47,7	1200
15:00	24	47,2	1300
16:00	24	48,5	1270
17:00	23	52,1	700
18:00	21	59,1	300

A Tabela 4.12 e a Figura 4.10 mostram a distribuição dos COVs durante o outono de 2006 agrupados por função orgânica. A Tabela 4.13 mostra o agrupamento dos COVs segundo metodologia do Modelo Químico SAPRC.

Tabela 4.12 – Porcentagem de COVs para o caso base outono agrupados por função orgânica.

Função	(%)
Alcanos	48,2
Alcenos	23,0
Aromáticos	9,7
Aldeídos	19,0

Figura 4.10 – Porcentagem de COVs para o caso base outono agrupados por função orgânica.

Tabela 4.13 - Agrupamento dos COVs para o caso base outono 2006, segundo metodologia SAPRC.

GRUPOS	DESCRIÇÃO	ppmC totais	Fração	Nº Médio C
ALK 1	1º grupo de alcanos	0,006	0,0058	2,000
ALK 2	2º grupo de alcanos	0,012	0,0108	3,000
ALK 3	3º grupo de alcanos	0,029	0,0267	4,000
ALK 4	4º grupo de alcanos	0,068	0,0622	5,594
ALK 5	5º grupo de alcanos	0,023	0,0212	7,436
OLE 1	1º grupo de alcenos	0,019	0,0177	3,809
OLE 2	2º grupo de alcenos	0,017	0,0159	4,584
ARO 1	1º grupo de aromáticos	0,028	0,0260	7,257
ARO 2	2º grupo de aromáticos	0,017	0,0154	8,227
TERP	Terpenos	0,000	0,0003	10,000
HCHO	Formaldeído	0,006	0,0053	1,000
CCHO	Acetaldeído	0,012	0,0110	2,000
ETHENE	Eteno	0,010	0,0092	2,000
MEOH	Metanol	0,011	0,0097	1,000
ETOH	Etanol	0,828	0,7602	2,000
ISOPRENE	Isopreno	0,003	0,0025	5,000

Passou-se então para a etapa de ajuste dos perfis de CO, NO_x e O₃. O perfil de CO foi ajustado através de acertos nos valores de altura da camada de mistura (Figura 4.11).

Figura 4.11 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no outono de 2006 na Estação Pinheiros.

Ajustes nas emissões horárias e nas taxas de deposição de NO_x foram realizados para se obter uma melhor aproximação entre os valores medidos e simulados. As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os resultados dos perfis de NO_x e O_3 simulados e medidos durante o outono de 2006.

Figura 4.12 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no outono de 2006 na Estação Pinheiros.

Figura 4.13 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O_3 no outono de 2006 para 4 estações da RMSP.

Para os ajustes no perfil de O_3 também foram realizados acertos nas taxas de emissão horárias de COVs. Apesar de todos os acertos realizados não foi possível obter um perfil de O_3 simulado que representasse a média das quatro estações analisadas, como nos casos base anteriores. Para este caso base o perfil de O_3 simulado ficou muito próximo do perfil medido na Estação Pinheiros e um pouco abaixo da média das quatro estações.

4.2.3 – Caso base inverno

Para a montagem do caso base do inverno foram utilizadas as médias das concentrações dos gases traço do período de 21 de junho a 22 de setembro de 2006. Os dias de amostragem de COVs para este período foram: 22/06/06, 27/06/06, 29/06/06, 03/07/06, 06/07/06, 12/07/06, 14/07/06, 17/07/06, 20/07/06, 24/07/06, 27/07/06, 01/08/06, 04/08/06, 07/08/06, 23/08/06, 29/08/06, 01/09/06, 06/09/06 e 12/09/06. Os valores de concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO foram obtidos de forma idêntica ao caso base anterior e podem ser visualizados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da CETESB para o inverno de 2006.

Composto ou Grupo	Concentração Inicial
COV	1,29 ppmC
NO_x	0,22 ppm
CO	2,07 ppm

Comparando-se as concentrações de NO_x e CO medidas no inverno com as outras estações, nota-se que no inverno há uma concentração cerca de duas vezes maior que nas demais. Este fato se deve provavelmente à menor altura da camada de mistura encontrada no inverno aliada às condições de pouca movimentação das massas de ar que ocorrem nesta estação, dificultando assim a dispersão dos poluentes. No entanto, ao analisar as concentrações de COVs, nota-se um aumento no inverno bem menos significativo, na faixa de 20%, a possível explicação para este fato é que a diminuição das emissões evaporativas nesta estação, contrabalança as piores condições de dispersão dos poluentes.

A obtenção dos dados horários de temperatura e umidade relativa do ar, assim como, os ajustes para os valores de altura de camada de mistura foram obtidos da mesma forma que no caso base anterior. A Tabela 4.15 apresenta os valores de parâmetros meteorológicos para o inverno de 2006.

Tabela 4.15 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base inverno.

Hora	Temp. (°C)	UR (%)	Alt. Cam. Mist. (m)
6:00	14	78,7	270
7:00	14	79,7	330
8:00	14	80,3	360
9:00	16	78,0	480
10:00	18	68,6	550
11:00	20	58,0	810
12:00	22	51,2	950
13:00	24	46,1	1040
14:00	25	42,8	1200
15:00	25	41,0	1250
16:00	25	40,9	1100
17:00	24	43,1	700
18:00	21	48,3	300

A Tabela 4.16 e a Figura 4.14 mostram a distribuição dos COVs durante o inverno de 2006 agrupados por função orgânica. A Tabela 4.17 mostra o agrupamento dos COVs segundo metodologia do Modelo Químico SAPRC.

Tabela 4.16 – Porcentagem de COVs para o caso base inverno agrupados por função orgânica.

Função	(%)
Alcanos	45,5
Alcenos	29,5
Aromáticos	13,8
Aldeídos	11,2

Figura 4.14 – Porcentagem de COVs para o caso base inverno agrupados por função orgânica.

Tabela 4.17 - Agrupamento dos COVs para o caso base inverno 2006, segundo metodologia SAPRC.

GRUPOS	DESCRIÇÃO	ppmC totais	Fração	Nº Médio C
ALK 1	1º grupo de alcanos	0,013	0,0099	2,000
ALK 2	2º grupo de alcanos	0,027	0,0212	3,000
ALK 3	3º grupo de alcanos	0,037	0,0290	4,000
ALK 4	4º grupo de alcanos	0,085	0,0661	5,437
ALK 5	5º grupo de alcanos	0,052	0,0399	7,717
OLE 1	1º grupo de alcenos	0,044	0,0342	3,769
OLE 2	2º grupo de alcenos	0,039	0,0302	4,688
ARO 1	1º grupo de aromáticos	0,056	0,0434	7,206
ARO 2	2º grupo de aromáticos	0,056	0,0431	8,512
TERP	Terpenos	0,002	0,0014	10,000
HCHO	Formaldeído	0,006	0,0044	1,000
CCHO	Acetaldeído	0,012	0,0093	2,000
ETHENE	Eteno	0,022	0,0168	2,000
MEOH	Metanol	0,011	0,0082	1,000
ETOH	Etanol	0,828	0,6406	2,000
ISOPRENE	Isopreno	0,003	0,0024	5,000

Os ajustes dos perfis de CO, NO_x e O₃ foram realizados de forma idêntica ao realizado no caso base outono. O perfil do O₃ para este caso base se assemelhou ao caso base da FSP, ficando bastante acima das medidas da estação Pinheiros, porém, próximo às outras estações. Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 podem ser vistos respectivamente os resultados dos perfis de CO, NO_x e O₃ simulados e medidos durante o inverno de 2006.

Figura 4.15 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO no inverno de 2006 na Estação Pinheiros.

Figura 4.16 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x no inverno de 2006 na Estação Pinheiros.

Figura 4.17 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O₃ no inverno de 2006 para 4 estações da RMSP.

4.2.4 – Caso base primavera

Para a montagem do caso base do inverno foram utilizadas as médias das concentrações dos gases traço do período de 23 de setembro a 22 de dezembro de 2006. Os dias de amostragem de COVs para este período foram: 29/09/06, 03/10/06, 05/10/06, 10/10/06, 13/10/06, 17/10/06, 24/10/06, 26/10/06, 30/10/06, 08/11/06, 10/11/06, 14/11/06, 04/12/06, 07/12/06, 13/12/06, 15/12/06 e 19/12/06.

Os valores de concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO foram obtidos de forma idêntica aos casos base anteriores e podem ser visualizados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Concentrações iniciais de COVs, NO_x e CO, para a Cidade Universitária e Estação Pinheiros da CETESB para a primavera de 2006.

Composto ou Grupo	Concentração Inicial
COV	1,11 ppmC
NO _x	0,08 ppm
CO	1,03 ppm

A obtenção dos dados horários de temperatura e umidade relativa do ar, assim como os ajustes para os valores de altura de camada de mistura foram obtidos da mesma forma que nos casos base anteriores. A Tabela 4.19 apresenta os valores de parâmetros meteorológicos para a primavera de 2006.

Tabela 4.19 – Valores de Temperatura, Umidade Relativa do Ar e Altura da Camada de Mistura para o caso base primavera.

Hora	Temp. (°C)	UR (%)	Alt. Cam. Mist. (m)
6:00	18	85,1	300
7:00	18	81,9	450
8:00	19	81,1	700
9:00	20	77,1	900
10:00	21	71,1	1000
11:00	23	65,0	1100
12:00	24	59,7	1250
13:00	26	55,2	1300
14:00	26	52,0	1350
15:00	26	50,1	1450
16:00	26	52,6	1400
17:00	25	56,2	1100
18:00	23	61,2	600

A Tabela 4.20 e a Figura 4.18 mostram a distribuição dos COVs durante a primavera de 2006 agrupados por função orgânica. A Tabela 4.21 mostra o agrupamento dos COVs segundo metodologia do Modelo Químico SAPRC.

Tabela 4.20 – Porcentagem de COVs para o caso base primavera agrupados por função orgânica.

Função	(%)
Alcanos	39,7
Alcenos	25,1
Aromáticos	15,7
Aldeídos	19,6

Figura 4.18 – Porcentagem de COVs para o caso base primavera agrupados por função orgânica.

Tabela 4.21 - Agrupamento dos COVs para o caso base primavera 2006, segundo metodologia SAPRC.

GRUPOS	DESCRIÇÃO	ppmC totais	Fração	Nº Médio C
ALK 1	1º grupo de alcanos	0,006	0,0052	2,000
ALK 2	2º grupo de alcanos	0,010	0,0092	3,000
ALK 3	3º grupo de alcanos	0,018	0,0159	4,000
ALK 4	4º grupo de alcanos	0,049	0,0438	5,652
ALK 5	5º grupo de alcanos	0,038	0,0344	8,664
OLE 1	1º grupo de alcenos	0,020	0,0182	3,882
OLE 2	2º grupo de alcenos	0,022	0,0203	4,520
ARO 1	1º grupo de aromáticos	0,032	0,0293	7,271
ARO 2	2º grupo de aromáticos	0,042	0,0383	8,729
TERP	Terpenos	0,001	0,0008	10,000
HCHO	Formaldeído	0,006	0,0052	1,000
CCHO	Acetaldeído	0,012	0,0108	2,000
ETHENE	Eteno	0,008	0,0074	2,000
MEOH	Metanol	0,011	0,0096	1,000
ETOH	Etanol	0,828	0,7486	2,000
ISOPRENE	Isopreno	0,003	0,0028	5,000

Os ajustes dos perfis de CO, NO_x e O₃ foram realizados de forma idêntica aos ajustes anteriores. O comportamento do perfil de ozônio simulado para a primavera seguiu a mesma tendência observada para os outros casos base, com exceção ao do outono. Nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 podem ser vistos respectivamente os resultados dos perfis de CO, NO_x e O₃ simulados e medidos durante a primavera de 2006.

Figura 4.19 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de CO na primavera de 2006 na Estação Pinheiros.

Figura 4.20 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de NO_x na primavera de 2006 na Estação Pinheiros.

Figura 4.21 - Comparação dos valores simulados para o caso base com os valores médios obtidos para a concentração de O_3 na primavera de 2006 para 4 estações da RMSP.

4.3 - Simulações

Para todos os casos base montados foram determinadas escalas de reatividade incremental, conforme metodologia descrita anteriormente. Foram realizadas também simulações para se verificar se reduções nas emissões totais de COVs e/ou de NO_x seriam eficazes para a diminuição do ozônio. Nestas simulações as emissões horárias de COV e NO_x foram diminuídas em 5, 10, 20 e 30% independente e simultaneamente. Com os dados de saída do simulador foram construídos gráficos de isopletras a fim de se entender melhor a formação de ozônio na cidade de São Paulo e determinar se essa formação é controlada pelos COVs ou pelos NO_x .

5 - Resultados e Discussões

5.1 – Simulações de redução nas emissões

A fim de se verificar a eficácia na redução de ozônio pelas reduções das emissões totais de COVs e/ou de NO_x foram realizadas simulações nas quais estes poluentes tiveram suas emissões horárias diminuídas em 5, 10, 20 e 30% independente e simultaneamente. Os resultados destas simulações podem ser visualizados nas Tabelas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

Tabela 5.1 – Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO_x para o caso base verão.

Diminuição das emissões	Variação de O ₃ (%)		
	COVs	NO _x	COVs e NO _x
5%	-6,17	+7,40	+0,57
10%	-12,22	+16,01	+1,38
20%	-23,22	+35,70	+1,73
30%	-33,14	+61,12	+3,08

Tabela 5.2 – Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO_x para o caso base outono.

Diminuição das emissões	Variação de O ₃ (%)		
	COVs	NO _x	COVs e NO _x
5%	-7,18	+6,08	+0,68
10%	-13,67	+13,07	+1,80
20%	-25,30	+31,08	+2,65
30%	-35,80	+50,57	+3,04

Tabela 5.3 – Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO_x para o caso base inverno.

Diminuição das emissões	Variação de O ₃ (%)		
	COVs	NO _x	COVs e NO _x
5%	-8,41	+5,85	+0,42
10%	-16,37	+13,45	+1,74
20%	-30,61	+27,46	+2,04
30%	-42,40	+44,58	+2,87

Tabela 5.4 – Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO_x para o caso base primavera.

Diminuição das emissões	Variação de O ₃ (%)		
	COVs	NO _x	COVs e NO _x
5%	-5,72	+7,16	+1,03
10%	-10,42	+15,49	+2,37
20%	-21,50	+35,30	+5,44
30%	-30,27	+60,51	+8,71

Tabela 5.5 – Variação do ozônio em função da diminuição das emissões horárias de COVs totais e NO_x para o caso base Faculdade de Saúde Pública.

Diminuição das emissões	Variação de O ₃ (%)		
	COVs	NO _x	COVs e NO _x
5%	-6,09	+7,10	+0,38
10%	-12,00	+15,51	+0,76
20%	-23,85	+33,88	+0,85
30%	-32,79	+56,64	+2,10

Os resultados destas simulações mostram que uma diminuição nas taxas de emissão de NO_x não seria uma estratégia eficaz para a redução dos níveis de ozônio, pelo contrário, esta redução acarretaria numa elevação das concentrações de ozônio. Uma redução de 5% nas emissões de NO_x, representaria um aumento em torno de 6 a 7% nos níveis de ozônio, dependendo da época do ano.

A diminuição de ambos os precursores simultaneamente também não se mostra uma alternativa eficaz, pois embora a variação do ozônio nestas condições seja pouco significativa, ela também ocorre no sentido do aumento do ozônio. Ao se diminuir as emissões destes dois poluentes em 30%, se verifica um acréscimo na produção de ozônio de cerca de dois por cento nas simulações para a Faculdade de Saúde Pública e um acréscimo que varia de três a nove por cento para as simulações da Cidade Universitária.

Já uma redução nas emissões totais de COVs, se mostra uma alternativa muito interessante, sendo que uma diminuição de 5% dos COVs totais levaria a uma redução em torno de 6 a 8% na concentração de ozônio e para se conseguir uma redução entre 30 e 42% nos níveis de ozônio, em função da época do ano, seria necessária uma diminuição na faixa de 30% nas taxas de emissão dos COVs.

Conforme abordado no Capítulo 1, em atmosferas com razão COV/NO_x menor que 5,5, os NO_x reagem preferencialmente com os radicais hidroxila, retirando-os do sistema e retardando a formação do O₃. Nestas condições, a diminuição das concentrações de NO_x faz aumentar a formação de O₃, pois com menos NO_x na atmosfera, os OH^{*} passam a reagir com os COVs para formar radicais peróxido que irão permitir a formação líquida de O₃ através da restauração das moléculas de NO₂ na atmosfera. Este fato não seria coerente para explicar os resultados de simulação para a cidade de São Paulo deste trabalho, onde a diminuição das emissões de NO_x resultaram numa elevação nos

níveis de O_3 , pois a razão COV/NO_x encontrada para esta região é em torno de 11. No entanto é importante lembrar que esta alta razão COV/NO_x se dá principalmente pela alta concentração de etanol, que representa cerca de 70% do total dos COVs e não é um composto importante na formação de O_3 . Calculando-se a razão COV/NO_x sem o etanol, encontraríamos um valor em torno de 3,5 e desta forma, as simulações deste trabalho estariam de acordo com as informações encontradas na literatura.

