Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Rafael Corrêa Gama de Oliveira

Impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: um estudo de simulação

Rio de Janeiro
2013

Rafael Corrêa Gama de Oliveira

Impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: um estudo de simulação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Prof. Dr. Alexandre Rodrigues Torres

Rio de Janeiro
2013

Rafael Corrêa Gama de Oliveira

Impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: um estudo de simulação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 16 de dezembro de 2013.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. .Eduardo Rocha de Almeida Lima (orientador)

Instituto de Química –UERJ

_____

Prof. Dr. Alexandre Rodrigues Torres (orientador)

Faculdade de Tecnologia da UERJ

_____

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa (orientador)

Faculdade de Tecnologia da UERJ

_____

Prof. Dr. Leonardo Baptista

Faculdade de Tecnologia da UERJ

_____

Prof. Dra. Fatima ZanonZotin

Instituto de Química - UERJ

_____

Prof. Dra. Simone Lorena Quitério de Souza

Instituto Federal de Educação–IFRJ

Rio de Janeiro

2013

AGRADECIMENTOS

Á Secretaria de Meio Ambiente da Cidade do Rio de Janeiro pela cessão dos dados da Estação Móvel de Monitoramento da Qualidade do Ar. A Fundação Capes pela bolsa estudantil. Ao secretário Marco Antonio da Rocha Coelho, pela amizade, conselhos e ajuda incondicional a hora em que eu precisava.

Ao professor Alexandre Rodrigues Tôrres pela ajuda no ajuste do modelo. Ao professor Eduardo Lima, pelas dicas, paciência e por ajudar no método do enxame de partículas.

Para o professor Sergio Machado Corrêa, pelas análises químicas. Dedico também a minha família por todo o apoio, em especial a meu querido avô Geraldo José Corrêa que desde que entrei na faculdade esteve sempre presente. E neste momento de orgulho queria compartilhar esta felicidade com ele, mesmo sabendo que não está presente fisicamente. Mas um dia nos reencontraremos.

A minha tia Maria do Carmo (a tia Carmita), que sempre me acolheu da melhor forma possível, como se fosse um filho. A tia Núbia como um espelho a seguir, como dedicação, amor e honestidade.

A Camilla Lima Cunha, uma pessoa muito especial que sempre esteve presente e sempre estará, me ajudou muito, nos momentos em que eu mais precisei e que se não fosse por ela, também não teria chegado onde estou no momento, obrigado.

Aos meus pais Selma e Romualdo, exemplo de pais dedicados a que todos deveriam ter na vida. A Gabriela minha irmã, pelos conselhos e apoio, desde o início desta empreitada.

A meu primo Rayme, que sempre me orgulho bastante, e que me faz pensar no sentido da vida a cada instante que vejo seu sorriso, aliás, ele só sorri.

RESUMO

OLIVEIRA, Rafael Corrêa Gama de. *Impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro*: um estudo de simulação. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química -Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A frota de veículos movidos por biocombustíveis tem aumentado nos últimos dez anos e com isso as emissões para a atmosfera nas cidades têm sofrido alterações. Devido a esta problemática, estudos com modelos de previsão de emissões são o foco deste trabalho. Alguns modelos, homologados por agências de regulamentação de alguns países ou comunidades, servem de base para as análises de risco com auxílio de simulação.O objetivo geral deste trabalho é avaliar o impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro e estudar cenários de qualidade do ar, em função do aumento da quantidade de biodiesel e álcool adicionada ao diesel e gasolina. Nesta dissertação, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis e ozônio são os principais poluentes estudados para a cidade do Rio de Janeiro. A avaliação de cenários foi realizada empregando um modelo de qualidade do ar com base no modelo de trajetórias *OZIPR* e no modelo químico *SAPRC*. Os resultados demonstram que o aumento do uso de biodiesel diminui a concentração de ozônio na atmosfera em relação ao caso base estudado, em 10,23% utilizando a mistura BE – Diesel, em 5,28% utilizando a mistura B20 e apenas 0,33% utilizando a mistura B10. Isso de fato acontece pois o biodiesel possuiu mais oxigenados na sua estrutura. O estudo revelou o aumento nas emissões e concentrações de NO_x na troposfera da cidade do Rio de Janeiro, para as mistura de BE- Diesel, B20 e o B10 em relação ao caso base, foram de 5,66%, 2,83% e 0% respectivamente. Em especial na cidade do Rio de janeiro existe um consumodo O_3 pelo NO presente na atmosfera urbana. A redução na concentração de CO para as misturas de BE-Diesel, B20 e o B10 em relação ao caso base, foram de 13,11%, 6,56% e 4,12% respectivamente. O aumento da disponibilidade de oxigênio presente no biodiesel produz uma melhor queima do combustível, contribuindo para uma menor concentração de CO na troposfera.

Palavras-chave: Modelagem. Simulação. Biocombustíveis. Qualidade do ar. OZIPR.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Rafael Corrêa Gama de. *Biofuels use impact on the atmosphere of the city of Rio de Janeiro*: a simulation study. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The fleet of vehicles powered by biofuels has increased in the last ten years. The increased use of ethanol in gasoline or biodiesel in diesel impact emissions on the atmosphere of cities. Due to this problem modeling studies to predict emissions is the issue of this work. Some models, approved by regulatory agencies in some countries or communities, are the basis for risk analysis with the aid of simulation. The goal of this study is to evaluate the impact of biofuels on the air quality of the city of Rio de Janeiro and to study scenarios for air quality, due to the increase of the amount of biodiesel added to diesel and alcohol added to gasoline. In this dissertation, the main pollutants in the city of Rio de Janeiro –CO, NO_x and O_3 – are taken into account. A review of the main types of mathematical models assists as the basis of study, and an evaluation of the scenarios was performed using a model of air quality based on the trajectory model *OZIPR* associated with *SAPRC* chemical model. The results show that the increase in biodiesel use reduces ozone levels in the atmosphere, regarding the base case studied, in 10.23% using BE-Diesel mixture, in 5.28 % using B20 mixture and only 0.33 % using B10. One of the reasons is the fact that biodiesel has a more oxygenated chain within its structure. This study presented an increase on NOx emissions and concentrations on the troposphere of the city of Rio de Janeiro, by 5.66 %, 2.83 % and 0 % for BE-Diesel mixture, B20 and B10, respectively, when compare with the base case. At the city of Rio de Janeiro troposphere ozone low levels is attributed to the ozone consumption by NO. The CO concentration reduction for the BE-Diesel, B20 and B10, when compared with the base case, were 13.11 %, 6.56 % and 4.12 %, respectively. The presence of oxygen atoms within the biodiesel chain leads to a better combustion process, reducing CO emissions and consequently CO concentrations on the atmosphere.

Keywords: Modeling. Simulation. Biofuels. Air quality. OZIPR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Perfil vertical da atmosfera.....	22
Figura 2-	Química do radical OH na Troposfera.....	23
Figura 3-	Ilustração da camada limite planetária.....	25
Figura 4-	Classes de estabilidade de Pasquill.....	28
Figura 5-	Emissões totais relativas por tipo de fonte na cidade de São Paulo.....	34
Figura 6-	Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por ano de fabricação.....	36
Figura 7-	Frota dos veículosna cidade do Rio de Janeiro por categoria.....	37
Figura 8-	Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por tipo de combustível.....	37
Figura 9-	Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por espécie.....	38
Figura 10-	Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por tipo de veículo.....	38
Figura 11-	Representação esquemática de um modelo de trajetórias.....	53
Figura 12-	Distribuição Normal de Gauss.....	62
Figura 13-	Localização da Estação Móvel – Estacionamento UERJ.....	65
Figura 14-	Esquema da Estação Móvel da Thermo Environmental Instruments.....	68
Figura 15-	Esquema Box Plot.....	70
Figura 16-	Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho com 4 canisters, Entech modelo 3100.....	72
Figura 17-	Sistema de cromatografia gasosa para análise de COV contidos em canisters.....	73
Figura 18-	Esquema do concentrador criogênico dos COV por cromatografia de fase gasosa.....	74
Figura 19-	Cromatograma da mistura padrão Supelco, fornecida pelo fabricante.....	75
Figura 20-	Cromatógrafo de de fase líquida. CromatógrafoPerkin Elmer Série 200.....	76
Figura 21-	Radiosondagem realizada no Aeroporto do Galeão à 10:00h.Representação da temperatura (ºC) em função da pressão (mbar).....	78
Figura 22-	Parametrização do perfil da camada de mistura para o RJ, em16/01/2012.....	80
Figura 23-	Fluxograma simplificado da estratégia da construção do simulador.....	82
Figura 24-	Fluxograma do enxame de partículas.....	83
Figura 25-	Box plot CO com outlier extremo (*) antes do tratamento dos dados da estação meteorológica SMAC na UERJ campus Maracanã.....	88
Figura 26-	Box plotCO sem outlier extremo (*), após tratamentodos dados da estação meteorológica SMACna UERJ campus Maracanã.....	89
Figura 27-	Box plot NOx sem outlier extremo (*).....	89
Figura 28-	Box plot O3 com outlier extremo (*).....	90
Figura 29-	Concentrações horárias de CO (ppb) simuladas e experimentais	

para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012 e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste manual..... 92
Figura 30- Concentrações horárias de NOx (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste manual..... 93
Figura 31- Concentrações horárias de Ozônio (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste manual..... 94
Figura 32- Perfil de emissão de CO ao longo do dia..... 95
Figura 33- Perfil de emissão de NOx ao longo do dia..... 96
Figura 34- Perfil de emissão de COV ao longo do dia..... 96
Figura 35- Altura da cama de mistura (m) simuladas e experimentais para o dia, 16/01/2012 para o ajuste manual..... 97
Figura 36- Evolução da função objetivo com as iterações..... 98
Figura 37- Concentrações horárias de CO (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012 e asrespectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático..... 99
Figura 38- Concentrações horárias de NO (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático..... 100
Figura 39- Concentrações horárias de NO2 (ppb) simuladas e experimentaispara os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático..... 100
Figura 40- Concentrações horárias de NOx (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático..... 101
Figura 41- Concentrações horárias de O3 (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático..... 102
Figura 42- Altura da cama de mistura (m) simuladas e experimentais para o dia, 16/01/2012 para o ajuste automático..... 102
Figura 43- Reatividade Incremental dos 20 principais COV na RMRJ..... 104
Figura 44- Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COV e NOx, para o caso base UERJ..... 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Comparação dos padrões de qualidade do ar de alguns orgãos regulamentadores, tais como o CONAMA, U.S. EPA e OMS.....	31
Tabela 2-	Critérios para caracterização de episódios agudos de poluição do ar segundo o CONAMA (1990).....	33
Tabela 3-	Contribuição relativa das fontes de poluição do ar.....	34
Tabela 4-	Índice da qualidade do ar.....	35
Tabela 5-	Principais substâncias consideradas como poluentes do ar e, as respectivas fontes de emissão.....	42
Tabela 6-	Taxas de emissão por tipo de fonte na RMRJ, (x1000t·ano-1).....	43
Tabela 7-	Resumo dos trabalhos anteriores de alguns autores.....	45
Tabela 8-	Concentrações iniciais de CO, NOx, COV, para a cidade do Rio de janeiro nos meses de janeiro a fevereiro de 2012.....	77
Tabela 9-	Valores de temperatura, umidade relativa e altura da camada de mistura. Para o caso base estudado.....	77
Tabela 10-	Os principais COV presentes na atmosfera da UERJ Maracanã em 2012.....	91
Tabela 11-	Comparativo dos cenários com o modelo base (OZIPR).....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATE	Alto Teor de Enxofre
BE- Diesel	Mistura Biodiesel (20%) etanol (5%) e diesel (75%)
BTE	Baixo Teor de Enxofre
CARB	California Air Resource Board
CCR	Companhia de Concessões Rodoviárias
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFD	Computational Fluid Dynamics
CIT	California Institute of Technology
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
COVNM	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metânicos
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLN	Camada Limite Noturna
CLP	Camada Limite Planetária (camada de mistura)
CMAQ	Community Multi-Scale Air Quality
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto Orgânico Volátil
COVNM	Composto Orgânico Volátil não metânico
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CR	Camada Residual
CRE	Compostos Reduzidos de Enxofre
CSA	Companhia Siderúrgica do Atlântico
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CTDMPLUS	Complex Terrain Dispersion Model
DEA	Dietilamina
DETRAN	Departamento de Trânsito
DIC	Detector de Ionização em Chama
DNPH	Dinitrofenil Hidrazina