Os dados de variação percentual do ozônio em função da diminuição das emissões de NO_x e COVs, para as quatro estações do ano, apresentados anteriormente na forma de tabela, podem ser também observados na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Variação percentual de ozônio em função da diminuição das emissões de NO_x e COVs para as quatro estações do ano.

Analisando-se esta figura, observa-se que a redução nas emissões de COVs se mostra mais eficiente para reduzir o O_3 no inverno e menos eficiente nas estações primavera e verão. Estes dados sugerem que, na primavera e verão, a formação de O_3 é fortemente controlada pela incidência de radiação solar, pois nestas épocas, o ângulo de inclinação da Terra favorece a incidência desta radiação. Além disso, nestas estações a atmosfera se encontra mais limpa, com menor concentração de aerossóis se comparado ao inverno, onde as inversões térmicas concentram estes poluentes, que por sua vez filtram a luz do Sol. Por

estes motivos, a redução dos COVs na primavera e verão não surte um efeito tão grande na redução do O_3 . Já no inverno, onde a incidência de radiação solar é menor e a presença de aerossóis na atmosfera maior, esta redução de emissão dos COVs se mostra bem mais significativa para reduzir o O_3 .

De forma semelhante, quando é analisada a redução das emissões de NO_x , nota-se que ocorre um aumento na produção de O_3 mais acentuado no verão e primavera e um aumento menos significativo no inverno. Novamente, os dados sugerem que no inverno a produção de O_3 é fortemente limitada pela menor incidência de radiação solar. Embora a retirada dos NO_x do sistema favoreça a formação de O_3 , o baixo índice de radiação que atinge a Terra nesta estação limita o aumento deste poluente. Já nas estações verão e primavera, onde esta radiação é muito mais abundante, o aumento na produção de O_3 é bem mais significativo.

Análises das isopletas geradas a partir dos casos base Faculdade de Saúde Pública e das quatro estações para a Cidade Universitária, que podem ser visualizadas na Figura 5.2, reforçam os resultados acima, mostrando que na região onde se encontra a concentração de ozônio nestas simulações, um aumento dos COVs proporciona um aumento de ozônio e uma diminuição dos COVs, diminuição no ozônio. Já em relação aos NO_x a situação é inversa, o aumento dos NO_x diminui o ozônio e a diminuição dos mesmos, aumenta os níveis de ozônio. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Andrade et al. (2006), onde foi utilizado o modelo eurliano de qualidade do ar CIT (California Institute of Technology) para simular situações de redução de COVs que resultaram em redução nas concentrações de ozônio. Pode-se observar também que essa tendência para a formação de ozônio é independente da época do ano, e, portanto, da especiação dos COVs, sendo regida pela razão entre os COVs totais e os NO_x .

A análise da relação COV/ NO_x para a RMSP mostra uma razão bastante alta entre estes dois poluentes, em torno de 11. Este fato é bastante curioso, pois difere de outro grande centro urbano brasileiro. Segundo Corrêa (2003), a razão COV/ NO_x para a cidade do Rio de Janeiro fica em torno de 8. Já a razão encontrada na RMSP se assemelha mais com as encontradas em cidades dos Estados Unidos, que apresentam valores sempre acima de 8.

Figura 5.2- Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COVs e NO_x, para os cinco casos base construídos. A região com um círculo situa a condição atual da cidade de São Paulo para cada caso base.

Esta alta razão COV/NO_x encontrada na RMSP sugere uma atmosfera onde a formação de ozônio é controlada pelos COVs. Em ambientes, como o mostrado pelo exemplo ilustrado na Figura 1.6, alterações nas concentrações de COVs não refletem em mudanças significativas nas concentrações de ozônio, no

entanto mudanças nas concentrações de NO_x propiciam alterações no mesmo sentido nas concentrações de ozônio.

Porém, as análises das isopletras produzidas para a RMSP em conjunto com as simulações de redução de emissões nos mostram que apesar da alta razão COV/NO_x , a atmosfera da RMSP se encontra em uma situação onde alterações nas concentrações de COVs refletem sim uma mudança na concentração de ozônio e alterações nas concentrações de NO_x resultam em alterações nas concentrações de ozônio no sentido inverso, ou seja, a diminuição na concentração de NO_x faz aumentar o ozônio e vice-versa.

Uma possível explicação, tanto para a diferença entre as razões COV/NO_x encontradas em São Paulo e no Rio de Janeiro, quanto para a diferença na tendência de formação de ozônio observada ao se comparar as isopletras produzidas para a RMSP com as encontradas na literatura, pode ser encontrada no fato da RMSP possuir concentrações elevadíssimas de etanol.

Segundo dados de Corrêa (2003), é encontrada na cidade do Rio de Janeiro uma concentração média de etanol de 19,9 ppbV, dado que diverge muito da concentração média de 414,0 ppbV encontrado para São Paulo por Cólón et al. (2001) e utilizado neste trabalho. Muito provavelmente esta diferença nas medidas de etanol entre essas duas cidades, somada ao fato do etanol representar cerca de 70% do total dos COVNM, para a RMSP é que faz surgir essa diferença entre as razões COV/NO_x para as duas cidades. É importante lembrar que a metodologia utilizada por Cólón é a de amostragem em *canisters* e a utilizada por Corrêa é a de amostragem em cartuchos. No entanto, estudos de Corrêa (2003) mostraram boa correlação entre análises de etanol com amostragens em *canisters* e com cartuchos, tornando difícil uma explicação para os altos valores encontrados por Cólón na RMSP, utilizando *canisters*.

No que diz respeito à comparação entre as isopletras produzidas neste trabalho e as encontradas na literatura, reside também na alta concentração de etanol para a RMSP uma possível explicação para este fato. Sendo o Brasil, único país do mundo a utilizar etanol como combustível em larga escala, isto explica as altas concentrações deste poluente na RMSP quando comparadas a outros centros urbanos, como Los Angeles com valor médio de 17,7 ppbV (Lonneman, 1998) e Osaka com 20,0 (Nguyen, 1999). Esta alta concentração de etanol faz com que a razão COV/NO_x fique alta, mas não representa as situações

de formação de ozônio encontradas em isopletras na literatura, devido ao etanol ser um composto pouco importante na formação de ozônio.

5.2 – Escalas de reatividade incremental

A fim de se determinar quais os COVs mais importantes na formação de ozônio e se há diferença sazonal para esses compostos, os COVs de cada caso base foram ordenados em função de suas reatividades, conforme metodologia descrita anteriormente.

5.2.1 – Escala de reatividade incremental Caso base FSP

A Figura 5.3 apresenta o gráfico com os trinta principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo para o caso base da FSP.

Figura 5.3 – Reatividade Incremental (ppb de O₃/pppC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Faculdade de Saúde Pública.

Observa-se que os cinco principais compostos formadores de ozônio para este caso base são: formaldeído, 1,3-butadieno, trans 2-buteno, cis 2-buteno e acetaldeído, sendo que o formaldeído apresenta um potencial de formação de ozônio mais de três vezes maior que o segundo composto da escala,

demonstrando a importância do monitoramento constante de compostos oxigenados nesta região.

Apesar da mistura de COVs possuir cerca de 49% de compostos alcanos, nenhum alcano é encontrado entre os principais precursores de ozônio. Este grupo de compostos só começa a aparecer a partir da 32ª posição na escala com o cicloexano, sendo este, o único composto com valor de reatividade incremental positiva, todos os demais alcanos apresentam valores negativos. A Tabela 5.6 apresenta a lista completa de todos os COVs encontrados ordenados pelo potencial de formação de ozônio.

Tabela 5.6 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Faculdade de Saúde Pública. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV.

Espécie	Conc. (ppbV)	Conc. (ppbC)	IR -	IR+	IR
formaldeído	5,75	5,75	1,8182	1,5447	1,6814
cis 2-buteno	0,92	3,68	0,5511	0,5028	0,5270
trans 2-buteno	0,97	3,88	0,5511	0,5028	0,5270
1,3-butadieno	0,81	3,24	0,5511	0,5028	0,5270
acetaldeído	6,01	12,01	0,5310	0,5109	0,5209
isopreno	0,90	3,60	0,5189	0,4183	0,4686
propeno	2,79	8,37	0,4505	0,4586	0,4545
cis 2-penteno	0,68	3,40	0,3982	0,3580	0,3781
trans 2-penteno	1,06	5,30	0,3982	0,3580	0,3781
ciclopenteno	0,64	3,20	0,3982	0,3580	0,3781
2-metil-2-buteno	1,20	6,00	0,3982	0,3580	0,3781
1-buteno	3,03	12,13	0,3459	0,3540	0,3500
o-xileno	0,75	6,00	0,3821	0,3017	0,3419
p-xileno	1,60	12,81	0,3821	0,3017	0,3419
m-xileno	0,73	5,84	0,3821	0,3017	0,3419
1,2,3-trimetilbenzeno	0,42	3,78	0,3339	0,3057	0,3198
1,3,5-trimetilbenzeno	0,52	4,68	0,3339	0,3057	0,3198
C9 benzenos dissubst.	1,44	12,97	0,3339	0,3057	0,3198
estireno	0,20	1,60	-	0,3017	0,3017
cis 2-hexeno	0,52	3,12	0,3258	0,2615	0,2936
1-metilciclopenteno	0,63	3,75	0,3258	0,2615	0,2936
naftaleno	0,38	3,80	0,2896	0,2615	0,2755
3,3-dimetil-1-buteno	0,40	2,40	-	0,2615	0,2615
2-metil-1-penteno	0,14	0,84	-	0,2615	0,2615
eteno	7,61	15,21	0,2655	0,2253	0,2454
1-penteno	0,86	4,30	0,2574	0,1931	0,2253
limoneno	0,06	0,60	-	0,1850	0,1850
1-hexeno	0,36	2,16	-	0,1448	0,1448
benzeno	1,14	6,84	0,0603	0,0442	0,0523
tolueno	3,59	25,14	0,0442	0,0282	0,0362
etilbenzeno	1,25	10,01	0,0282	0,0121	0,0201
cicloexano	0,84	5,04	0,0121	-0,0040	0,0040
n-propilbenzeno	0,24	2,16	-	-0,0040	-0,0040
indano	0,11	0,99	-	-0,0040	-0,0040
2-metilexano	0,55	3,85	0,0040	-0,0121	-0,0040
n-heptano	0,84	5,88	0,0040	-0,0121	-0,0040
3-metilexano	0,64	4,48	0,0040	-0,0121	-0,0040
metilciclohexano	0,71	4,97	0,0040	-0,0121	-0,0040

Tabela 5.6 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base Faculdade de Saúde Pública. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV (continuação).

1,3-dimetilciclopentano	0,20	1,40	-	-0,0121	-0,0121
2,3-dimetilpentano	0,22	1,54	-	-0,0121	-0,0121
etilciclopentano	0,24	1,68	-	-0,0121	-0,0121
C7 cicloalcanos	0,22	1,54	-	-0,0121	-0,0121
2-metileptano	0,32	2,56	-0,0080	-0,0201	-0,0141
n-octano	0,40	3,20	-0,0080	-0,0201	-0,0141
2,3,4,-trimetilpentano	0,06	0,48	-	-0,0201	-0,0201
3-metileptano	0,18	1,44	-	-0,0201	-0,0201
1,3-dimetilcicloexano	0,22	1,76	-	-0,0201	-0,0201
etilcicloexano	0,19	1,52	-	-0,0201	-0,0201
n-nonano	0,35	3,15	-0,0161	-0,0322	-0,0241
1,1,3-trimetilcicloexano	0,15	1,35	-	-0,0322	-0,0322
iso-pentano	5,83	29,17	-0,0241	-0,0402	-0,0322
n-pentano	2,41	12,06	-0,0241	-0,0402	-0,0322
alcanos C5 ramificados	1,30	6,50	-0,0241	-0,0402	-0,0322
ciclopentano	0,56	2,80	-0,0241	-0,0402	-0,0322
n-decano	0,29	2,90	-0,0241	-0,0402	-0,0322
2-metilpentano	1,74	10,45	-0,0322	-0,0483	-0,0402
n-hexano	1,10	6,60	-0,0322	-0,0483	-0,0402
metilciclopentano	1,50	9,01	-0,0322	-0,0483	-0,0402
3-metilpentano	1,26	7,56	-0,0322	-0,0483	-0,0402
2,3-dimetilbutano	0,58	3,48	-0,0322	-0,0483	-0,0402
n-undecano	0,25	2,53	-0,0362	-0,0483	-0,0422
metanol	10,61	10,61	-0,0322	-0,0603	-0,0463
n-butano	4,19	16,77	-0,0442	-0,0603	-0,0523
iso-butano	2,10	8,40	-0,0442	-0,0603	-0,0523
2,4 dimetilpentano	0,18	1,26	-	-0,0563	-0,0563
n-dodecano	0,18	2,16	-	-0,0603	-0,0603
2,2,4-trimetilpentano	0,10	0,80	-	-0,0644	-0,0644
propano	5,67	17,02	-0,0603	-0,0764	-0,0684
2,2-dimetilbutano	0,09	0,54	-	-0,0764	-0,0764
etano	9,28	18,55	-0,0724	-0,0845	-0,0784
etanol	414,24	828,47	-0,0764	-0,1046	-0,0905

5.2.2 – Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária - Verão

A Figura 5.4 apresenta os 30 principais precursores de ozônio para o caso base da Cidade Universitária no verão.

Pode-se observar que os cinco precursores com maior reatividade para a formação de ozônio são: formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno e trans 2-buteno. Neste caso base os aldeídos aparecem com maior destaque ainda que no caso anterior, ocupando a 1^a e 2^a posições na escala, seguidos pelos alcenos, aromáticos, e por fim, os alcanos. Este último grupo que aqui também se apresenta como grupo majoritário (45%) começa a surgir na escala a partir da posição 23, e apesar dos baixos valores de reatividade incremental, apenas os últimos seis compostos são negativos.

Figura 5.4 – Reatividade Incremental (ppb de O₃/ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária – Verão.

Na Tabela 5.7 pode ser visualizada a lista completa dos COVs encontrados neste período, ordenados por seus potenciais de formação de ozônio.

Tabela 5.7 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base verão. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV.