DSM	Detector Seletivo de Massas
EPA	Environmental Protection Agency
FCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INEA	Instituto Estadual do Meio Ambiente
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IQR	Interquartile Range
IR	Incremental Reactivity
ISC	Industrial Source Complex
ISCST	Industrial Source Complex Short Term
LQA	Laboratório de Química Atmosférica
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MP	Material Particulado
NIST	National Institute of Standard and Technology
NMHC	Non Methanic Hydrocarbons
OMS	Organização Mundial da Saúde
OZIPR	Ozone Isopleth Package for Research
PAN	Nitrato de Peróxi Acetila ($CH_3(C=O)OONO_2$)
PFPD	Pulsed Flame Photometric Detector
PI	Partículas inaláveis
PP	Precipitação Pluviométrica
ppmC	Partes por Milhão em Base de Carbono

PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PSI	Pollutant Standard Index
PTS	Partículas Totais em Suspensão
PUC	Pontifícia Universidade Católica
PQAR	Padrões de Qualidade do Ar
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RSG	Radiação Solar Global
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SAPRC	Statewide Air Pollution Research Center
SINDA	Sistema integrado de dados ambientais
SPT	Sample Pre-concentrator Trap
SMAC	Secretaria de Meio Ambiente
TEI	Thermo Environmental Instruments
TEM	Temperatura
UAM	Urban Airshed Model
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
UR	Umidade Relativa
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
VEV	Velocidade Escalar do Vento

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	20
1.1	**Poluição do ar**	20
1.2	**Composição da atmosfera**	21
1.2.1	Camadas da atmosfera	21
1.3	**Reações químicas na atmosfera**	22
1.4	**Dispersão dos poluentes por fatores meteorológicos e topográficos**	24
1.4.1	Altura da camada de mistura	25
1.4.2	Estabilidade atmosférica	27
1.4.3	Temperatura	28
1.4.4	Fluxo actínico	29
1.4.5	Umidade	29
1.4.6	Topografia	30
1.4.7	Deposição seca e úmida	30
1.5	**Padrão da qualidade do ar**	30
1.6	**Impacto dos veículos na qualidade do ar**	34
1.6.1	Composição da frota da Região Metropolitana do Rio de Janeiro	36
1.7	**Grupos de poluentes**	39
1.7.1	Enxofre	39
1.7.2	Óxidos de Nitrogênio	39
1.7.3	Material Particulado (MP)	40
1.7.4	Monóxido de Carbono	40
1.7.5	Hidrocarbonetos não metânicos	40
1.7.6	OzônioTroposférico	40
1.8	**Fontes de emissão**	41
1.9	**Inventário das emissões**	43
1.9.1	Variações das emissões veiculares com uso dos biocombustíveis	43
1.10	**Biocombustível**	46
1.10.1	Álcool	46
1.10.2	Biodiesel	47
1.11	**Escalas de reatividade para COV**	49
1.12	**Modelos de dispersão**	51
1.12.1	Modelos determinísticos	51
1.12.2	Modelos caixa	52
1.12.2.1	Modelo de caixa OZIPR	54
1.12.3	Modelos Lagrangianos	54
1.12.4	Modelos Eulerianos	54
1.12.5	Modelos Gaussianos	55
1.12.6	Modelos Fluidos Dinâmicos Computacionais (CFD)	56
1.13	**Modelos comerciais**	57
1.14	**Estimação de parâmetros**	58
1.15	**Função objetivo**	60
1.16	**Função distribuição**	61
2	**METODOLOGIA**	63

2.1	**Construção do modelo**	64
2.1.1	Localização da estação móvel	64
2.1.2	Obtenção dos dados de emissões de poluentes	65
2.1.3	Medição da concentração dos poluentes da estação meteorológica	66
2.1.4	Dados meteorológicos	67
2.1.5	Estatística descritiva – tratamento dos dados meteorológicos	68
2.1.5.1	Box – plot (box and whisker)	69
2.1.6	Especiação dos COV	70
2.1.7	Análise de COV	71
2.1.8	Concentração inicial de CO, NOx, temperatura, umidade relativa e altura da camada de mistura	76
2.1.9	Modelo químico SAPRC	80
2.2	**Simulação computacional**	81
2.2.1	Ajuste do modelo	84
2.2.2	Estudo de cenários para a cidade do Rio de Janeiro	84
2.2.2.1	Estratificação da frota da cidade do Rio de Janeiro	85
2.3	**Determinação da escala de reatividade incremental**	86
3	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	88
3.1	**Ajuste e otimização do modelo manual**	91
3.2	**Estudo das emissões**	94
3.3	**Estudo da camada de mistura**	97
3.4	**Otimização do modelo automático**	98
3.5	**Estudo da reatividade incremental**	103
	CONCLUSÕES	107
	REFERENCIAS	109
	ANEXO - Dados de entrada para o ozipr	118

INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) abrange os municípios de Belford Roxo, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Japeri, Magé, Mesquita, Nilópolis, Niterói, Nova Iguaçu, Paracambi, Queimados, Rio de Janeiro, São Gonçalo, São João de Meriti, Seropédica e Tanguá. Ocupa 11% da área total do Estado e concentra, numa superfície de pouco menos de 4.690km^2, uma população de 11 milhões de pessoas, que corresponde a cerca de 70% do Estado, dos quais 54% vivem no município do Rio de Janeiro (INEA, 2011).

Das regiões metropolitanas existentes no país, a do Rio de Janeiro é a que apresenta a maior densidade demográfica, aproximadamente 2.285 hab·km^{-2} e é a de maior grau de urbanização (96,8%), responsável pela geração de cerca de 80% da renda interna do Estado e de 13% da nacional. Também é a segunda maior concentração de população, de veículos, de indústrias e de fontes emissoras de poluentes do país, gerando sérios problemas de poluição do ar (INEA, 2011).

Entre as diversas fontes que contribuem para a degradação da qualidade do ar na RMRJ, os veículos se destacam, contribuindo com a parcela mais significativa de emissão de poluentes, ou seja, 77% dos poluentes emitidos são provenientes do tráfego veicular (INEA, 2013). Aliado a isso, a RMRJ apresenta características físicas que potencializam os problemas relacionados à qualidade do ar: topografia acidentada, influência do mar e da Baía de Guanabara na distribuição e dispersão de poluentes, altas temperaturas que favorecem a formação de processos fotoquímicos, além da intensa ocupação do solo.

Nesse sentido, a própria rede de monitoramento está voltada, na quase totalidade das suas estações de amostragem, para a medição das concentrações de poluentes provenientes do tráfego de veículos. Para fazer o monitoramento da qualidade do ar nessa Região, o INEA (Instituto Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro) opera uma rede de amostragem constituída por 22 estações manuais e cinco automáticas (quatro estações fixas e uma móvel). Porém apenas três estações medem todos os poluentes legislados (INEA, 2011).

No Estado do Rio de Janeiro a qualidade do ar é monitorada desde 1967, quando foram instaladas as primeiras estações de medição. Desde o início da operação da rede de monitoramento, várias ações foram desenvolvidas e

implantadas no sentido de minimizar a emissão de poluentes: eliminação dos incineradores domésticos, substituição do combustível usado nas padarias e nas indústrias, desativação de algumas pedreiras situadas na Região Metropolitana, implantação do Programa de Autocontrole de Emissão Industrial, restrição do tráfego de veículos pesados em alguns túneis da cidade, implantação do Programa de Autocontrole de Emissão de Fumaça Preta por Veículos movidos a Diesel, implantação do Programa de Inspeção e Manutenção de Veículos em Uso – I/M etc. (INEA, 2011).

Relevância do Estudo

Atualmente existem estudos nas principais áreas metropolitanas do Brasil, como os estudos realizados por Corrêa (2003), Orlando (2008), Garcia (2012) e Preto (2005). Estes autores observaram o aumento das concentrações dos principais poluentes emitidos por veículos, tais como Óxidos de Nitrogênio (NO_x), Compostos Orgânicos Voláteis (COV), Monóxido de Carbono (CO) e Material Particulado (MP), em relação ao crescimento da frota veicular. Porém, não foi considerada uma possível variação na composição dos combustíveis, seja na adição de etanol na gasolina e biodiesel no diesel. Também existe a influência do sucateamento, ou seja, os veículos antigos irão poluir mais a medida que vão ficando mais velhos e estes veículos serão descartados à medida que novos veículos os substituem gradativamente com o tempo. Projeções futuras indicam que ocorrerão reduções de emissões da frota de veículos pelo aumento da tecnologia e pela maior restrição dos órgãos regulamentadores, no caso de políticas de redução das emissões veiculares, como o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), que a cada fase do projeto obriga mais reduções nas emissões de poluentes veiculares.

O presente estudo avalia a adoção de modelos de previsão de cenários da qualidade do ar, mais próximos a realidade, utilizando mais variáveis de entrada, como citado anteriormente.

Objetivos Gerais

Esta dissertação tem como principal objetivo avaliar o impacto do uso de biocombustíveis na qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro, com o auxílio de um simulador *OZIPR* (*Ozone Isopleth Plotting Program Research*).

Objetivos Específicos

Como objetivos mais específicos, pretende-se:

- Fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa dos dados coletados pela estação automática da qualidade do ar na UERJ durante três meses do verão de 2011-2012.
- Montar um caso base empregando o modelo de trajetórias *OZIPR* em conjunto com o modelo químico *SAPRC*.
- Validar o caso base contra os dados experimentais.
- Comparar as formas de ajuste do modelo com duas abordagens: manual e automática.
- Avaliar cenários de qualidade do ar pelo incremento do uso de biocombustíveis a partir do caso base, em especial biodiesel e etanol.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão abordados temas como: O conceito da atmosfera, da poluição do ar e os parâmetros meteorológicos que influenciam a qualidade do ar. A qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro. Os poluentes gerados na nesta cidade bem como sua influência na qualidade de vida nos seres humanos. As fontes de emissão, ou seja, como estas são classificadas pelas suas origens. Os biocombustíveis utilizados na frota atual na cidade do Rio de Janeiro, bem como sua fonte, suas características e produção. Uma revisão dos modelos existentes entre outros assuntos.

1.1. **Poluição do ar**

Entende-se como poluente atmosférico 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 as atividades normais da comunidade. (Resolução CONAMA nº 03/90).

A deterioração da qualidade do ar tornou-se um problema ambiental dos mais expressivos, tanto nos países industrializados como em desenvolvimento. Ainda que a qualidade do ar urbano, em países de primeiro mundo, tenha sido controlada nas últimas décadas, nos países em desenvolvimento está se agravando e tem se tornado uma ameaça para a saúde e bem estar das pessoas e do meio ambiente em geral (INEA, 2009).

Acrescente taxa de crescimento urbano e industrial resulta em aumento da demanda de energia, consistindo em uma das principais razões de danos ao meio ambiente, com atenção àquelas geradas a partir da queima de combustíveis fósseis.

Logo, a queima dos combustíveis fósseis para geração de energia elétrica, para o setor de transporte e indústria estão absolutamente relacionados com o acréscimo da poluição atmosférica.

1.2. **Composição da atmosfera**

Segundo Seinfeld e Pandis (1988), a atmosfera é composta principalmente por nitrogênio, oxigênio e diversos outros gases em menor proporção.