Espécie	Conc. (ppbV)	Conc. (ppbC)	IR -	IR+	IR
formaldeído	5,75	5,75	1,8455	1,7000	1,7727
acetaldeído	6,01	12,01	0,9591	1,0500	1,0045
propeno	2,94	8,83	0,8409	0,8773	0,8591
isopreno	0,83	4,15	0,7636	0,8682	0,8159
cis 2-buteno	0,72	2,88	0,8545	0,7682	0,8114
trans 2-buteno	0,79	3,16	0,8545	0,7682	0,8114
1-buteno	3,28	13,13	0,7682	0,7091	0,7386
estireno	0,07	0,56	-	0,6636	0,6636
trans 2-penteno	0,56	2,80	0,5727	0,6909	0,6318
2-metil-2-buteno	0,83	4,15	0,5727	0,6909	0,6318
eteno	5,17	10,33	0,6455	0,5818	0,6136
o-xileno	0,33	2,64	0,4818	0,6636	0,5727
p-xileno	0,68	5,44	0,4818	0,6636	0,5727
m-xileno	0,28	2,24	0,4818	0,6636	0,5727
1-penteno	1,12	5,60	0,4909	0,5818	0,5364
naftaleno	0,07	0,70	-	0,4727	0,4727
1,2,3-trimetilbenzeno	0,46	4,14	0,5045	0,4182	0,4614
1,3,5-trimetilbenzeno	0,14	1,26	-	0,4182	0,4182
C9 benzenos dissust.	0,17	1,53	-	0,4182	0,4182
limoneno	0,06	0,60	-	0,3591	0,3591
metanol	10,6	10,60	0,1955	0,1955	0,1955
benzeno	0,68	4,08	0,1500	0,2091	0,1795
2-metilexano	0,34	2,38	0,2045	0,1455	0,1750
n-heptano	0,62	4,34	0,2045	0,1455	0,1750
metilciclohexano	0,41	2,87	0,2045	0,1455	0,1750

Tabela 5.7 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base verão. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV (continuação).

n-octano	0,26	2,08	-	0,1727	0,1727
1,3-dimetilcicloexano	0,09	0,72	-	0,1727	0,1727
etilcicloexano	0,02	0,16	-	0,1727	0,1727
1,2-dimetilcicloexano	0,03	0,24	-	0,1727	0,1727
1,3-dimetilciclopentano	0,15	1,05	-	0,1455	0,1455
2,3-dimetilpentano	0,06	0,42	-	0,1455	0,1455
3-metilexano	0,29	2,03	-	0,1455	0,1455
etilciclopentano	0,04	0,28	-	0,1455	0,1455
1,2-dimetilciclopentano	0,24	1,68	-	0,1455	0,1455
tolueno	2,62	18,35	0,1636	0,0864	0,1250
etilbenzeno	0,61	4,88	0,0455	0,2000	0,1227
1,1,3-trimetilcilcohexano	0,07	0,63	-	0,1000	0,1000
n-nonano	0,2	1,80	-	0,1000	0,1000
1,3,5-trimetilcilcoexano	0,03	0,27	-	0,1000	0,1000
1-hexeno	0,26	1,56	-	0,0864	0,0864
etanol	414,24	828,47	0,0273	0,0955	0,0614
n-decano	0,13	1,30	-	0,0591	0,0591
n-undecano	0,09	0,99	-	0,0591	0,0591
iso-pentano	3,48	17,41	-0,0091	0,0955	0,0432
n-pentano	2,28	11,41	-0,0091	0,0955	0,0432
alcanos C5 ramificados	0,70	3,50	-0,0091	0,0955	0,0432
iso-propilbenzeno	0,26	2,34	0,1045	-0,0636	0,0205
etano	2,70	5,40	0,0455	-0,0227	0,0114
propano	3,56	10,69	-0,0500	0,0591	0,0045
iso-butano	3,78	15,13	-0,0227	-0,1000	-0,0614
n-butano	3,72	14,89	-0,0227	-0,1000	-0,0614
2-metilpentano	1,78	8,89	-0,0409	-0,1409	-0,0909
3-metilpentano	1,63	8,16	-0,0409	-0,1409	-0,0909
n-hexano	2,78	16,69	-0,0409	-0,1409	-0,0909
metilciclopentano	0,30	1,80	-	-0,1409	-0,1409

5.2.3 – Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária - Outono

A Figura 5.5 apresenta o gráfico com os trinta principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo para o caso base da Cidade Universitária no outono. Neste caso base, novamente temos formaldeído e acetaldeído ocupando as duas primeiras posições na escala, desta vez, seguidos por isopreno, trans e cis 2-butenos. A exemplo dos casos base anteriores há uma predominância de alcanos, representando quase a metade com COVs, porém os compostos deste grupo não ocupam posições de destaque, sendo o n-decano o primeiro do grupo na escala na 27^a posição. A Tabela 5.8 apresenta a lista completa de todos os COVs encontrados ordenados pelo potencial de formação de ozônio.

Figura 5.5 – Reatividade Incremental (ppb de O₃/ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária – Outono.

Tabela 5.8 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base outono. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV.

Espécie	Conc. (ppbV)	Conc. (ppbC)	IR -	IR+	IR
formaldeído	5,75	5,75	1,8349	1,7615	1,7982
acetaldéido	6,01	12,01	0,5963	0,5642	0,5803
isopreno	0,54	2,70	0,5642	0,5138	0,5390
cis 2-buteno	0,63	2,52	0,5092	0,4633	0,4862
trans 2-buteno	0,73	2,92	0,5092	0,4633	0,4862
propeno	2,26	6,78	0,4862	0,4679	0,4771
1,3-butadieno	0,51	2,04	-	0,4633	0,4633
o-xileno	0,36	2,88	0,4312	0,3991	0,4151
m-xileno	0,34	2,72	0,4312	0,3991	0,4151
p-xileno	0,82	6,56	0,4312	0,3991	0,4151
estireno	0,13	1,04	-	0,3991	0,3991
trans 2-penteno	0,69	3,45	0,4083	0,3670	0,3876
2-metil-2-buteno	0,82	4,10	0,4083	0,3670	0,3876
ciclopenteno	0,39	1,95	-	0,3670	0,3670
1-buteno	2,39	9,57	0,3853	0,3440	0,3647
1,2,3-trimetilbenzeno	0,18	1,62	-	0,3257	0,3257
1,3,5-trimetilbenzeno	0,05	0,45	-	0,3257	0,3257
C9 benzenos dissust.	0,15	1,35	-	0,3257	0,3257
naftaleno	0,02	0,20	-	0,2844	0,2844
1-penteno	0,57	2,85	0,2661	0,2661	0,2661
2-metil-1-penteno	0,05	0,30	-	0,2661	0,2661
eteno	5,03	10,05	0,2890	0,2385	0,2638
limoneno	0,03	0,30	-	0,1927	0,1927
1-hexeno	0,02	0,12	-	0,1651	0,1651
benzeno	0,63	3,78	0,1101	0,0596	0,0849
tolueno	2,35	16,46	0,1147	0,0413	0,0780
n-decano	0,12	1,20	-	0,0550	0,0550
etilbenzeno	0,64	5,12	0,0826	0,0275	0,0550
Iso-propilbenzeno	0,33	2,97	0,0688	0,0183	0,0436
cicloexano	0,63	3,78	0,0505	0,0046	0,0275

Tabela 5.8 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base outono. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV (continuação).

n-heptano	0,47	3,29	0,0413	-0,0046	0,0183
3-metilexano	0,33	2,31	0,0413	-0,0046	0,0183
metilcicloexano	0,39	2,73	0,0413	-0,0046	0,0183
1,1,3-trimeti-cilcoexano	0,04	0,36	-	0,0138	0,0138
n-octano	0,22	1,76	-	0,0138	0,0138
n-nonano	0,19	1,71	-	0,0138	0,0138
1,3-dimetilcicloexano	0,07	0,56	-	0,0138	0,0138
etilcicloexano	0,05	0,40	-	0,0138	0,0138
C8 cicloalcanos	0,04	0,32	-	0,0138	0,0138
2,3-dimetilbutano	0,15	0,90	-	0,0046	0,0046
iso-pentano	3,10	15,51	0,0229	-0,0229	0,0000
n-pentano	1,65	8,25	0,0229	-0,0229	0,0000
alcanos C5 ramificados	0,75	3,75	0,0229	-0,0229	0,0000
2-metilpentano	1,16	6,96	-0,0138	0,0046	-0,0046
metilciclopentano	1,00	6,00	-0,0138	0,0046	-0,0046
1,3-dimetilciclopentano	0,12	0,84	-	-0,0046	-0,0046
2-metilexano	0,12	0,84	-	-0,0046	-0,0046
2,3-dimetilpentano	0,07	0,49	-	-0,0046	-0,0046
etilciclopentano	0,07	0,49	-	-0,0046	-0,0046
C7 cicloalcanos	0,18	1,26	-	-0,0046	-0,0046
3-metilpentano	1,29	7,74	-0,0138	0,0046	-0,0046
n-hexano	3,11	18,67	-0,0138	0,0046	-0,0046
propano	3,92	11,77	0,0046	-0,0505	-0,0229
metanol	10,60	10,60	-0,0183	-0,0321	-0,0252
etano	3,18	6,36	-0,0046	-0,0642	-0,0344
n-butano	3,41	13,65	-0,0275	-0,0413	-0,0344
iso-butano	3,87	15,49	-0,0275	-0,0413	-0,0344
n-undecano	0,08	0,77	-	-0,0367	-0,0367
etanol	414,24	828,47	-0,0138	-0,0688	-0,0413

5.2.4 – Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária - Inverno

Na Figura 5.6 é possível visualizar o gráfico com os 30 principais precursores de ozônio para o caso base da Cidade Universitária no inverno. Os cinco primeiros compostos para esta escala são: formaldeído, acetaldeído, isopreno, 1,3-butadieno e trans 2-butenos, sendo que o formaldeído apresenta um potencial de formação de ozônio quase quatro vezes maior que o acetaldeído, segundo composto da escala. A ordem de reatividade por função orgânica também é mantida nesta escala com a diferença de todos os alcanos apresentarem valores negativos. A escala completa para este caso base é apresentada na Tabela 5.9.

Figura 5.6 - Reatividade Incremental (ppb de O_3 /ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária – Inverno.

Tabela 5.9 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base inverno. Valores de IR em ppb de O_3 /ppbC de COV.

Espécie	Conc. (ppbV)	Conc. (ppbC)	IR -	IR+	IR
formaldeído	5,75	5,75	1,9614	1,8417	1,9015
acetaldeído	6,01	12,01	0,4440	0,5598	0,5019
isopreno	0,62	3,10	0,3977	0,5058	0,4517
cis 2-buteno	1,33	5,32	0,3707	0,4826	0,4266
trans 2-buteno	1,52	6,08	0,3707	0,4826	0,4266
1,3-butadieno	1,01	4,04	0,3707	0,4826	0,4266
propeno	5,88	17,65	0,3320	0,4479	0,3900
o-xileno	0,83	6,64	0,2896	0,3977	0,3436
p-xileno	1,84	14,73	0,2896	0,3977	0,3436
m-xileno	0,69	5,52	0,2896	0,3977	0,3436
estireno	0,38	3,04	0,2896	0,3977	0,3436
trans 2-penteno	1,12	5,60	0,2664	0,3784	0,3224
ciclopenteno	0,52	2,60	0,2664	0,3784	0,3224
2-metil-2-buteno	1,18	5,90	0,2664	0,3784	0,3224
cis 2-penteno	0,59	2,95	0,2664	0,3784	0,3224
2-metil-1-penteno	0,20	1,20	-	0,2934	0,2934
2-hexeno	0,34	2,04	-	0,2934	0,2934
1,2,3-trimetilbenzeno	0,43	3,87	0,2394	0,3398	0,2896
1,3,5-trimetilbenzeno	0,57	5,13	0,2394	0,3398	0,2896
C9 benzenos dissust.	1,57	14,14	0,2394	0,3398	0,2896
1-buteno	5,25	21,01	0,2162	0,3320	0,2741
1-metilciclopenteno	0,56	3,35	0,2355	0,2934	0,2645
naftaleno	0,27	2,70	0,2046	0,2896	0,2471
eteno	10,84	21,67	0,1390	0,2510	0,1950
limoneno	0,18	1,80	-	0,1815	0,1815
1-penteno	0,74	3,70	0,1042	0,2201	0,1622
1-hexeno	0,31	1,86	-	0,1120	0,1120
n-propilbenzeno	0,21	1,89	-	0,0154	0,0154
iso-propilbenzeno	0,08	0,72	-	0,0154	0,0154

Tabela 5.9 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base inverno. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV (continuação).

indano	0,13	1,17	-	0,0154	0,0154
benzeno	1,20	7,20	-0,0425	0,0618	0,0097
tolueno	4,84	33,90	-0,0579	0,0463	-0,0058
1,3-dimetilciclopentano	0,19	1,33	-	-0,0154	-0,0154
2,3-dimetilpentano	0,16	1,12	-	-0,0154	-0,0154
etilciclopentano	0,18	1,26	-	-0,0154	-0,0154
C7 cicloalcanos	0,37	2,59	-	-0,0154	-0,0154
etilbenzeno	1,40	11,21	-0,0734	0,0309	-0,0212
2,3,4-trimetilpentano	0,06	0,48	-	-0,0232	-0,0232
2-metileptano	0,20	1,76	-	-0,0232	-0,0232
3-metileptano	0,13	1,20	-	-0,0232	-0,0232
1,3-dimetilcicloexano	0,18	1,44	-	-0,0232	-0,0232
etilcicloexano	0,17	1,36	-	-0,0232	-0,0232
C8 cicloalcanos	0,05	0,40	-	-0,0232	-0,0232
ciclopentano	0,43	2,15	-	-0,0270	-0,0270
1,1,3-trimetilcicloexano	0,13	1,17	-	-0,0270	-0,0270
2,3-dimetilbutano	0,36	2,16	-	-0,0347	-0,0347
2,4-dimetilpentano	0,03	0,21	-	-0,0425	-0,0425
n-undecano	0,23	2,53	-	-0,0425	-0,0425
2,2,4-trimetilpentano	0,08	0,64	-	-0,0502	-0,0502
n-dodecano	0,07	0,84	-	-0,0502	-0,0502
cicloexano	0,87	5,22	-0,0965	-0,0077	-0,0521
2-metilexano	0,53	3,71	-0,1042	-0,0154	-0,0598
n-heptano	0,90	6,30	-0,1042	-0,0154	-0,0598
3-metilexano	0,55	4,41	-0,1042	-0,0154	-0,0598
metilcicloexano	0,71	4,97	-0,1042	-0,0154	-0,0598
n-octano	0,39	3,12	-0,0965	-0,0232	-0,0598
n-nonano	0,36	3,24	-0,1158	-0,0270	-0,0714
n-decano	0,31	3,10	-0,1236	-0,0347	-0,0792
iso-pentano	5,58	27,92	-0,1429	-0,0270	-0,0849
n-pentano	2,57	12,86	-0,1429	-0,0270	-0,0849
alcanos C5 ramificados	1,33	6,65	-0,1429	-0,0270	-0,0849
metanol	10,61	10,61	-0,1429	-0,0347	-0,0888
2-metil-pentano	1,95	11,71	-0,1467	-0,0347	-0,0907
3-metil-pentano	1,36	8,16	-0,1467	-0,0347	-0,0907
n-hexano	1,36	8,16	-0,1467	-0,0347	-0,0907
metilciclopentano	0,80	4,80	-0,1467	-0,0347	-0,0907
n-butano	6,37	25,49	-0,1544	-0,0463	-0,1004
iso-butano	2,99	11,97	-0,1544	-0,0463	-0,1004
propano	9,15	27,44	-0,1660	-0,0579	-0,1120
etanol	414,24	828,47	-0,1699	-0,0734	-0,1216
etano	6,41	12,81	-0,1776	-0,0656	-0,1216

5.2.5 - Escala de reatividade incremental Caso base Cidade Universitária - Primavera

A Figura 5.7 mostra o gráfico com os 30 principais precursores de ozônio para o caso base da Cidade Universitária na primavera.

Figura 5.7 - Reatividade Incremental (ppb de O₃/ppbC de COV) para os 30 principais precursores de ozônio na atmosfera de São Paulo - caso base Cidade Universitária – Primavera.

Novamente formaldeído e acetaldeído lideram o ranking dos compostos precursores de ozônio com o primeiro apresetando um valor de reatividade incremental duas vezes maior que o segundo. Em seguida aparecem: propeno, isopreno e trans 2-buteno. Nesta escala o primeiro alcano a aparecer é o etilciclopentano na 26^a posição e a partir da 46^a posição os compostos apresentam valores de IR negativos. A escala completa para este caso base é apresentada na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base primavera. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV.

Espécie	Conc. (ppbV)	Conc. (ppbC)	IR -	IR+	IR
formaldeído	5,75	5,75	1,1900	1,1855	1,1878
acetaldeído	6,01	12,01	0,4977	0,6516	0,5747
propeno	1,46	4,38	0,5113	0,6109	0,5611
isopreno	0,63	3,15	0,4796	0,6380	0,5588
cis 2-buteno	0,48	1,92	-	0,4977	0,4977
trans 2-buteno	0,55	2,20	-	0,4977	0,4977
1,3-butadieno	2,17	8,68	0,4344	0,4977	0,4661
estireno	0,09	0,72	-	0,4434	0,4434
1-buteno	3,43	13,73	0,4208	0,4615	0,4412
o-xileno	0,52	4,16	0,2986	0,4434	0,3710
p-xileno	0,98	7,84	0,2986	0,4434	0,3710
m-xileno	0,42	3,36	0,2986	0,4434	0,3710
trans 2-penteno	0,66	3,30	0,3439	0,3801	0,3620
2-metil-2-buteno	0,86	4,30	0,3439	0,3801	0,3620

Tabela 5.10 - Resultados do cálculo da reatividade incremental (IR) para o caso base primavera. Valores de IR em ppb de O₃/ppbC de COV (continuação).

1-penteno	0,40	2,00	-	0,3213	0,3213
1,2,3-trimetilbenzeno	0,48	4,32	0,2489	0,3937	0,3213
1,3,5-trimetilbenzeno	0,58	5,22	0,2489	0,3937	0,3213
eteno	4,09	8,18	0,2489	0,3937	0,3213
C9 benzenos dissust.	1,35	12,16	0,2489	0,3937	0,3213
2-hexeno	0,34	2,04	-	0,2715	0,2715
naftaleno	0,46	4,60	0,1991	0,3439	0,2715
limoneno	0,09	0,90	-	0,2353	0,2353
benzeno	0,90	5,40	0,0588	0,0860	0,0724
tolueno	2,27	15,90	0,0407	0,0679	0,0543
1,3-dimetilciclopentano	0,06	0,42	-	0,0498	0,0498
2-metilexano	0,29	2,03	-	0,0498	0,0498
2,3-dimetilpentano	0,05	0,35	-	0,0498	0,0498
etilciclopentano	0,07	0,49	-	0,0498	0,0498
C7 cicloalcanos	0,17	1,19	-	0,0498	0,0498
cicloexano	0,57	3,42	0,0317	0,0588	0,0452
2-metileptano	0,10	0,72	-	0,0362	0,0362
3-metileptano	0,03	0,24	-	0,0362	0,0362
n-octano	0,21	1,68	-	0,0362	0,0362
1,3-dimetilcicloexano	0,04	0,32	-	0,0362	0,0362
etilcicloexano	0,11	0,88	-	0,0362	0,0362
C8 cicloalcanos	0,01	0,08	-	0,0362	0,0362
n-heptano	0,48	3,36	0,0181	0,0498	0,0339
3-metilexano	0,36	2,52	0,0181	0,0498	0,0339
metilciclohexano	0,36	2,52	0,0181	0,0498	0,0339
etilbenzeno	1,01	8,08	0,0181	0,0498	0,0339
n-propilbenzeno	0,22	1,98	-	0,0317	0,0317
iso-propilbenzeno	0,05	0,45	-	0,0317	0,0317
indano	0,07	0,63	-	0,0317	0,0317
n-nonano	0,34	3,06	-0,0045	0,0498	0,0226
1,1,3-trimetilciclohexano	0,11	0,99	-	0,0226	0,0226
n-decano	0,43	4,30	-0,0181	0,0090	-0,0045
iso-pentano	1,24	6,20	-0,0226	0,0000	-0,0113
n-pentano	1,52	7,60	-0,0226	0,0000	-0,0113
alcanos C5 ramificados	0,72	3,60	-0,0226	0,0000	-0,0113
n-undecano	0,50	5,50	-0,0317	0,0000	-0,0158
n-hexano	1,96	11,77	-0,0362	-0,0090	-0,0226
3-metil-pentano	1,22	7,32	-0,0362	-0,0090	-0,0226
metil ciclopentano	1,55	9,31	-0,0362	-0,0090	-0,0226
2,3-dimetilbutano	0,38	2,28	-0,0362	-0,0090	-0,0226
2,4-dimetilpentano	0,05	0,35	-	-0,0226	-0,0226
n-dodecano	0,33	3,96	-0,0407	-0,0136	-0,0271
metanol	10,61	10,61	-0,1041	0,0362	-0,0339
2,2,4-trimetilpentano	0,01	0,08	-	-0,0362	-0,0362
n-butano	2,93	11,73	-0,0588	-0,0317	-0,0452
iso-butano	1,48	5,92	-0,0588	-0,0317	-0,0452
propano	3,40	10,21	-0,0814	-0,0543	-0,0679
etano	2,86	5,72	-0,0950	-0,0679	-0,0814
etanol	414,24	828,47	-0,1629	-0,0226	-0,0928

É importante lembrar que para os compostos cuja concentração é menor que 0,2% dos COVs totais não é possível calcular a IR-, pois iria gerar uma

concentração negativa para os mesmos. Nestes casos foi calculada apenas a IR+, cujo valor corresponde também a IR, já que não é possível calcular a média.

5.2.6 – Comparação entre as escalas de reatividade incremental

Analisando-se as tabelas de reatividade incremental nota-se uma grande ocorrência de alcanos com valores negativos, ou seja, um acréscimo na concentração destes compostos implicaria na redução das concentrações de ozônio na cidade de São Paulo. Isto ocorre pelo fato destes compostos serem saturados e, portanto, pouco reativos. O entendimento do mecanismo SAPRC faz supor que essa diminuição nos níveis de ozônio ocorre não pelo fato dos alcanos interferirem na produção deste poluente, mas sim pelo fato de que um aumento na concentração de um composto faz diminuir a fração relativa aos grupos mais reativos e esta diminuição é que leva à queda nas concentrações de ozônio. O mesmo ocorre com o etanol, composto muito abundante na atmosfera da RMSP, porém de pouca importância para a formação de ozônio dentro do mecanismo.

Essa pouca importância do etanol se dá um função do mecanismo só possuir uma das quatro reações importantes para este poluente. O etanol possui quatro vias de reação na atmosfera: com o radical hidroxila, radical hidroperóxido, com o nitrito e a reação fotoquímica. Destas, somente a constante de velocidade da reação com o radical hidroxila é conhecida, e portanto, esta é a única reação do etanol dentro do mecanismo. Comparando-se as constantes de velocidade - que podem ser consultas no Anexo B (Modelo Químico SAPRC) - do formaldeído, principal composto formador de ozônio para todos os casos base deste trabalho, com a do etanol, nota-se que a do etanol é apenas cerca de um terço menor que a do formaldeído, e conseqüentemente, se o mecanismo fosse implementado com as demais reações para o etanol, a importância deste composto na formação do ozônio tenderia a aumentar.

A análise das tabelas leva a perceber também que dentre os compostos com menores valores de IR, não há muita variação ao se comparar as quatro estações do ano, com a diferença da estação verão apresentar poucos alcanos com valores negativos. De qualquer forma esses alcanos apresentam valores muito próximos de zero, tendo pouca importância na produção de ozônio. Para as

outras três estações, o etanol e os alcanos com até quatro carbonos: etano, propano, n-butano e iso-butano sempre apresentam valores negativos.

No que diz respeito aos principais precursores de ozônio para a RMSP, ao se comparar as escalas para as quatro estações do ano, percebe-se que de forma geral, estas escalas seguem a seguinte seqüência: aldeídos, alcenos, aromáticos, em seguida intercalam-se outros alcenos e aromáticos menos reativos, e por fim, os alcanos. A tabela 5.11 apresenta quais são os alcenos e aromáticos considerados por este trabalho como mais ou menos reativos. Existe uma pequena variação com relação aos compostos que representam estes grupos em função da diferença na especiação e concentração dos COVs nas diferentes estações. Por exemplo, na primavera, outono e inverno, o composto 1,3-butadieno se encontra entre os alcenos mais reativos e no verão este composto não aparece na escala, pois não foi encontrado na atmosfera durante toda a estação.

Tabela 5.11 – Especificação dos alcenos e aromáticos mais e menos reativos segundo simulações deste trabalho.

Alcenos		Aromáticos	
Mais Reativos	Menos Reativos	Mais Reativos	Menos Reativos
propeno	eteno	o-xileno	benzeno
isopreno	cis 2-penteno	m-xileno	tolueno
cis 2-buteno	trans 2-penteno	p-xileno	etilbenzeno
trans 2-buteno	1-penteno	estireno	1,2,3-trimetilbenzeno
1-buteno	2-metil-2-buteno	-	1,3,5-trimetilbenzeno
1,3-butadieno	ciclopenteno	-	C9 benzenos dissust.
-	1-hexeno	-	iso-propilbenzeno
-	2-hexeno	-	n-propilbenzeno
-	2-metil-1-penteno	-	indano
-	1-metilciclopenteno	-	naftaleno

Ao analisar somente os dez principais COVs precursores de ozônio para a cidade de São Paulo, observa-se que os compostos formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, cis e trans 2-buteno são os únicos encontrados nas quatro estações. Os compostos orto, meta e para xilenos também aparecem com bastante freqüência, porém, para o caso base verão, não se encontram entre os dez principais. Isso mostra que há pouca variação entre as escalas de reatividade para as diferentes estações, e quando elas existem, são pequenas: os compostos trocam de posições, mas sem que exista uma diferença muito significativa entre a posição do mesmo composto em diferentes estações.

É importante atentar para o fato de que o isopreno, composto encontrado sempre entre os cinco principais precursores de ozônio, é emitido na atmosfera tanto por fontes antrópicas, quanto por fontes naturais. Em um estudo de simulação para a cidade de São Paulo, onde foram utilizados valores de emissão de isopreno e monoterpenos obtidos por Zimmerman et al. (1988) para a floresta Amazônica, mostraram que as emissões biogênicas podem contribuir para o aumento da concentração de O_3 em torno de 15% (Martins et al., 2006). O que reforça a necessidade de estudos mais detalhados sobre as parcelas de contribuições antrópicas e naturais nas emissões de isopreno.

Formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, cis e trans 2-butenos também se encontram entre os dez principais precursores de ozônio na escala de reatividade desenvolvida para o caso base da Faculdade de Saúde Pública. Nesta escala o acetaldeído é encontrado na 5ª posição e não na 2ª como nos outros casos base.

Comparando-se os valores de reatividade incremental produzidos para a cidade de São Paulo com valores propostos por Carter (Anexo C), nota-se uma diferença muito grande em alguns dos principais compostos da escala, sobretudo para os aldeídos. O formaldeído e acetaldeído, principais compostos formadores de ozônio segundo valores deste trabalho, na escala proposta por Carter não apresentam posições de tanto destaque. O formaldeído irá aparecer somente depois dos principais alcenos e o acetaldeído apenas depois de alguns compostos aromáticos. Esta diferença pode se dar em função da diferença de concentração destes compostos na cidade de São Paulo, em comparação com outras cidades do mundo, pelo fato do uso de álcool etílico como combustível e como aditivo na gasolina, o que não é comum em outros países.

Entre os principais alcenos a diferença é mais amena, porém também existe. Os compostos propeno e isopreno, por exemplo, que nas escalas deste trabalho, se encontram sempre entre os cinco principais precursores, na escala de Carter, se encontram entre os vinte principais. Fato semelhante também ocorre ao se analisar os xilenos.

6 – CONCLUSÕES

A análise das escalas de reatividade incremental produzidas neste trabalho, para as quatro estações do ano na cidade de São Paulo, nos mostra que os compostos formaldeído e acetaldeído são os principais precursores de ozônio para esta região, estando no topo de todas as escalas.

Embora os compostos que compõem os grupos variem de uma estação para outra, de forma geral as escalas de reatividade apresentam a seguinte sequência: [aldeídos] > [alcenos] > [aromáticos] > [alcenos e aromáticos menos reativos] > [alcanos]. O alto potencial de formação de ozônio apresentado pelos aldeídos e alcenos é explicado em função da instabilidade destes compostos por apresentarem ligações insaturadas. Os aromáticos também apresentam alto potencial de formação de ozônio, em função da instabilidade do anel benzênico. Os compostos com pouca importância na formação de ozônio são os alcanos, altamente estáveis por serem saturados.

Os compostos encontrados com mais frequência entre os dez principais precursores de ozônio na RMSP nas escalas de reatividade das quatro estações do ano são: formaldeído, acetaldeído, propeno, isopreno, cis e trans 2-butenos, logo, são compostos cujas reduções nas emissões constituiriam uma estratégia eficiente para reduzir os níveis de ozônio. Já a redução nas emissões dos alcanos e do etanol teria pouquíssima ou até nenhuma importância para a redução do ozônio.

Estas informações podem ser usadas, por exemplo, para pautar a formulação de novos combustíveis, já que a gasolina utilizada no Brasil apresenta por volta de 45% em volume de compostos aromáticos e 30% de olefinas. Estes dados servem também como parâmetro para a elaboração de futuras legislações que venham surgir na tentativa de se diminuir efetivamente os COVs de maior impacto na formação de ozônio, assim como, nos mostra a necessidade de estudos mais frequentes sobre a concentração de compostos oxigenados na RMSP.

O presente trabalho mostra também a importância de se determinar a escala de reatividade de COVs para a região de interesse, ao invés de simplesmente buscar na literatura escalas desenvolvidas para outras cidades. Fatores como parâmetros meteorológicos, especiação dos COVs, taxas de

emissão de poluentes e razão COV/NO_x podem variar muito de um local para outro e conseqüentemente produzir escalas de reatividade com significativas diferenças.

A análise dos resultados das simulações com redução nas emissões de NO_x e/ou COVs em conjunto com a análise das isopletras produzidas para a RMSP mostra que outra alternativa para reduzir os níveis de ozônio nesta região é a redução das emissões totais de COVs. As simulações indicam que uma redução de 30% nas emissões de COVs totais resultaria numa redução nas concentrações de ozônio que iria variar entre 30 e 42%, dependendo da época do ano. Pode-se concluir também que essa estratégia se mostra eficiente independentemente da estação do ano em questão. Por outro lado, diminuir as emissões de NO_x faria aumentar as concentrações de ozônio.

A observação das isopletras ratificam as conclusões acima, mostrando que na região onde se encontra a concentração de ozônio na RMSP, o aumento dos COVs resultaria em aumento do ozônio e diminuição dos COVs, diminuição do ozônio. Para os NO_x ocorre exatamente o inverso, ao aumentar a concentração destes poluentes o ozônio diminui e ao diminuir a concentração dos NO_x, o ozônio aumenta.

Pode-se concluir também que a RMSP apresenta uma alta razão COV/NO_x, por volta de 11. No entanto, esta alta razão é proporcionada por uma elevadíssima concentração de um composto pouco reativo para a produção de ozônio, o etanol. Esta alta razão em função da alta concentração de um composto pouco reativo, que comumente não é encontrado em níveis tão altos em atmosferas de outras cidades do mundo, faz surgir um gráfico de isopletras bastante incomum e reforça a necessidade de estudos pontuais com dados da região de interesse para se elaborar estratégias de controle das concentrações de ozônio.

7 - Referências bibliográficas

ANDRADE, M.F.; SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R.; YNOUE, R.Y.; MARTINS, L.D. Impacts of ozone precursor limitation and meteorological variables on ozone concentration in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.40. p. S552-S562, 2006.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. **Atmospheric Environment**, v.34, p. 2063-2101, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 1995.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.; **Introdução à Engenharia Ambiental**, 1ed. São Paulo Prentice Hall, 2002. 305p. ISBN 85-97918-0502.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. New York: Oxford University Press, Inc, 1999.

CARTER, W.P.L. A detailed mechanism for the gas-phases atmospheric reactions of organic compounds, **Atmospheric Environment**, v. 24 A, p. 481-518, 1990.

CARTER, W.P.L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, **Journal of the Air and Waste Management Association**. v. 44. p. 881-899, 1994.

CARTER, W.P.L. VOC Reactivity Data (Excel format) as of February 5, 2003. Disponível em: <<http://pah.cert.ucr.edu/~carter/reactdat.htm>>. Acesso em 20/agosto/2007.

CETESB, 2006, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2005, série ISSN 0103-4103.

CETESB, 2006, Relatório Operação Inverno – 2006, série ISSN 0103-4103.

CETESB, 2007, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2006, série ISSN 0103-4103.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Proconve.

Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/proconve.asp>>. Acesso em 20/maio/2007.

COLÓN, M.; PLEIL, J.D.; HARTLAGE, T.A; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M.H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.35. p. 4017-4031, 2001.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE.

Resolução Nº 003 de 28 de junho de 1990.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>.

Acesso em 16/ago/2007.

CORRÊA, S.M. **Qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro: sinergia entre simulação e monitoramento**. 2003. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DARNALL, K.R.; LLOYD, A.C.; WINER, A.M.; PITTS, J.N. Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical. **Environ. Sci. Technol**, v.10, p. 692-696, 1976.

FINLAYSON-PITTS, B.J e PITTS, J.N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. San Diego: Academic Press, 2000.

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.

HARE, F.K. Atmospheric Sciences, In: HENRY, J.G. e HEINKE, G.W. (Ed.). **Environmental Science and Engineering**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1996. p. 216.

LONNEMAN, W.A. Comparison of hydrocarbon composition in Los Angeles for the year 1968 and 1997. Proceedings of the EPA/AWMA Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Cary, NC. **Air & Waste Management Association**, p. 356-365, 1998.

MARTINS, L.D.; VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F.; ANDRADE, M.F. Estimated impact of biogenic hydrocarbon emissions on photochemical oxidant formation in São Paulo during two periods of the winters of 1999-2000. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.21, n.2. p. 190-200, 2006.

NGUYEN, H.T.; FUJIO, Y.; TAKENAKA, N. A new method for determining the concentration of atmospheric alcohols using the nitrite formation reaction. **Analytica Chimica Acta**, v.402. p. 233-239, 1999.

PRETTO, A. **O estudo do comportamento dos gases-traço O₃, NO_x, CO, SO₂ e de COVs na atmosfera da cidade de São Paulo**. São Paulo, 2005. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ROELOFS, G.J.; E LELIEVELD, J. Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. **Tellus**, v. B 49, p. 38-55, 1997.

SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.P. **Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change**. New York, USA: John Wiley & Sons Inc., 1998. p. 20-111, 140-152, 234- 330, 766-775, 1098.

STULL, R.B. Mean Boundary Layer Characteristics. In: **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Boston, EUA: Kluwer Academic Publishers, 1991. cap.1, p. 2-26.

TONNESEN, G. S. User's Guide for Executing OZIPR Version 2.0. 2000, North Caroline, USEPA.

U.S.EPA, 1999a. Compendium Method TO-14A - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b.

U.S.EPA, 1999b. Compendium Method TO-15A - Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters And Analyzed by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, Center for Environmental Research Information, 2 ed., Cincinnati, OH 45268, EPA/625/R-96/010b.

U.S.EPA. Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). EPA-625/R-96/010b. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, 1997.