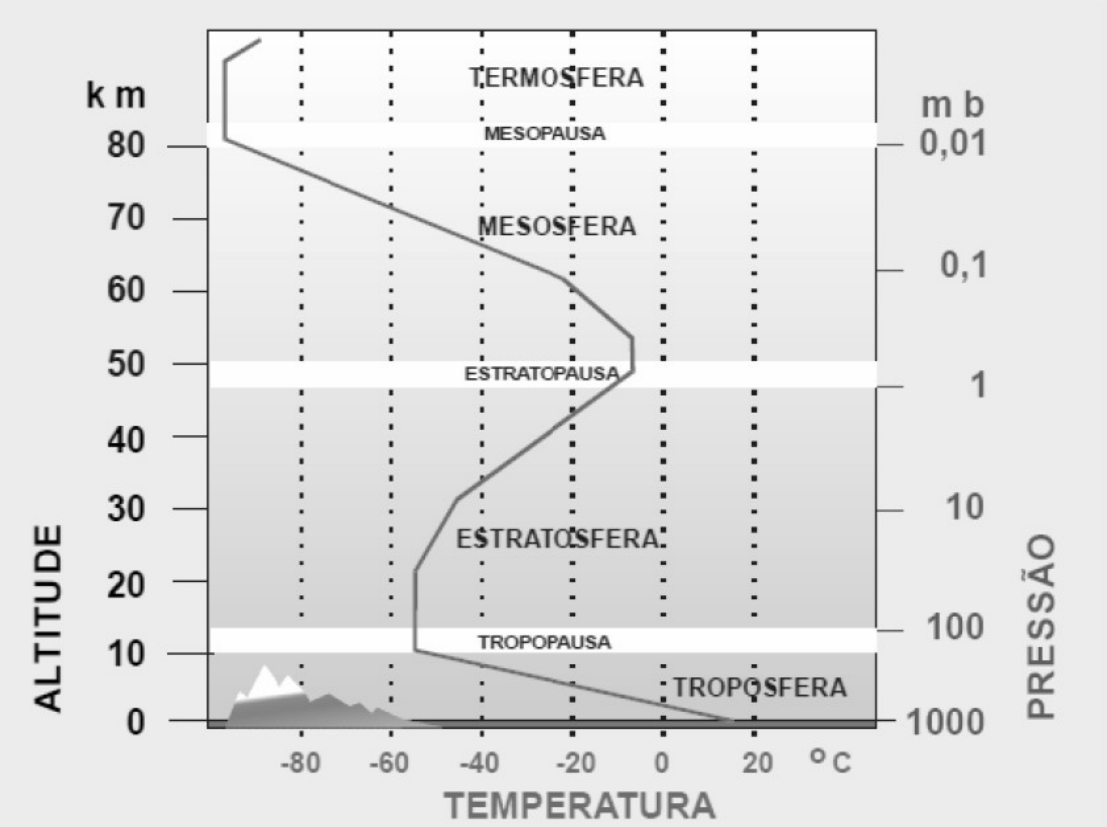
A atmosfera é na realidade um sistema dinâmico no qual os gases constituintes estão continuamente sendo trocados com a vegetação, solos, oceanos e organismos biológicos. O então chamado ciclo dos gases da atmosfera envolve um grande número de processos físicos e químicos. Os gases são produzidos por processos químicos dentro da própria atmosfera, por atividades biológicas, exalação de origem vulcânica, decaimento radioativo e atividades industriais. Os principais sumidouros dos gases presentes na atmosfera são: reações químicas, atividade biológica, processos físicos (tal como a formação de partículas), deposição e captação dos oceanos e da Terra. O tempo médio de vida de uma molécula de gás introduzida na atmosfera pode ir de segundos a milhões de anos, dependendo da eficácia do processo de remoção e de sua reatividade. A fim de avaliar os efeitos das emissões causadas pelo homem, a qual contribui na atmosfera como um todo, é essencial entender os ciclos atmosféricos dos gases, incluindo fontes naturais e antropogênicas, bem como os mecanismos predominantes de remoção dos poluentes (SEINFELD e PANDIS, 1988).

1.2.1. Camadas da atmosfera

Em termos gerais, a atmosfera é dividida em camadas inferiores e superiores. A camada inferior é geralmente considerada até o limite da estratosfera, uma altitude de aproximadamente 50 km. Estudos da camada inferior são conhecidos como meteorologia e o estudo da camada superior é chamado de aeronomia (SEINFELD e PANDIS, 1988).

A atmosfera terrestre é caracterizada por variações da temperatura e pressão com a altura. De fato, a variação média do perfil de temperatura com a altitude é base para distinguir as camadas da atmosfera. As camadas da atmosfera estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Perfil vertical da atmosfera.



Fonte: SILVA, 2006.

1.3. **Reações químicas na atmosfera**

As reações químicas que acontecem na atmosfera natural são as mesmas que ocorrem na atmosfera poluída. A principal diferença são as concentrações de alguns compostos que são muito menores na primeira (CORRÊA, 2009).

Em termos gerais, a reação inicial de um gás da atmosfera se dá com o radical livre (OH) e não com oxigênio molecular (O_2), em consequência da alta energia de ativação requerida para que ocorra esta última reação (BAIRD, 2002).

O radical OH reage sequestrando um átomo de hidrogênio, para produzir uma molécula de água e um novo radical reativo. No ar atmosférico puro, o radical OH é formado quando uma parte dos átomos de oxigênio no estado excitado, a partir da decomposição fotoquímica das quantidades traço de ozônio, reage com vapor de água para abstrair um átomo de hidrogênio de cada molécula de H_2O, segundo as equações (1.1) e (1.2) (SOUZA, 2011).

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \qquad (1.1)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \quad (1.2)$$

Pelo fato do tempo de vida do radical OH ser breve, é indispensável à luz solar para formar quantidades suplementares desse radical, sendo que a concentração de OH cai rapidamente para zero durante a noite (SOUZA, 2011).