VIVANCO, M.G. e ANDRADE, M.F. Validation of the emission inventory in the São Paulo Metropolitan Area of Brazil, based on ambient concentrations ratios of CO, NMOG and NO_x and on a photochemical model. **Atmospheric Environment**, v.40. p. 1189-1198, 2006.

WAGNER, J.G.; VAN DYKEN, S.J.; WIERENGA, J.R.; HOTCHKISS, J.A.; HARKEMA, J.R. Ozone Exposure Enhances Endotoxin-Induced Mucous Cell Metaplasia in Rat Pulmonary Airways. **Toxicol. Sci.**, v.74 (2), p. 437–446, 2003.

WUEBBLES, D.J.; BRASSEUR, G.P.; RODHE, H. Changes in the Chemical Composition of the Atmosphere and Potential Impacts, In: Brasseur, G.P.; Prinn, R.G.; Pszenny, A.A.P. (Ed.). **Atmospheric Chemistry in a Changing World – An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research**. Berlin, Germany: Springer, 2003. p. 4-6, 15-16.

ZIMMERMAN, P.R.; GREENBERG, J.P.; WESTERG, C. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer. **J. Geophys. Res.**, v.93, p.1407-1416, 1988.

ANEXO A - Dados de entrada do Modelo OZIPR.**ENTRADA.INP**

```

! Arquivo principal de entrada dos dados
! Dados para FSP
! Modificado por Sergio Machado em Janeiro de 2005
!
@saprc05.mec {arquivo com o mecanismo}
@saprc05.zen {arquivo para calcular as constantes fotoquímicas}
@boundary.rea {arquivo com as especiações}
@deposita.dat {arquivo com as deposições e transporte}
@meteorol.dat {arquivo com a meteorologia}
@emissoes.dat {arquivo com as emissões}
!@ekma.dat {arquivo para calculos EKMA}
!@isopleta.dat {arquivo para calculo da isopleta 11x11}
!@mir.dat {arquivo para calculos MIR}

TITLE > Agosto setembro 2006 < {ate 72 caracteres}
IRR = TIME;
!O comando IRR coloca no arquivo de saida as taxas de reacao horarias,
entradas, emissões,
!deposicoes, Conc inicial e final, produzido, consumido de cada especie

!CMP; {gera um arquivo *.cmp com o mecanismo fotoquimico}

!PA_OUTPUT; {gera um arquivo com balancos de O3, O, NOy e radicais}

MODIFY>
  WIDTH = 80; {numero de colunas para o arquivo de saida}
  ACCURACY = 0.003; {tolerancia da rotina Gear de integracao}
  TENSION = 0.1; {fator para as funcoes de ajuste hiperbolico}
<
PLACE>
  CITY = SAO PAULO, SP; {ate 24 caracteres}
  LATITUDE = -23.550, {latidude em graus norte}
  LONGITUDE = 46.630, {longitude em graus oeste}
  TZone = 3.1, {fuso de Greenwich}
  YEAR = 2006,
  MONTH = 8,
  DIA = 31;
<
TIME> 0600, 1800 {inicio e fim da simulacao}
<
CALCULATE>
  VOC = 1.24; {conc inicial de VOC em ppmC}
  NOX = 0.12; {conc inicial de NOx em ppm}
  CO = 1.15; {conc inicial de CO em ppm}
  FILE[4] = O3, NO, NO2, CO;
!existem diversos outros comandos que podem ser obtidos no manual
<
END.

```

BOUNDARY.REA

BOUNDARY >

REACTIVITY =

! especies ou grupo		fracao (soma=1)	aloft VOC	transported VOC
ALK1	=	0.0149,	0.000,	0.016853,
ALK2	=	0.0137,	0.000,	0.023871,
ALK3	=	0.0207,	0.000,	0.026410,
ALK4	=	0.0722,	0.000,	0.033844,
ALK5	=	0.0430,	0.000,	0.017935,
OLE1	=	0.0217,	0.000,	0.010832,
OLE2	=	0.0312,	0.000,	0.011956,
ARO1	=	0.0363,	0.000,	0.012992,
ARO2	=	0.0414,	0.000,	0.016424,
RCHO	=	0.0000,	0.000,	0.002811,
MEK	=	0.0000,	0.000,	0.001097,
TERP	=	0.0005,	0.000,	0.000697,
HCHO	=	0.0046,	0.000,	0.007923,
MEOH	=	0.0085,	0.000,	0.000000,
CCHO	=	0.0097,	0.000,	0.004773,
ETHENE	=	0.0122,	0.000,	0.013463,
ETOH	=	0.6664,	0.000,	0.002811,
ACET	=	0.0000,	0.000,	0.003086,
ISOP	=	0.0029,	0.000,	0.001299;

<

DEPOSITA.DAT

```

BOUNDARY >
DEPOSITION [13] = {Deposition Rate Profile em cm/s, no maximo 10 especies}
NO2 = 0.3, 0.3, 0.3, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8,
NO  = 0.1, 0.1, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2,
O3  = 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1,
HNO3 = 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0,
HO2H = 1.8, 1.9, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.7, 1.7,
PAN  = 0.5, 0.5, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6, 0.5, 0.5, 0.4, 0.4, 0.4,
CO   = 1.0, 1.0, 1.0, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.0, 1.0;
!
!Valores min e max de deposicao segundo Pitts, em cm/s:
!NO2 0.30 a 0.80
!NO  0.10 a 0.20
!O3  0.10 a 2.10
!PAN 0.14 a 0.30
!HNO3 1.0 a 4.7
!

!CONSTANT DEPOSITION RATE = {cm/s, no maximo 10 especies, pode ser
usada junto com o DEPOSITION}
! 1ª especie = valor,
! 2ª especie = valor,
! nª especie = valor;

IFRACTION = 0.42; {razao NO2/NOx no início da simulacao}
EFRACTION = 0.05; {razao NO2/NOx ao longo da simulacao}

TRANSPORT = {controle das conc. iniciais sujeitas a transp na superficie e na
camada superior}
O3SURFACE = 0.000,
O3ALOFT   = 80, 0.005, {1ª altitude (m), 1ª conc. (ppm) - pode colocar outras
alturas}
VOCSURFACE = 0.000,
VOCALOFT   = 0.001,
NOXSURFACE = 0.000,
NOXALOFT   = 0.002,
COALOFT    = 0.010;
<

```

METEOROL.DAT

! Meteorologia

! Dados da Av. Pres. Vargas em Dezembro de 2002

METEOROLOGY>

DILUTION =

MHINIT = 300, {altura inicial da camada de mistura, m}

MHFINAL = 1350, {altura final da camada de mistura, m}

TINIT = 0600, {hora em que a camada de mistura inicia}

TFINAL = 1800; {hora em que a camada de mistura finaliza}

TEMPERATURE [13,C] = 15,15,15,17,19,21,23,24,25,25,24,23,22;

PRESSURE [ATM] = 1.00;

! WATER = 20000; {concentracao horaria da agua em ppm, ou valor medio}

RH[13] = 76.3,77.2,77.7,74.3,64.5,56.1,50.2,45.4,42.6,41.6,42.6,45.5,50.0;
{umidade}

MIXING [13] = 300,500,530,650,750,900,1000,1080,1150,1350,1300,700,300;
{camada de mistura}

<

EMISSOES.DAT

MASS [13] > {1º valor= concentracao inicial, demais valores = emissões em kg.Km-2.h-1}

VOC [14.50] = 1.24,

31, 105, 90, 24, 24, 24, 14, 19, 26, 30, 31, 31, 48,

NOX [46.00] = 0.12,

21.0, 41.0, 25.0, 8.0, 8.0, 8.0, 4.0, 6.0, 8.0, 11.0, 12.0, 12.0, 20.0,

CO [28.00] = 1.15,

122,380,322,102,102,102,62,82,112,127,132,132,212;

!podem ser colocadas até 10 especies emissoras. [massa molecular] opcional para VOC, NOX e CO

<

SAPRC05.ZEN

ZENI>

! Photo Rates at OZIPR Zenith Angles from HEJs JSPECTRA and FLX2RATE programs.

! SAPRC 1999

! Created by Flux2JTable Version C1.0.02 Built on build on Dec 23 1999 06:57:33

! JRates are for Stdzamed.fts Thu Dec 30 11:55:18 1999

! CSQY Source is c:/backup/Projects/EPA-Mechs/jvalues/UNC/Csqy/ for NO2, NO3, O3, HONO, H2O2, HCHO

! CSQY Source is c:/backup/Projects/EPA-Mechs/jvalues/SAPRC/Csqy/ for all other species

!zenith angles	0	10	20	30	40	50	60	70	78	86
L1 {NO2_to_O3P}:	0.5604,	0.5560,	0.5421,	0.5182,	0.4806,	0.4211,	0.3276,	0.1939,	0.0744,	0.0029;
L2 {NO3_to_NO}:	1.05850,	1.05480,	1.0454,	1.0289,	1.0039,	0.9644,	0.8949,	0.7670,	0.5831,	0.2417;
L3 {NO3_to_NO2}:	12.8027,	12.7536,	12.6260,	12.4013,	12.0585,	11.511,	10.5474,	8.7929,	6.352,	2.1738;
L4 {HONO_to_OH}:	0.1076,	0.1067,	0.1040,	0.0991,	0.0914,	0.0793,	0.0603,	0.0339,	0.0116,	0.0003;
L5 {HONO_to_NO2}:	0.0139,	0.0137,	0.0132,	0.0124,	0.0112,	0.0093,	0.0066,	0.0032,	0.0009,	0.0001;
L6 {O3_to_O1D*1000}:	3.0544,	2.9464,	2.6481,	2.1872,	1.6046,	0.9795,	0.4305,	0.0999,	0.0113,	0.0001;
L7 {O3_to_O3P*1000}:	30.4793,	30.3114,	29.8659,	29.1036,	27.9694,	26.2878,	23.6872,	19.6263,	14.6048,	6.0885;
L8 {H2O2_to_OH*1000}:	0.4753,	0.4665,	0.4420,	0.4015,	0.3432,	0.2649,	0.1680,	0.0696,	0.0158,	0.0003;
L9 {COOH}:	0.3479,	0.3419,	0.325,	0.2969,	0.2562,	0.2008,	0.1306,	0.0567,	0.0138,	0.0002;
L10 {C2CHO}:	1.2995,	1.2666,	1.1768,	1.0324,	0.8346,	0.5912,	0.3276,	0.1087,	0.0185,	0.0002;
L11 {HCHO_to_HO2*1000}:	2.1272,	2.084,	1.9645,	1.7683,	1.4869,	1.1152,	0.6711,	0.2501,	0.048,	0.0006;
L12 {HCHO_to_H2*1000}:	2.9062,	2.8659,	2.7491,	2.5507,	2.2509,	1.8176,	1.2267,	0.5528,	0.1359,	0.0024;
L13 {CCHO_R*1000}:	0.3906,	0.3796,	0.3496,	0.3018,	0.2376,	0.1613,	0.0832,	0.0242,	0.0034,	0.0001;
L14 {BZCHO*1000}:	53.433,	52.849,	51.110,	48.135,	43.539,	36.643,	26.577,	13.754,	4.193,	0.0974;
L15 {ACETONE*1000}:	0.0400,	0.0387,	0.0351,	0.0294,	0.0222,	0.0141,	0.0067,	0.0017,	0.0002,	0.0001;
L16 {GLY_ABS}:	0.1522,	0.1514,	0.149,	0.1448,	0.1383,	0.1277,	0.1096,	0.0794,	0.0441,	0.0051;
L17 {GLY_R}:	7.6728,	7.5844,	7.3237,	6.8848,	6.2268,	5.2622,	3.8982,	2.1614,	0.7735,	0.0251;
L18 {BACL_ADJ*1000}:	15.9296,	15.8111,	15.4409,	14.8047,	13.8098,	12.2309,	9.7176,	6.0143,	2.4937,	0.1155;
L19 {ACROLEIN*1000}:	28.7407,	28.4061,	27.4152,	25.7219,	23.1116,	19.228,	13.652,	6.7735,	1.9289,	0.0405;
L20 {IC3ONO2*1000}:	0.2141,	0.2087,	0.194,	0.1704,	0.138,	0.0982,	0.0549,	0.0185,	0.0032,	0.0001;
L21 {HNO3*1000}:	0.0319,	0.0309,	0.0283,	0.024,	0.0185,	0.0121,	0.006,	0.0016,	0.0002,	0.0001;
L22 {HO2NO2*1000}:	0.4225,	0.4125,	0.3849,	0.3404,	0.2787,	0.2015,	0.1154,	0.0402,	0.0072,	0.0001;
L23 {MEK-UNC*1000}:	0.3051,	0.2972,	0.2757,	0.2412,	0.1940,	0.1364,	0.0746,	0.0242,	0.0040,	0.0001;
!!!L23 {KETONE}:	0.0009,	0.0009,	0.0008,	0.0007,	0.0006,	0.0004,	0.0002,	0.0001,	0.0001,	0.0001;
L24 {MGLY_ABS}:	172.7295,	171.7641,	168.9548,	164.0819,	156.3877,	143.8667,	122.4825,	87.1828,	46.7259,	4.8029;
L25 {MGLY_ADJ*1000}:	9.3927,	9.2950,	9.0028,	8.5092,	7.7627,	6.6506,	5.0291,	2.8806,	1.0742,	0.0389;

ANEXO B - Mecanismo Químico SAPRC

Nomenclatura:

CCHO – acetaldeído

RCHO – propionaldeído e demais aldeídos superiores agrupados

PAN – nitrato de peroxi acetila

PPN – nitrato de peroxi propionila e análogos

ACET – acetona

MEK – metil etil cetona

RNO₃ – nitratos orgânicos agrupados

GLY – glioxal

GPAN – análogos PAN formados do glioxal

MGLY – metil glioxal

PHEN – fenol

CRES – cresol

AFG1 – produtos de fragmentação aromáticos desconhecidos

AFG2 – produtos de fragmentação aromáticos desconhecidos de alquil benzenos

ETHE – eteno

ISOP – isopreno

OH – radical hidroxila

BZO – radicais fenoxila

M – ar

RO₂ – radical alquil peroxila

RCO₃ – radical peroxi acetila

RO₂R – radical que representa a conversão NO → NO₂ formando radicais HO₂

RO₂N – radical que representa o consumo de NO e a formação de RNO₃

RO₂XN – radical que representa reações terminais de NO

RO₂NP – radical que representa o consumo de NO e formação de nitro-aromáticos

R₂O₂ – radical que representa uma conversão extra de NO → NO₂

Representação das Constantes de Velocidade:

$k = A$	A
$k = A \times (T/300)^B$	A^B
$k = A \times \exp(-C/T)$ onde $C = E_a/RT$	$A @ C$
$k = A \times (T/300)^B \times \exp(-C/T)$	$A^B @ C$

Reações fotolíticas Ln -> L se refere a uma tabela específica de taxas de reações que são multiplicadas pelo ângulo zênite.

Química Inorgânica	
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.016667/L1
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$7.9\text{E}+4^{-2.3}$
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.0\text{E}-12 @ 1401$
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$6.5\text{E}-12 @ -120$
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$	$9.075\text{E}-32^{-2} \& 2.2\text{E}-11$
$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2.0*\text{NO}_2$	$1.71\text{E}-20 @ -529$
Fotólise do Ozônio	
$\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	0.016667E-03/R3
$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_1\text{D} + \text{O}_2$	0.016667E-03/R4
$\text{O}_1\text{D} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{M}$	$4.774\text{E}+8 @ -126.$
$\text{O}_1\text{D} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.0*\text{OH}$	$2.2\text{E}-10$
$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.6\text{E}-12 @ 942$
$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1.1\text{E}-14 @ 501$
Química do NO₃	
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3$	$1.4\text{E}-13 @ 2502$
$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}$	0.016667/R1
$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	0.016667/R2
$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2.0*\text{NO}_2$	$1.7\text{E}-11 @ -150$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.5\text{E}-14 @ 1229$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$2.2\text{E}-30 ^{-4.3} \& 1.5\text{E}-12 ^{-0.5}$
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$1.1\text{E}-27 @ -11202*\text{E}9$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.0*\text{HNO}_3$	$1.0\text{E}-21$
Química do HONO	
$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{HONO}$	$7.04\text{E}-31 ^{-2.6} \& 1.5\text{E}-11 ^{-0.5}$
$\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$2.85\text{E}-03/\text{L1}$
Química do HO₂	
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.7\text{E}-12 @ -242$
$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$	$1.8\text{E}-31 ^{-3.2} \& 4.7\text{E}-12 ^{-1.4}$
$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$2.1\text{E}-27 @ -10900*\text{E}28$
$\text{HNO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2$	$1.3\text{E}-12 @ -380$
OH (química de "terminação")	
$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	$2.6\text{E}-30 ^{-3.2} \& 2.41\text{E}-11 ^{-1.3}$

$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3$	6.45E-15 @ -832
$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	0.016667E-03/R9
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.6E-11 @ -230
HO₂ (química de "terminação")	
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2.2E-13 @ -619
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	4.73E-14 @ -982
$\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.1E-34 @ -2820
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	6.60E-35 @ -3182
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	2.20E-13 @ -619
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M} + \text{O}_2$	4.73E-14 @ -982
$\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.1E-34 @ -2818
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	6.60E-35 @ -3182
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2^*\text{OH}$	0.016667E-03/R6
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.3E-12 @ 200
Química do CO	
$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$	2.4E-13
Fim da química inorgânica (40 reações)	
Química dos Operadores	
$\text{RO}_2\text{R} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	4.2E-12 @ -180
$\text{RO}_2\text{R} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{XOOH}$	3.40E-13 @ -800
$\text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + \text{RO}_2$	1.0E-15
$\text{RO}_2\text{R} + \text{CCO}_3 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + 0.5^*\text{HCHO} + \text{CO}_2$	1.86E-12 @ -530
$\text{RO}_2\text{R} + \text{PCO}_3 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + 0.5^*\text{CCHO} + \text{CO}_2 + \text{XR}$	1.86E-12 @ -530
$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$	4.2E-12 @ -180
$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow$	3.40E-13 @ -800
$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{RO}_2$	1.0E-15
$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{CCO}_3 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + 0.5^*\text{HCHO}$	1.86E-12 @ -530
$\text{R}_2\text{O}_2 + \text{PCO}_3 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + 0.5^*\text{CCHO}$	1.86E-12 @ -530
$\text{RO}_2\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{RNO}_3$	4.2E-12 @ -180
$\text{RO}_2\text{N} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{XOOH} + \text{MEK} + 1.5^*\text{XC}$	3.40E-13 @ -800
$\text{RO}_2\text{N} + \text{RO}_2 \rightarrow \text{RO}_2 + 0.5^*\text{HO}_2 + \text{MEK} + 1.5^*\text{XC}$	1.0E-15
$\text{RO}_2\text{N} + \text{CCO}_3 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + 0.5^*\text{HCHO} + \text{MEK} + 1.5^*\text{XC}$	1.86E-12 @ -530
$\text{RO}_2\text{N} + \text{PCO}_3 \rightarrow 0.5^*\text{HO}_2 + 0.5^*\text{CCHO} + \text{MEK} + 1.5^*\text{XC}$	1.86E-12 @ -530
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}$	4.2E-12 @ -180
$\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	3.4E-13 @ -800

$\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow$	1.0E-15
$\text{RO}_2 + \text{CCO}_3 \rightarrow \text{CCO}_3$	1.86E-12 @ -530
$\text{RO}_2 + \text{PCO}_3 \rightarrow \text{PCO}_3$	1.86E-12 @ -530
$\text{XOOH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$ 1.02/60	0.017E-03/R7
$\text{XOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{OH}$	1.18E-12 @ -128
$\text{XOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	1.79E-12 @ -219
Fim da química de operadores (23 reações)	
Química do Formaldeído (7 reações)	
$\text{HCHO} \rightarrow 2^*\text{HO}_2 + \text{CO}$	0.016667E-03/R8
$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	0.016667E-03/R9
$\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	1.125E-12^2 @ -648
$\text{HCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	2.8E-12 @ 2518
$\text{HCHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3$	9.70E-15 @ -625
$\text{HCO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	2.4E12 @ 7000
$\text{HCO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{XC}$	4.2E-12 @ -180
Química do Acetaldeído (3 reações)	
$\text{CCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CCO}_3$	5.55E-12 @ -311
$\text{CCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	0.016667E-03/R10
$\text{CCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CCO}_3$	1.4E-12 @ 1861
Química do radical Peroxi acetil (6 reações)	
$\text{CCO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	5.1E-12 @ -200
$\text{CCO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	1.95E-28^-4 & 8.4E-12 & 0.27
$\text{CCO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{XOOH} + \text{HCHO}$	3.40E-13 @ -800
$\text{CCO}_3 + \text{PCO}_3 \rightarrow 2^*\text{RO}_2\text{R} + \text{HCHO} + \text{CCHO} + 2^*\text{RO}_2$	2.80E-12 @ -530
$\text{CCO}_3 + \text{CCO}_3 \rightarrow 2^*\text{RO}_2\text{R} + 2^*\text{HCHO} + 2^*\text{RO}_2$	2.80E-12 @ -530
$\text{PAN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CCO}_3$	6.3E-2 @ 12785 & 2.2E16 @ 13435 & 0.27
Química dos aldeídos sup. (propionaldeído PPN e análogos) (3 reações)	
$\text{RCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{PCO}_3$	8.50E-12 @ -252
$\text{RCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{CCHO} + \text{HO}_2 + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	0.016667E-03/R11
$\text{RCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{PCO}_3$	1.4E-12 @ 1861
Química do radical Peroxipropil (5 reações)	
$\text{PCO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CCHO} + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	5.1E-12 @ -200
$\text{PCO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PPN}$	1.95E-28^-4 & 8.4E-12 & 0.27
$\text{PCO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{XOOH} + \text{CCHO}$	3.40E-13 @ -800

$\text{PCO}_3 + \text{PCO}_3 \rightarrow 2 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 2 \cdot \text{RO}_2 + 2 \cdot \text{CCHO}$	2.80E-12 @ -530
$\text{PPN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{PCO}_3$	6.3E-2 @ 12785 & 2.2E16 @ 13435 & 0.27
Química da Acetona	
$\text{ACET} + \text{OH} \rightarrow 0.8 \cdot \text{MGLY} + \text{RO}_2\text{R} + 0.2 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + \text{HCHO} + \text{CCOO}_2 + \text{PCO}_3 + \text{RO}_2$	1.93E-12 ^{2.0} @ -0.05
$\text{ACET} \rightarrow \text{CCOO}_2 + \text{HCHO} + \text{RO}_2\text{R} + \text{PCO}_3 + \text{RO}_2$	0.0
Química da metil etil cetona e cetonas "superiores" "lumped" (2 reações)	
$\text{MEK} \rightarrow \text{CCHO} + \text{CCO}_3 + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	0.016667E-03/R13
$\text{MEK} + \text{OH} \rightarrow 0.5 \cdot \text{CCHO} + 0.5 \cdot \text{HCHO} + 0.5 \cdot \text{CCO}_3 + 0.5 \cdot \text{PCO}_3 + 1.5 \cdot \text{RO}_2$	2.92E-13 @ -414
Química do Glioxal (radical HCOCO-O2 ignorado) (5 reações)	
$\text{GLY} \rightarrow 0.82 \cdot \text{HO}_2 + 0.45 \cdot \text{HCHO} + 1.55 \cdot \text{CO}$	0.0
$\text{GLY} \rightarrow 0.13 \cdot \text{HCHO} + 1.87 \cdot \text{CO}$	0.0
$\text{GLY} + \text{OH} \rightarrow 0.6 \cdot \text{OH}_2 + 1.2 \cdot \text{CO} + \text{PCO}_3 + \text{HCOCO-O}_2 + 0.4 \cdot \text{GPAN}$	1.14E-11
$\text{GLY} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + 0.6 \cdot \text{HO}_2 + 1.2 \cdot \text{CO} + \text{RCO}_3 + \text{HCOCO-O}_2$	1.4E-12 @ 1861
$\text{GPAN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RCO}_3 + \text{HCOCO-O}_2$	6.3E-2 @ 12785 & 2.2E16 @ 13435 & 0.27
Química do Metil glioxal (3 reações)	
$\text{MGLY} \rightarrow \text{CCO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	0.016667E-03/R15
$\text{MGLY} + \text{OH} \rightarrow \text{CCO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.72E-11
$\text{MGLY} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CCO}_3 + \text{CO}$	1.4E-12 @ 1861
Química dos nitratos inorgânicos (1 reação)	
$\text{RNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + 0.155 \cdot \text{MEK} + 1.05 \cdot \text{RCHO} + 0.48 \cdot \text{CCHO} + 0.16 \cdot \text{HCHO} + 0.11 \cdot \text{XC} + 1.39 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 1.39 \cdot \text{RO}_2$	2.19E-11 @ 709
Química do fenol (2 reações)	
$\text{PHEN} + \text{OH} \rightarrow 0.15 \cdot \text{RO}_2\text{NP} + 0.85 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.2 \cdot \text{GLY} + 4.7 \cdot \text{XC} + \text{RO}_2$	2.63E-11
$\text{PHEN} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{BZO}$	3.6E-11
Química de "fragmentação dos anéis" (2 reações)	
$\text{AFG1} \rightarrow \text{PCO}_3$	1.14E-11
$\text{AFG1} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CCO}_3$	1.0/R15
$\text{AFG2} + \text{OH} \rightarrow \text{PCO}_3$	1.72E-11
$\text{AFG2} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{CCO}_3$	1.0/R15
Química do Cresol e outros fenóis alifáticos (5 reações)	

$\text{CRES} + \text{OH} \rightarrow 0.20*\text{MGLY} + 0.15*\text{RO}_2\text{N} + 0.85*\text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2 + 0.075*\text{CRES} + 5.5*\text{XC}$	4.2E-11
$\text{CRES} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{BZO} + \text{XC}$	2.1E-11
$\text{BZO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RNO}_3 + 0.5*\text{CRES} + 2.5*\text{XC}$	1.3E-11 @ -300
$\text{BZO} + \text{HO}_2 \rightarrow 0.5*\text{CRES} + 2.5*\text{XC}$	3.40E-13 @ -800
$\text{BZO} \rightarrow 0.5*\text{CRES} + 2.5*\text{XC}$	1.0E-3
Química explícita de álcoois e MTBE (3 reações)	
$\text{MEOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	5.75E-13 ^2 @ -148
$\text{ETOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CCHO} + \text{HO}_2$	3.24E-12
$\text{MTBE} + \text{OH} \rightarrow 0.41*\text{MEK} + 0.39*\text{HCHO} + 2.87*\text{XC} + 0.37*\text{R}_2\text{O}_2 + 0.98*\text{RO}_2\text{R} + 0.02*\text{RO}_2\text{N} + 1.37*\text{RO}_2$	2.8E-12
Química explícita do metano, acetileno, propano (3 reações)	
$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	6.255E-13 ^2 @ 1283
$\text{PROP} + \text{OH} \rightarrow 0.961*\text{RO}_2\text{R} + 0.039*\text{RO}_2\text{N} + 0.303*\text{RCHO} + 0.658*\text{ACET}$	1.22E-12
$\text{ACEY} + \text{OH} \rightarrow 0.7*\text{MGLY} + 0.3*\text{HO}_2 + 0.7*\text{RO}_2\text{R} + 0.7*\text{RO}_2$	1.7E-12
Início da química dos compostos orgânicos primários agrupados	
Química de alcanos (2 reações)	
$\text{ALK1} + \text{OH} \rightarrow 0.918*\text{RO}_2\text{R} + 0.082*\text{RO}_2\text{N} + 0.0*\text{HO}_2 + 0.576*\text{R}_2\text{O}_2 + 1.576*\text{RO}_2 + 0.069*\text{HCHO} + 0.352*\text{CCHO} + 0.199*\text{RCHO} + 0.599*\text{MEK} + 0.00*\text{CO} + 0.534*\text{XC}$	3.8996E-12
$\text{ALK2} + \text{OH} \rightarrow 0.763*\text{RO}_2\text{R} + 0.237*\text{RO}_2\text{N} + 0.0*\text{HO}_2 + 0.945*\text{R}_2\text{O}_2 + 1.945*\text{RO}_2 + 0.056*\text{HCHO} + 0.054*\text{CCHO} + 0.241*\text{RCHO} + 1.110*\text{MEK} + 0.043*\text{CO} + 1.129*\text{XC}$	8.2057E-12
Química do eteno (etileno) (4 reações)	
$\text{ETHE} + \text{OH} \rightarrow 1.56*\text{HCHO} + 0.22*\text{CCHO} + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	2.15E-12 @ -411
$\text{ETHE} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + 0.12*\text{HO}_2 + 0.44*\text{CO} + 0.56*\text{XC}$	1.2E-14 @ 2634
$\text{ETHE} + \text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{RO}_2\text{R} + \text{RO}_2$	1.04E-11 @ 792
$\text{ETHE} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + 2.0*\text{HCHO} + \text{R}_2\text{O}_2 + \text{RO}_2$	3.7E-12 @ 2925
Química dos Alcenos (12 reações)	
$\text{OLE1} + \text{OH} \rightarrow 0.914*\text{HCHO} + 0.312*\text{CCHO} + 0.601*\text{RCHO} + 0.0*\text{MEK} + 0.914*\text{RO}_2\text{R} + 0.086*\text{RO}_2\text{N} + \text{RO}_2 + 0.416*\text{XC}$	3.054E-11
$\text{OLE1} + \text{O}_3 \rightarrow 0.551*\text{HCHO} + 0.270*\text{CCHO} + 0.329*\text{RCHO} + 0.186*\text{MEK} + 0.0*\text{MGLY} + 0.295*\text{CO} + 0.000*\text{CCO}_3 + 0.000*\text{PCO}_3 +$	1.167E-17

$0.165 \cdot \text{HO}_2 + 0.060 \cdot \text{OH} + 0.135 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.0 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.135 \cdot \text{RO}_2 \text{ extra sc} + 0.896 \cdot \text{XC}$	
$\text{OLE1} + \text{O} \rightarrow 0.400 \cdot \text{HO}_2 + 0.500 \cdot \text{MEK} + 0.500 \cdot \text{RCHO} + 0.206 \cdot \text{XC}$	4.118E-12
$\text{OLE1} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + 1.000 \cdot \text{HCHO} + 0.342 \cdot \text{CCHO} + 0.658 \cdot \text{RCHO} + 0.0 \cdot \text{MEK} + \text{R}_2\text{O}_2 + \text{RO}_2 + 0.475 \cdot \text{XC}$	1.152E-14
$\text{OLE2} + \text{OH} \rightarrow 0.263 \cdot \text{HCHO} + 0.698 \cdot \text{CCHO} + 0.737 \cdot \text{RCHO} + 0.105 \cdot \text{MEK} + 0.943 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.057 \cdot \text{RO}_2\text{N} + \text{RO}_2 + 0.273 \cdot \text{XC}$	6.451E-11
$\text{OLE2} + \text{O}_3 \rightarrow 0.256 \cdot \text{HCHO} + 0.493 \cdot \text{CCHO} + 0.391 \cdot \text{RCHO} + 0.319 \cdot \text{MEK} + 0.001 \cdot \text{MGLY} + 0.176 \cdot \text{CO} + 0.005 \cdot \text{CCO}_3 + 0.005 \cdot \text{PCO}_3 + 0.177 \cdot \text{HO}_2 + 0.103 \cdot \text{OH} + 0.207 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.016 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.223 \cdot \text{RO}_2 + 0.781 \cdot \text{XC}$	1.373E-16
$\text{OLE2} + \text{O} \rightarrow 0.400 \cdot \text{HO}_2 + 0.500 \cdot \text{MEK} + 0.500 \cdot \text{RCHO} + 1.316 \cdot \text{XC}$	2.587E-11
$\text{OLE2} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + 0.279 \cdot \text{HCHO} + 0.740 \cdot \text{CCHO} + 0.782 \cdot \text{RCHO} + 0.112 \cdot \text{MEK} + \text{R}_2\text{O}_2 + \text{RO}_2 + 0.301 \cdot \text{XC}$	9.261E-13
$\text{ISOPR} + \text{OH} \rightarrow 1.000 \cdot \text{HCHO} + 0.000 \cdot \text{CCHO} + 1.000 \cdot \text{RCHO} + 0.000 \cdot \text{MEK} + 1.000 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.000 \cdot \text{RO}_2\text{N} + \text{RO}_2 + 1.000 \cdot \text{XC}$	7.716E-11
$\text{ISOPR} + \text{O}_3 \rightarrow 0.500 \cdot \text{HCHO} + 0.150 \cdot \text{CCHO} + 0.500 \cdot \text{RCHO} + 0.210 \cdot \text{MEK} + 0.000 \cdot \text{MGLY} + 0.295 \cdot \text{CO} + 0.000 \cdot \text{CCO}_3 + 0.000 \cdot \text{PCO}_3 + 0.165 \cdot \text{HO}_2 + 0.060 \cdot \text{OH} + 0.135 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.000 \cdot \text{R}_2\text{O}_2 + 0.135 \cdot \text{RO}_2 \text{ extra sc} + 1.565 \cdot \text{XC}$	4.854E-17
$\text{ISOPR} + \text{O} \rightarrow 0.400 \cdot \text{HO}_2 + 0.000 \cdot \text{HCHO} + 0.500 \cdot \text{MEK} + 0.500 \cdot \text{RCHO} + 1.500 \cdot \text{XC}$	4.693E-11
$\text{ISOPR} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + 1.000 \cdot \text{HCHO} + 0.000 \cdot \text{CCHO} + 1.000 \cdot \text{RCHO} + 0.000 \cdot \text{MEK} + \text{R}_2\text{O}_2 + \text{RO}_2 + 1.000 \cdot \text{XC}$	3.060E-12
Química dos Aromáticos (3 reações)	
$\text{ARO1} + \text{OH} \rightarrow 0.258 \cdot \text{CRES} + 0.378 \cdot \text{AFG2} + 0.121 \cdot \text{MGLY} + 0.258 \cdot \text{HO}_2 + 0.742 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.742 \cdot \text{RO}_2 + 3.752 \cdot \text{XC}$	5.869E-12
$\text{ARO2} + \text{OH} \rightarrow 0.180 \cdot \text{CRES} + 0.627 \cdot \text{AFG2} + 0.452 \cdot \text{MGLY} + 0.180 \cdot \text{HO}_2 + 0.820 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.820 \cdot \text{RO}_2 + 4.002 \cdot \text{XC} + 0.0 \cdot \text{RO}_2\text{N}$	2.767E-11
$\text{BENZ} + \text{OH} \rightarrow 0.207 \cdot \text{MGLY} + 0.236 \cdot \text{HO}_2 + 0.236 \cdot \text{PHE} + 0.761 \cdot \text{RO}_2\text{R} + 0.49 \cdot \text{AFG1} + 0.761 \cdot \text{RO}_2$	2.5E-12
Não reativos e "parede" ou "química da câmara de reação" (4 reações)	
$\text{NR} \rightarrow \text{NR}$	1.0E-16
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{P}$	1.E-07
$\text{O}_3 \rightarrow \text{P}$	1.E-07
$\text{P} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	4.E-06

ANEXO C – Escala de Reatividade Incremental Máxima (MIR) desenvolvida por Carter, 2003. (valores de reatividade em gramas de ozônio por grama de COV).