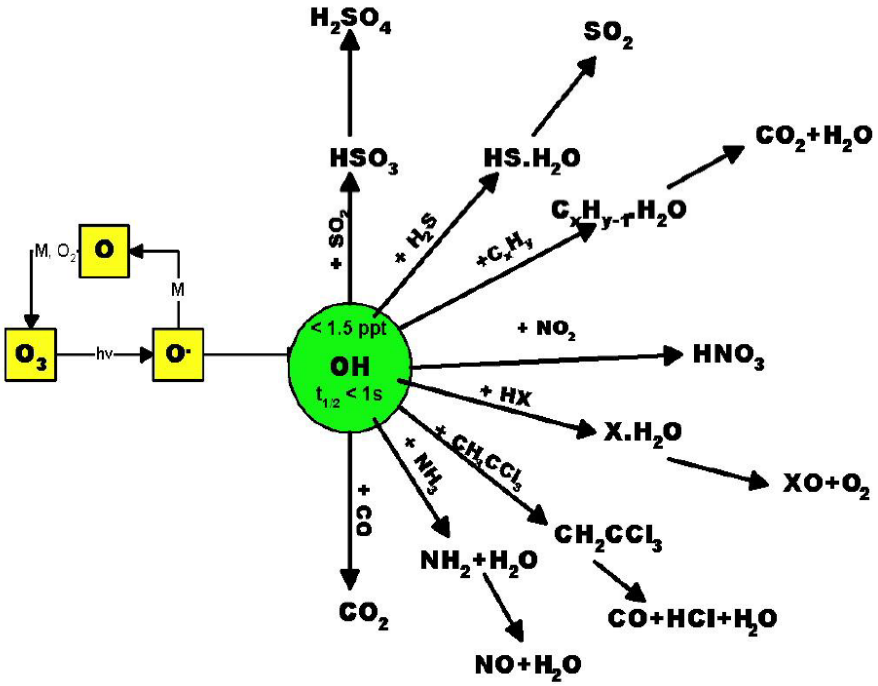
As Equações (1.3) e (1.4) mostram que os COV contidos na atmosfera reagem inicialmente com o radical hidroxila (OH) formando radicais livres que, a seguir, combinam com o oxigênio molecular (O_2) produzindo os radicais peróxidos (RO_2) ou hidroperóxidos (HO_2). O destino mais comum dos radicais peróxidos no ar atmosférico, exceto nas áreas de ar mais puro, é sua reação com o óxido nítrico (NO) formando NO_2.

$$COV + OH + O_2 \rightarrow RO_2 \bullet \quad (1.3)$$

$$RO_2 \bullet + NO \rightarrow RO \bullet + NO_2 \quad (1.4)$$

A Figura 2 esquematiza de forma resumida algumas das reações do radical OH com compostos presentes na atmosfera.

Figura 2 -Química do radical OH na Troposfera



Fonte: CORRÊA, 2009.

Outro processo importante que ocorre na troposfera é a reação que envolve a combinação do radical OH com o NO_2 para produzir ácido nítrico (HNO_3), conforme apresentado na equação (1.5).

$$HNO_3 + h\nu \leftrightarrow NO_2 + OH \bullet \quad (1.5)$$

A reação 1.5 é o principal sumidouro troposférico para o radical OH. O tempode vida médio para uma molécula de HNO_3 a 10 km de altitude é de cerca de 23 dias (SEINFELD e PANDIS, 1988). Similarmente, a junção de um radical OH com NO dá espaço à formação do ácido nitroso (HNO_2). Quando exposto à radiação solar, esse ácido é quase imediatamente decomposto por atividade fotoquímica novamente em OH e NO, porém durante a noite ele é estável.

Segundo Souza (2011), quando a razão entre COV e NO_x é mais baixa que a normal, a redução na concentração de NO_x pode aumentar a produção de ozônio. Isso ocorre porque, sob essas condições, os COV e as moléculas de NO_x disputamentre si pelos radicais hidroxilas. O aumento na concentração de NO_x reduz a concentração do radical OH, como consequência do aumento resultante na velocidade das reações radical-radical que produzem ácido nitroso, nítrico e removem OH do ar atmosférico. Uma vez que desse modo existe cada vez menos radicais OH disponíveis, a taxa de ataque sobre os COV e, logo, a taxa de produção de ozônio, diminui. De modo análogo, a diminuição na concentração de NO_x aumenta a taxa de produção de ozônio.

1.4. **Dispersão dos poluentes por fatores meteorológicos e topográficos**

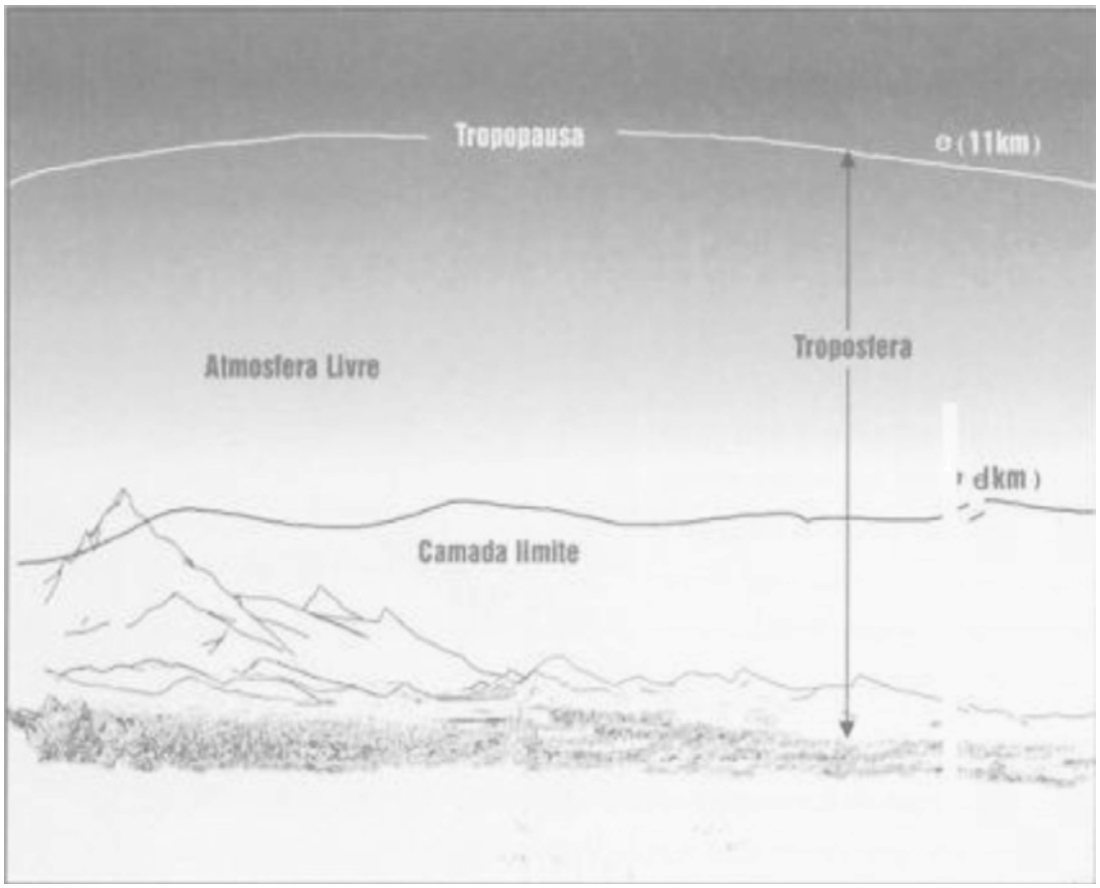
A qualidade do ar é função das emissões, de parâmetros meteorológicos e topográficos e arelação entre eles não pode ser abordada de uma forma simples. A inter-relação destes parâmetros é altamente não linear, logo não é possível inferir o efeitoda alteração de um dos parâmetros sobre as concentrações dos poluentes sem a utilização de um modelo da qualidade do ar (CORRÊA, 2003).