	Composto	MIR		Composto	MIR
1	2-Methyl-2-Butene	14,45	339	2-(2-Ethylhexyloxy) ethanol	1,71
2	Glyoxal	14,22	340	1-Methoxy-2-Propyl Acetate	1,70
3	Trans 3-Methyl-2-Hexene	14,17	341	Ethanol	1,69
4	1-Methyl cyclopentene	13,95	342	2,5-Dimethyl Hexane	1,68
5	trans-2-Butene	13,91	343	Iso-Pentane	1,67
6	1,3-Butadiene	13,58	344	Branched C5 Alkanes	1,67
7	C4 Internal Alkenes	13,57	345	2-Butoxyethyl Acetate	1,67
8	Cis-3-Methyl-2-Hexene	13,38	346	2-Octanone	1,66
9	2,3-Dimethyl-2-Butene	13,32	347	C8 Ketones	1,66
10	cis-2-Butene	13,23	348	2,4-Dimethyl Pentane	1,65
11	2-Methyl-2-Pentene	12,29	349	3,5-Dimethyl Heptane	1,63
12	Methyl Acrylate	12,23	350	Branched C7 Alkanes	1,63
13	C4 Alkenes	11,93	351	Di-Isopropyl Ketone	1,63
14	Acrylic Acid	11,66	352	C12 Monosubstituted Benzenes	1,63
15	Propene	11,58	353	1-Ethyl-4-Methyl Cyclohexane	1,62
16	1,2,3-Trimethyl Benzene	11,26	354	Cyclohexanone	1,61
17	1,3,5-Trimethyl Benzene	11,22	355	C6 Cyclic Ketones	1,61
18	Isoprene	10,69	356	s-Butyl Alcohol	1,59
19	m-Xylene	10,61	357	C9 Bicycloalkanes	1,57
20	2,3-Dimethyl-2-Hexene	10,41	358	Branched C8 Alkanes	1,57
21	1-Butene	10,29	359	TLEV Exhaust -- M-85	1,57
22	C4 Terminal Alkenes	10,29	360	C9 Cycloalkanes	1,55
23	cis-2-Pentene	10,24	361	1-Tridecene	1,55
24	2-Pentenenes	10,23	362	C13 Terminal Alkenes	1,55
25	C5 Internal Alkenes	10,23	363	2,3-Dimethyl Pentane	1,54
26	trans-2-Pentene	10,23	364	n-Pentane	1,54
27	Crotonaldehyde	10,06	365	Branched C6 Alkanes	1,53
28	C9 Trisubstituted Benzenes	9,90	366	C10 Styrenes	1,53
29	Dimethyl Amine	9,38	367	Isopropyl Cyclopropane	1,52
30	Butyl Methacrylate	9,08	368	2-(2-Ethoxyethoxy) ethyl acetate	1,51
31	Ethene	9,08	369	C13 Monosubstituted Benzenes	1,50
32	C5 Alkenes	9,01	370	1,4-Diethyl-Cyclohexane	1,49
33	Isobutyl Methacrylate	8,99	371	2,4-Dimethyl Heptane	1,49
34	Formaldehyde	8,97	372	4-Methyl Heptane	1,48
35	C10 Tetrasubstituted Benzenes	8,86	373	Methyl Ethyl Ketone	1,48
36	C10 Trisubstituted Benzenes	8,86	374	Propyl Cyclohexane	1,48
37	Ethyl Acrylate	8,82	375	Cyclohexane	1,46
38	Methylvinyl ketone	8,73	376	C6 Cycloalkanes	1,46
39	C6 Cyclic or di-olefins	8,64	377	n-Hexane	1,45
40	Cis-2-Hexene	8,44	378	3-Pentanone	1,44
41	Trans-2-Hexene	8,44	379	4-Ethyl Heptane	1,44
42	2-Hexenes	8,44	380	2,2,4-Trimethyl Pentane	1,44
43	C6 Internal Alkenes	8,44	381	s-Butyl Acetate	1,43
44	Cis-3-Hexene	8,22	382	Cyclopentanone	1,43
45	Trans-3-Hexene	8,16	383	C5 Cyclic Ketones	1,43
46	C11 Pentasubstituted Benzenes	8,03	384	1-Tetradecene	1,41
47	C11 Tetrasubstituted Benzenes	8,03	385	C14 Terminal Alkenes	1,41
48	C11 Trisubstituted Benzenes	8,03	386	C7 Cyclic Ketones	1,41
49	Trans 4-Methyl-2-Hexene	7,88	387	2-(2-Butoxyethoxy) ethyl acetate	1,38
50	Propionaldehyde	7,88	388	2-Methyl Hexane	1,37
51	1-Methyl Cyclohexene	7,81	389	1-Pentadecene	1,37
52	Ethyl Amine	7,80	390	C15 Terminal Alkenes	1,37
53	1-Pentene	7,79	391	1,1,3-Trimethyl Cyclohexane	1,36

	Composto	MIR		Composto	MIR
54	C5 Terminal Alkenes	7,79	392	3,3-Diethyl Pentane	1,35
55	Cyclopentadiene	7,61	393	Isobutane	1,35
56	Acrolein	7,61	394	3-Methyl Heptane	1,34
57	o-Xylene	7,49	395	1,3-Diethyl-Cyclohexane	1,34
58	C7 Cyclic or di-olefins	7,49	396	2,3-Dimethyl Hexane	1,34
59	C8 Disubstituted Benzenes	7,48	397	2,2-Dimethyl Butane	1,33
60	Cyclopentene	7,39	398	n-Butane	1,33
61	C11 Pentasubstituted Benzenes	7,33	399	2,3,5-Trimethyl Hexane	1,33
62	C12 Hexaasubstituted Benzenes	7,33	400	2,2,5-Trimethyl Hexane	1,33
63	C12 Tetrasubstituted Benzenes	7,33	401	2,2,3-Trimethyl Butane	1,32
64	C12 Trisubstituted Benzenes	7,33	402	3,3-Dimethyl Pentane	1,32
65	Trans-2-Heptene	7,33	403	3-Methylpentyl Acetate	1,31
66	1,2,4-Trimethyl Benzene	7,18	404	2-Nonanone	1,30
67	Trimethyl Amine	7,07	405	C9 Ketones	1,30
68	Trans 4,4-dimethyl-2-Pentene	7,00	406	Di-Isobutyl Ether	1,30
69	3-Methyl-1-Butene	6,99	407	C10 Bicycloalkanes	1,29
70	Cis-3-Heptene	6,96	408	n-Heptane	1,28
71	Trans-3-Heptene	6,96	409	Mineral Spirits "A" (Type I-B, 91% Alkanes)	1,27
72	2-Heptenes	6,96	410	C10 Cycloalkanes	1,27
73	C7 Internal Alkenes	6,96	411	2,6-Dimethyl Octane	1,27
74	Dimethyl Sulfoxide	6,89	412	2,3,4,6-Tetramethyl Heptane	1,26
75	C6 Alkenes	6,87	413	1-Methyl-3-Isopropyl Cyclohexane	1,25
76	Acetaldehyde	6,84	414	Branched C9 Alkanes	1,25
77	1,2-Dimethyl Cyclohexene	6,77	415	Ethyl Butyrate	1,25
78	C13 Trisubstituted Benzenes	6,75	416	C8 Cyclic Ketones	1,25
79	Butanal	6,73	417	Acetylene	1,25
80	C4 aldehydes	6,73	418	4-Propyl Heptane	1,24
81	Hydroxy Methacrolein	6,61	419	2,3,6-Trimethyl 4-Isopropyl Heptane	1,24
82	C9 Disubstituted Benzenes	6,61	420	3-Ethylpentyl Acetate	1,24
83	2-Methyl-1-Butene	6,51	421	8-Methyl-1-Nonanol (Isodecyl Alcohol)	1,23
84	Methyl Acetylene	6,45	422	2,3,4-Trimethyl Pentane	1,23
85	Isobutene	6,35	423	2,2-Dimethyl Pentane	1,22
86	4-Methyl-1-Pentene	6,26	424	3,5-Diethyl Heptane	1,21
87	Methacrolein	6,23	425	2-Methyl Heptane	1,20
88	3-Methyl-1-Pentene	6,22	426	3,4-Diethyl Hexane	1,19
89	Ethyl Acetylene	6,20	427	2-Methoxyethyl Acetate	1,19
90	1-Hexene	6,17	428	n-Propyl Butyrate	1,16
91	C6 Terminal Alkenes	6,17	429	Methyl Butyrate	1,16
92	Trans-3-Octene	6,13	430	3,4-Dimethylhexyl Acetate	1,16
93	3-Octenes	6,13	431	Propionic Acid	1,16
94	Isomers of Propylbenzene	6,12	432	2,3-Dimethyl Butane	1,14
95	3,3-Dimethyl-1-Butene	6,06	433	2,2-Dimethyl Hexane	1,13
96	C8 Cyclic or di-olefins	6,02	434	2-(Cl-methyl)-3-Cl-Propene	1,13
97	Trans 2,2-Dimethyl 3-Hexene	5,98	435	C9 Cyclic Ketones	1,13
98	Ethanolamine	5,97	436	2-Methoxy-1-propyl Acetate	1,13
99	Cis-4-Octene	5,94	437	Isopropyl Acetate	1,12
100	C10 Disubstituted Benzenes	5,92	438	n-Butyl Butyrate	1,12
101	Trans-4-Octene	5,91	439	1,3-Diethyl-5-Methyl Cyclohexane	1,11
102	C8 Internal Alkenes	5,91	440	2,4,5,6,8-Pentamethyl Nonane	1,11
103	2-Methylpropanal	5,87	441	2-Methylpentyl Acetate	1,11
104	2,4,4-trimethyl-2-Pentene	5,84	442	n-Octane	1,11

	Composto	MIR		Composto	MIR
105	Pentanal (Valeraldehyde)	5,76	443	2,6-Diethyl Octane	1,10
106	C5 Aldehydes	5,76	444	2,4-Dimethyl Octane	1,10
107	C7 Alkenes	5,76	445	Branched C10 Alkanes	1,09
108	2,3-Dimethyl Naphthalene	5,54	446	3,5-Dimethylhexyl Acetate	1,09
109	C12 Disubstituted Naphthalenes	5,54	447	4-Methyl Octane	1,08
110	Dimethyl Naphthalenes	5,54	448	Butyl Cyclohexane	1,08
111	3-Methylbutanal (Isovaleraldehyde)	5,52	449	3,7-Diethyl Nonane	1,07
112	Isomers of Butylbenzene	5,48	450	2,3,5,7-Tetramethyl Octane	1,06
113	Cyclohexene	5,45	451	1,3,5-Triethyl Cyclohexane	1,06
114	Trans 2,5-Dimethyl 3-Hexene	5,44	452	2-Decanone	1,06
115	2,2-Dimethylpropanal (pivaldehyde)	5,40	453	C10 Ketones	1,06
116	C9 Cyclic or di-olefins	5,39	454	Cyclobutane	1,05
117	C11 Disubstituted Benzenes	5,35	455	Diisopropyl Carbonate	1,04
118	3-Nonenes	5,30	456	2-Methyl-2,4-Pentanediol	1,04
119	C9 Internal Alkenes	5,30	457	Dimethoxy methane	1,04
120	Trimethylene Oxide	5,22	458	3-Ethylhexyl Acetate	1,03
121	Trans-4-Nonene	5,22	459	Oxo-Hexyl Acetate	1,02
122	2-Methyl-1-Pentene	5,18	460	C10 Cyclic Ketones	1,02
123	Isomers of Ethylbenzene	5,16	461	3,5-Dimethylheptyl Acetate	1,01
124	2-Methyl-2-Butene-3-ol	5,12	462	1,2-Epoxybutane	1,01
125	C13 Disubstituted Naphthalenes	5,08	463	3-Methylhexyl Acetate	1,01
126	C13 Trisubstituted Naphthalenes	5,08	464	C11 Bicycloalkanes	1,01
127	2-Ethyl-1-Butene	5,05	465	C11 Cycloalkanes	0,99
128	Hexanal	4,98	466	C11 Cycloalkanes	0,99
129	C6 Aldehydes	4,98	467	1,3-Diethyl-5-Pentyl Cyclohexane	0,99
130	Isomers of Pentylbenzene	4,96	468	4-Methyl Nonane	0,99
131	Tetrahydrofuran	4,95	469	2,4-Dimethylpentyl Acetate	0,98
132	C12 Disubstituted Benzenes	4,90	470	Oxo-Heptyl Acetate	0,97
133	Cis-5-Decene	4,89	471	3-Methoxy-1-Butanol	0,97
134	Glutaraldehyde	4,79	472	n-Nonane	0,96
135	2,3-Dimethyl-1-Butene	4,77	473	4,5-Dimethylheptyl Acetate	0,96
136	Dimethylaminoethanol	4,76	474	Oxo-Octyl Acetate	0,96
137	C8 Alkenes	4,68	475	2-Methyl Octane	0,96
138	Alpha-Methyltetrahydrofuran	4,62	476	1-Ethyl-2-Propyl Cyclohexane	0,95
139	2,3,3-trimethyl-1-Butene	4,61	477	n-Butyl Formate	0,95
140	Methyl Naphthalenes	4,61	478	Amyl Acetate	0,95
141	1-Methyl Naphthalene	4,61	479	2,6-Dimethyl Nonane	0,95
142	2-Methyl Naphthalene	4,61	480	1,3-Dipropyl-5- EthylCyclohexane	0,94
143	C10 Cyclic or di-olefins	4,56	481	2,4,6,8-Tetramethyl Nonane	0,94
144	1-Heptene	4,55	482	Para Toluene Isocyanate	0,93
145	C7 Terminal Alkenes	4,55	483	Dimethyl Ether	0,93
146	Isomers of Hexylbenzene	4,53	484	2,4-Dimethylhexyl Acetate	0,93
147	C13 Disubstituted Benzenes	4,50	485	n-Propyl Propionate	0,92
148	Trans-4-Decene	4,49	486	n-Propyl Formate	0,92
149	C10 3-Alkenes	4,49	487	1-Hydroxy-2,2,4- Trimethylpentyl-3-Isobutyrate	0,92
150	C10 Internal Alkenes	4,49	488	Substituted C7 ester (C12)	0,92
151	4-Methyl Cyclohexene	4,48	489	Pentyl Cyclohexane	0,92
152	2-Ethyl Hexanoic Acid	4,41	490	4-Methylpentyl Acetate	0,91
153	4-Methyl-2-Pentanone	4,31	491	4-Methylhexyl Acetate	0,91
154	a-Pinene	4,29	492	1,3,5-Tripropyl Cyclohexane	0,90
155	C11 Cyclic or di-olefins	4,29	493	Texanol isomers	0,89

	Composto	MIR		Composto	MIR
156	p-Xylene	4,25	494	2-Methylhexyl Acetate	0,89
157	3-Ethoxy-1-Propanol	4,24	495	n-Butyl Acetate	0,89
158	Trans-5-Undecene	4,23	496	3-Methyl Nonane	0,89
159	C11 3-Alkenes	4,23	497	Isoamyl Isobutyrate	0,89
160	C11 Internal Alkenes	4,23	498	Substituted C9 Ester (C12)	0,89
161	Heptanal	4,23	499	3,6-Dimethyl Decane	0,88
162	C7 Aldehydes	4,23	500	Butyl Propionate	0,88
163	C12 Monosubstituted Naphthalene	4,20	501	3-Hydroxy-2,2,4-Trimethylpentyl-1-Isobutyrate	0,88
164	TLEV Exhaust -- RFA	4,09	502	C12 Bicycloalkanes	0,88
165	Diethanol Amine	4,05	503	3,6-Dimethyloctyl Acetate	0,88
166	TLEV Exhaust -- Phase 2	4,05	504	2,4-Dimethylheptyl Acetate	0,88
167	C9 Alkenes	4,03	505	3,6-Dimethylheptyl Acetate	0,87
168	Diethyl Ether	4,02	506	n-Hexyl Acetate	0,87
169	d-Limonene	3,99	507	C12 Cycloalkanes	0,87
170	Toluene	3,97	508	Propyl Acetate	0,87
171	3,4-Diethyl-2-Hexene	3,95	509	Branched C11 alkanes	0,87
172	Ethyl n-Butyl Ether	3,86	510	2,3,5-Teimethylhexyl Acetate	0,86
173	Ethyl Isopropyl Ether	3,86	511	2,5-Dimethylheptyl Acetate	0,86
174	C13 Monosubstituted Naphthalene	3,86	512	4,5-Dimethylhexyl Acetate	0,86
175	Tetrahydropyran	3,81	513	2-Methyl Nonane	0,85
176	C12 Cyclic or di-olefins	3,80	514	Oxo-Nonyl Acetate	0,85
177	Terpene	3,79	515	4,6-Dimethyloctyl Acetate	0,85
178	2-Ethoxyethanol	3,78	516	2,3-Dimethylheptyl Acetate	0,85
179	C12 2-Alkenes	3,75	517	2,3-Dimethylbutyl Acetate	0,84
180	C12 3-Alkenes	3,75	518	n-Decane	0,83
181	C12 Internal Alkenes	3,75	519	4,6-Dimethylheptyl Acetate	0,83
182	Trans-5-Dodecene	3,75	520	Oxo-Decyl Acetate	0,83
183	Base ROG Mixture	3,71	521	3,5,7-Trimethyloctyl Acetate	0,83
184	Sabinene	3,67	522	3,6-Dimethyl Undecane	0,82
185	Methyl n-Butyl Ether	3,65	523	Benzene	0,82
186	Octanal	3,65	524	Trans-1,2-Dichloroethene	0,81
187	C8 Aldehydes	3,65	525	4-Methyl Decane	0,81
188	Final LEV -- RFA	3,64	526	1-Methyl-4-Pentyl Cyclohexane	0,81
189	Ethyl 3-Ethoxy Propionate	3,61	527	3-Ethyl-6-Methyloctyl Acetate	0,80
190	Final LEV -- Phase 2	3,55	528	Branched C12 Alkanes	0,80
191	Methyl n-Butyl Ketone	3,55	529	5-Methylhexyl Acetate	0,79
192	C6 Ketones	3,55	530	Methylene Diphenylene Diisocyanate	0,79
193	Diethylene Glycol	3,55	531	Ethyl Propionate	0,79
194	2-Propoxyethanol	3,51	532	C13 Bicycloalkanes	0,79
195	1-Octene	3,45	533	Mineral Spirits "D" (Type II-C)	0,79
196	C8 Terminal Alkenes	3,45	534	Methyl t-Butyl Ketone	0,78
197	C13 Cyclic or di-olefins	3,42	535	2-Ethyl-Hexyl Acetate	0,78
198	C10 Alkenes	3,39	536	C13 Cycloalkanes	0,78
199	Trans-5-Tridecene	3,38	537	Mineral Spirits "C" (Type II-C)	0,78
200	C13 3-Alkenes	3,38	538	2-Methyl 3,5-Diisopropyl Heptane	0,78
201	C13 Internal Alkenes	3,38	539	Mineral Spirits "B" (Type II-C)	0,78
202	Ethylene Glycol	3,36	540	Methyl t-Butyl Ether	0,78
203	Pentyl Alcohol	3,35	541	1,3-Propyl-5-Butyl Cyclohexane	0,77
204	n-Butyl Alcohol	3,34	542	5-Ethyl-3,6,8-Trimethylnonyl Acetate	0,77
205	3-Methyl-2-Isopropyl-1-Butene	3,28	543	3-Ethyl-6,7-Dimethylnonyl Acetate	0,77
206	b-Pinene	3,28	544	3-Methyl Decane	0,76

	Composto	MIR		Composto	MIR
207	Vinyl Acetate	3,28	545	2,6,8-Trimet 4-Isopropyl Nonane	0,76
208	Glycerol	3,27	546	3,5,7-Trimethylnonyl Acetate	0,76
209	Naphthalene	3,26	547	3-Methylheptyl Aceate	0,76
210	1-Ethoxy-2-Propanol	3,25	548	TLEV Exhaust -- CNG	0,75
211	Di n-Propyl Ether	3,24	549	3,7-Dimethyl Dodecane	0,74
212	3-Carene	3,21	550	Hexyl Cyclohexane	0,74
213	2-(2-Ethoxyethoxy) EtOH	3,19	551	2,3,5,6,8-Pentaamethylnonyl Acetate	0,74
214	Di-n-butyl Ether	3,17	552	n-Undecane	0,74
215	Indan	3,17	553	2,3,5,7-Tetramethyloctyl Acetate	0,74
216	C14 Cyclic or di-olefins	3,11	554	5-Methylheptyl Aceate	0,73
217	C11 Alkenes	3,09	555	Ethylene Glycol Diacetate	0,73
218	Hydroxy Acetone	3,08	556	Branched C13 Alkanes	0,73
219	Trans-5-Tetradecene	3,08	557	n-Heptyl Acetate	0,73
220	C14 3-Alkenes	3,08	558	4-Methylheptyl Acetate	0,73
221	C14 Internal Alkenes	3,08	559	Oxo-Dodecyl Acetate	0,72
222	4-Octanol	3,07	560	3,6,8-Trimethylnonyl Acetate	0,72
223	2-Pentanone	3,07	561	5-Methyl Undecane	0,72
224	C5 Ketones	3,07	562	3-Isopropylheptyl Acetate	0,72
225	Dipropylene Glycol Methyl Ether [(2-methoxymethylethoxy) propanol]	3,02	563	Isopropyl Alcohol	0,71
226	2-Methoxy-1-Propanol	3,01	564	C14 Bicycloalkanes	0,71
227	2-(2-Propoxyethoxy) ethanol	3,00	565	Methanol	0,71
228	2-Methoxyethanol	2,98	566	Acetic Acid	0,71
229	Di-isobutyl ketone (2,6-dimethyl-4-heptanone)	2,94	567	Methyl Propionate	0,71
230	Vinyl Chloride	2,92	568	C14 Cycloalkanes	0,71
231	2-Butoxyethanol	2,90	569	3-Ethylheptyl Acetate	0,70
232	2-(2-Methoxyethoxy) Ethanol	2,90	570	1-Methyl-2-Hexyl-Cyclohexane	0,70
233	1-Propoxy-2-Propanol	2,86	571	3-Methyl Undecane	0,70
234	C15 Cyclic or di-olefins	2,85	572	Neopentane	0,70
235	Tetralin	2,83	573	Methyl Isobutyrate	0,69
236	Trans-5-Pentadecene	2,82	574	2,7-Dimethyl 3,5-Diisopropyl Heptane	0,69
237	C15 3-Alkenes	2,82	575	Methyl Isopropyl Carbonate	0,69
238	C15 Internal Alkenes	2,82	576	C15 Bicycloalkanes	0,69
239	3-Methyl-2-Hexanone	2,81	577	Cyclobutanone	0,68
240	2-Heptanone	2,80	578	Diacetone Alcohol	0,68
241	C7 Ketones	2,80	579	4-Methyloctyl Acetate	0,68
242	Ethyl Benzene	2,79	580	C15 Cycloalkanes	0,68
243	1-Nonene	2,77	581	3,8-Diethyl Decane	0,68
244	C9 Terminal Alkenes	2,77	582	Oxo-Tridecyl Acetate	0,67
245	Triethanolamine	2,76	583	5-Methyloctyl Acetate	0,67
246	Propylene Glycol	2,75	584	Isobutyl Acetate	0,67
247	1,2-Dihydroxy Hexane	2,75	585	Branched C14 Alkanes	0,67
248	Methyl Lactate	2,75	586	Exxon Exxol(r) D95 Fluid	0,67
249	1-Hexanol	2,74	587	n-Dodecane	0,66
250	n-Propyl Alcohol	2,74	588	Heptyl Cyclohexane	0,66
251	C12 Alkenes	2,74	589	Exxon Isopar(r) M Fluid	0,65
252	Ethyl Lactate	2,72	590	3,7-Dimethyl Tridecane	0,65
253	TLEV Exhaust -- E-85	2,70	591	5-Methyl Dodecane	0,64
254	2-(2-Butoxyethoxy)-EtOH	2,70	592	n-Octyl Acetate	0,64
255	n-Butoxy-2-Propanol	2,70	593	3-Methyl Dodecane	0,64
256	Cyclopentane	2,69	594	Ethyl Acetate	0,64
257	Glycolic Acid	2,67	595	4,7-Dimethylnonyl Acetate	0,64

	Composto	MIR		Composto	MIR
258	2-[2-(2-Ethoxyethoxy) ethoxy] ethanol	2,66	596	2,4,6,8-Tetramethylnonyl Acetate	0,63
259	Di-n-Pentyl Ether	2,64	597	2-Methyloctyl Acetate	0,63
260	1-Methoxy-2-Propanol	2,61	598	3,9-Diethyl Undecane	0,62
261	2-[2-(2-Methoxyethoxy) ethoxy] ethanol	2,61	599	n-Tridecane	0,62
262	3-Octanol	2,56	600	6-Methyl Tridecane	0,62
263	C11 Tetralin or Indane	2,56	601	Isobutyl Isobutyrate	0,61
264	N-Methyl-2-Pyrrolidone	2,56	602	C16 Cycloalkanes	0,61
265	2-Butyl Tetrahydrofuran	2,53	603	n-Butyl Bromide	0,60
266	Dipropylene Glycol	2,48	604	Branched C15 Alkanes	0,60
267	2-Hexanol	2,47	605	Trichloroethylene	0,60
268	C13 Alkenes	2,47	606	Octyl Cyclohexane	0,60
269	2-[2-(2-Propoxyethoxy) ethoxy] ethanol	2,46	607	1-Methyl-2-Octyl Cyclohexane	0,60
270	2-Hexyloxyethanol	2,45	608	n-Tetradecane	0,59
271	Methylcyclopentane	2,42	609	3,5,7,9-Tetramethyldecyl Acetate	0,58
272	2-Ethyl-Hexyl Acrylate	2,42	610	n-Nonyl Acetate	0,58
273	Alkyl Phenols	2,34	611	1-Methyl-4-Heptyl Cyclohexane	0,58
274	m-Cresol	2,34	612	4,8-Dimethyl Tetradecane	0,58
275	p-Cresol	2,34	613	6-Methyl Tetradecane	0,57
276	o-Cresol	2,34	614	3-Methyl Tridecane	0,57
277	Isopropyl Benzene (cumene)	2,32	615	Propane	0,56
278	1-Decene	2,29	616	n-Pentadecane	0,56
279	C10 Terminal Alkenes	2,29	617	1-Methyl-4-Nonyl Cyclohexane	0,55
280	Ethyl Cyclopentane	2,27	618	4,7,9-Trimethyldecyl Acetate	0,55
281	Cycloheptane	2,26	619	Nonyl Cyclohexane	0,54
282	Cyclohexanol	2,25	620	Branched C16 Alkanes	0,54
283	C14 Alkenes	2,24	621	3-Methyl Tetradecane	0,54
284	Isobutyl Alcohol	2,24	622	n-C16	0,53
285	2-[2-(2-Butoxyethoxy) ethoxy] ethanol	2,24	623	Ethyl Formate	0,52
286	1,2-Butandiol	2,21	624	2,2-Dimethoxy Propane	0,52
287	1-Heptanol	2,21	625	7-Methyl Pentadecane	0,52
288	Dipropylene Glycol Methyl Ether (structure inferred)	2,20	626	Branched C17 Alkanes	0,51
289	2-Ethyl-1-Hexanol	2,20	627	Dimethyl Glutarate	0,51
290	n-Propyl Benzene	2,20	628	3-Methyl Pentadecane	0,50
291	C9 Monosubstituted Benzenes	2,20	629	Decyl Cyclohexane	0,50
292	2-Octanol	2,16	630	n-C17	0,50
293	1,3-Dimethyl Cyclopentane	2,15	631	Branched C18 Alkanes	0,48
294	2,5,8,11-Tetraoxatridecan-13-ol	2,15	632	Dimethyl Sebacate	0,48
295	Methyl t-Amyl Ether	2,14	633	n-C18	0,47
296	Methoxy Acetone	2,14	634	t-Butyl Alcohol	0,45
297	Ethyl t-Butyl Ether	2,11	635	2,2,3,3-Tetramethyl Butane	0,44
298	TLEV Exhaust -- LPG	2,11	636	n-C19	0,44
299	5-Methyl-2-Hexanone	2,10	637	Acetone	0,43
300	C15 Alkenes	2,10	638	n-C20	0,42
301	3-Methylpentane	2,07	639	n-C21	0,40
302	2-(2-Hexyloxyethoxy) ethanol	2,03	640	Methyl Pivalate	0,39
303	1-Octanol	2,01	641	n-C22	0,38
304	Methylcyclohexane	1,99	642	Monochlorobenzene	0,36
305	C7 Cycloalkanes	1,99	643	n-Propyl Bromide	0,35
306	s-Butyl Benzene	1,97	644	Propylene Oxide	0,32
307	C10 Monosubstituted Benzenes	1,97	645	Ethane	0,31
308	n-Butyl Benzene	1,97	646	Benzotrifluoride	0,26

	Composto	MIR		Composto	MIR
309	Dimethyl Adipate	1,96	647	Propylene Carbonate	0,25
310	Cyclopentanol	1,96	648	Ethyl Chloride	0,25
311	1-Undecene	1,95	649	Dimethyl Succinate	0,23
312	C11 Terminal Alkenes	1,95	650	t-Butyl Acetate	0,20
313	Styrene	1,95	651	p-Dichlorobenzene	0,20
314	Propyl Cyclopentane	1,91	652	p-Trifluoromethyl-Cl-Benzene	0,11
315	Tripropylene Glycol Monomethyl Ether	1,90	653	Ethyl Bromide	0,11
316	2-Ethoxyethyl Acetate	1,89	654	Cyclopropane	0,10
317	3,6,9,12-Tetraoxahexadecan-1-ol	1,89	655	1,1-Dichloroethane	0,10
318	3-Methyl Hexane	1,85	656	1,2-Dichloroethane	0,10
319	Phenol	1,82	657	Formic Acid	0,08
320	2-tert-Butoxy-1-Propanol	1,81	658	Methyl Acetate	0,07
321	2,4-Dimethyl Hexane	1,81	659	Nitrobenzene	0,07
322	2-Methyl Pentane	1,80	660	Dichloromethane	0,07
323	2-Methyl-3-Hexanone	1,79	661	Methyl Formate	0,06
324	C11 Monosubstituted Benzenes	1,78	662	Dimethyl Carbonate	0,06
325	Ethylcyclohexane	1,75	663	1,1,2-Trichloroethane	0,06
326	C8 Cycloalkanes	1,75	664	Carbon Monoxide	0,06
327	3 methoxy -3 methyl-Butanol	1,74	665	1,2-Dibromoethane	0,05
328	2-Pentanol	1,74	666	Ethylene Oxide	0,04
329	2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol	1,74	667	Perchloroethylene	0,04
330	1-phenoxy-2-propanol	1,73	668	Methyl Chloride	0,03
331	3-Pentanol	1,73	669	Chloroform	0,03
332	Cyclooctane	1,73	670	Methyl Bromide	0,02
333	C12 Terminal Alkenes	1,72	671	Methane	0,01
334	1-Dodecene	1,72	672	1,1,1-Trichloroethane	0,00
335	1,3-Dimethyl Cyclohexane	1,72	673	Toluene Diisocyanate	-0,13
336	a-Methyl Styrene	1,72	674	Tolualdehyde	-0,54
337	C9 Styrenes	1,72	675	Benzaldehyde	-0,61
338	1-tert-Butoxy-2-Propanol	1,71			