Para fazer previsões é necessário construir uma base de dados experimentais consistente para uma determinada localidade, que contenha a emissão das fontes estudadas, as concentrações ao longo do dia, os dados meteorológicos e a química da atmosfera que represente as espécies envolvidas.

1.4.1. Altura da camada de mistura

Com respeito a poluição do ar, a região da atmosfera que governa o transporte e dispersão é chamada camada limite planetária (CLP), até uma altitude de 1000m. Esta camada representa a extensão da influência da superfície da Terra nas estruturas do vento na atmosfera. Dentro da camada limite planetária, ventos são influenciados por elevados fluxos de nível e o arrasto de atrito da superfície (SEINFELD e PANDIS, 1988). A Figura 3 ilustra a CLP existente na troposfera.

Figura 3 - Ilustração da camada limite planetária



Fonte: TEXEIRA, 2009.

O perfil de temperatura terrestre (variação da temperatura com a altitude) é um efeito importante na estrutura do vento e turbulência em altitudes menores que 1000m. Na troposfera a temperatura diminui com o aumento da altitude, porque há diminuição da pressão com a altura (SEINFELD e PANDIS, 1988).

O processo de mistura na camada limite planetária ocorre principalmente durante o dia, quando o calor solar induz a ascensão. O ar é rapidamente

transportado da superfície até aproximadamente um quilômetro acima do solo (BRASSEUR, 1999).

Nos primeiros 10 km da atmosfera terrestre a temperatura, em geral, diminui com a altitude: o ar mais quente perto da superfície terrestre sobe e é substituído por ar mais frio das regiões mais altas da troposfera dando origem a um processo rápido de mistura. Em algumas situações, a temperatura do ar a uma certa altura começa aumentar com o acréscimo em altitude. Essa altitude é conhecida como camada de mistura ou camada limite planetária: o ar quente permanece retido ou confinado embaixo desta camada de mistura, diminuindo a região na qual o gás pode ser efetivamente misturado e/ou diluído, ou seja, aumentando as concentrações efetivas de poluentes ao nível do solo (CORRÊA, 2003).

A função que rege o aumento da camada de mistura ao longo do dia é uma característica de determinada cidade em função das condições meteorológicas e topográficas. Esta cinética da camada de mistura possui duas variantes marcantes: uma no verão e outra no inverno. No verão, com o rápido aquecimento do solo pela manhã, a camada sobe rapidamente e ao final da tarde com o esfriamento lento a camada também desce lentamente. No inverno o processo se inverte, a camada sobe lentamente pela manhã pelo lento aquecimento da superfície e desce rapidamente à tarde. Para determinar a sua altura ao longo do dia é necessária uma campanha de sondagem por meio de balões (com sensores de temperatura e pressão) ou por ultrassom para se obter a cinética da camada de mistura e então parametriza-la com a temperatura do solo ao longo do dia (CORRÊA, 2003).

O resfriamento da atmosfera próximo à superfície ocorre mais rápido que o da atmosfera superior, quando o sol se põe. Logo, inicia uma situação de inversão de temperatura e faz com que uma camada de ar frio fique sobreposta entre uma camada de ar quente, restringindo o movimento ascendente do ar quente para uma camada mais alta da atmosfera. A esta camada termodinamicamente estável dá-se o nome de Camada Limite Noturna (CLN), que atinge dezenas de metros de altura (cerca de 100 a 300 m). Os poluentes ficam retidos 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, *apud* ORLANDO, 2008).

De acordo com estudos de Corrêa (2003), a diminuição na altura final da camada de mistura causa uma acumulação de poluentes e por isso suas concentrações aumentam (uma diminuição da altura final de 2000 a 1000 metros origina um acréscimo de 70-100% nas concentrações). O efeito sobre a concentração de ozônio é não linear, já que esta depende das concentrações de NO_X e COV. Ao diminuir a altura final, as concentrações de NO_X e COV aumentam, levando a um decréscimo nas concentrações de ozônio.

1.4.2. Estabilidade atmosférica

A estabilidade da atmosfera pode ser definida como sendo a sua capacidade de resistir ou intensificar os movimentos verticais. Recebe várias denominações: atmosfera estável quando resiste aos movimentos verticais, atmosfera instável ou convectiva quando intensifica os movimentos verticais e, por fim, é dita atmosfera neutra quando é indiferente a qualquer tipo de movimento vertical. A estabilidade atmosférica é originada do perfil vertical de temperatura, ou seja, da variação da temperatura em função da altitude, sendo este perfil alterado em função das influências da direção e velocidade do vento e das trocas de calor na superfície (SOUZA, 2011).

Teixeira (2009) em seus estudos abordou que na troposfera a temperatura geralmente cai com a altura num gradiente de aproximadamente 1°C a cada 100m por causa da diminuição da pressão, o que caracteriza a estabilidade neutra ou perfil adiabático, assim o ar em qualquer altura não tende a subir nem a descer. Quando o gradiente de temperatura é maior que 1°C por 100m, a temperatura diminui com a altura e a atmosfera está instável ou super-adiabática (esta situação corresponde a um regime instável com boa dispersão dos poluentes). Nesse caso, se uma parcela de ar for deslocada de sua posição para cima ou para baixo, continuará a mover-se no sentido para o qual foi deslocado. Quando o gradiente de temperatura é menor que 1°C por 100m, diz que a atmosfera está estável ou sub-adiabática e a queda da temperatura ocorre numa faixa menor que a neutra. Uma parcela de ar deslocada de sua posição original terá seu movimento restringido com tendência de retorno a sua posição inicial. A melhor condição para a dispersão de poluentes é a super-adiabática, visto que o ar poluído ascende mais facilmente, diluindo-se nas maiores altitudes.

O sistema de classe de estabilidade atmosférica usualmente utilizado é o de Pasquill (TEIXEIRA, 2009). As classes de estabilidade de Pasquill são alcançadas a partir das grandezas meteorológicas como: as médias horárias da velocidade do vento, da radiação solar ou da cobertura das nuvens medidas a poucos metros da superfície. Elas fornecem apenas uma ideia média aproximada da estabilidade da camada superficial da camada limite planetária. O quadro da Figura 4 apresenta as condições meteorológicas que definem as classes de estabilidade de Pasquill.

Figura 4 - Classes de estabilidade de Pasquill

Vel. Vento (m/s)	Radiação Solar			Cobertura de Nuvens (noite)	
	Forte > 700 W/m²	Média 350 - 700 W/m²	Fraca < 350 W/m²	≥ 4/8	≤ 3/8
< 2	A	A – B	B		
2 – 3	A – B	B	C	E	F
3 – 5	B	B – C	C	D	E
5 – 6	C	C – D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

Legenda: Sendo:

A – extremamente instável **B –** moderadamente instável

C – levemente instável **D** – neutra

E – levemente estável **F** – moderadamente estável

Fonte: CORRÊA, 2009.

1.4.3. Temperatura

A temperatura do ar é uma variável da atmosfera que possui ciclo tanto diurno quanto sazonal, em função dos movimentos de rotação e translação da Terra (INEA, 2009). O comportamento desta variável pode modificar expressivamente a dispersão dos poluentes em uma dada região, uma vez que sua variação pode influenciar diretamente na estabilidade atmosférica, fazendo com que seja criada uma região favorável à convecção. A temperatura, além de intervir na estabilidade da atmosfera

e na altura da camada limite planetária, interfere também na velocidade das reações químicas, as quais geralmente dependem da temperatura.

Segundo Corrêa (2003) observa-se que o efeito da temperatura é bastante significativo. As temperaturas de 0°C e 40°C são casos extremos. Uma variação de 20°C ± 10°C, causará uma mudança ≤ 31% nas concentrações de ozônio e ≤ 24% nas concentrações de aldeídos, para um estudo de caso realizado na cidade de Porto Alegre (CORRÊA, 2003).

1.4.4. Fluxo actínico

A luz solar conduz a química da atmosfera por dissociação de moléculas em fragmentos, ou seja, são radicais livres que na maioria das vezes são altamente reativos. Para uma molécula ser dissociada na atmosfera é preciso um encontro da energia apropriada de um fóton e a molécula. O fluxo da radiação fotônica do sol vindo de todas as direções num determinado volume no ar é chamado de fluxo actínico (SEINFELD e PANDIS, 1988).

1.4.5. Umidade

A umidade é definida como a quantidade de vapor de água contida na atmosfera. É gerada a partir da superfície terrestre por processos de evaporação e transpiração, estando concentrada nas baixas camadas da atmosfera, diminuindo sua quantidade com o acréscimo da altitude. Seu valor também varia com a temperatura, a localidade e a época do ano (ORLANDO, 2008). A umidade relativa do ar (expressa em porcentagem) é a razão entre a pressão parcial de vapor de água do ar ($g \cdot kg^{-1}$) e a pressão de saturação na temperatura do ar. Por conseguinte, a umidade relativa do ar é mais baixa no meio do dia e mais elevada à noite (TEIXEIRA, 2009).

O aumento das nuvens e a precipitação são favorecidos pela disponibilidade de vapor de água próxima à superfície, tornando o cenário adequado à dispersão. Durante o inverno, as condições meteorológicas são mais desfavoráveis devido aos baixos índices pluviométricos e a baixa camada de mistura, a qual é influenciada pela radiação solar, sendo conferida uma pior qualidade do ar nesta estação do ano. Estudo realizado por Corrêa (2003) demonstrou que uma variação na umidade

relativa do ar de 76%° ± 16% gera uma variação ≤ 3,7% nas concentrações de ozônio. O efeito da concentração de água na atmosfera se dá, basicamente, através das equações (1.1) e (1.2) que, por ser uma reação muito rápida, se vê pouco afetada pela concentração de água, explicando o efeito pequeno da umidade.

1.4.6. Topografia

A topografia influencia na dispersão horizontal dos poluentes por ocasionar variação na direção e velocidade do vento (VIDAL, 2008). De acordo com Procópio (2008), a brisa do mar ajuda a espalhar os poluentes em regiões litorâneas. Em vales, o vento tende a descer as encostas durante a noite e marchar na direção do vale. Durante o dia o ar fica preso no vale durante certo período de tempo, criando condições inconvenientes para a dispersão dos poluentes. As montanhas que rodeiam as cidades frequentemente agem como um obstáculo à ação dos ventos, encapsulando a poluição próxima à cidade. A superfície do solo e sua ocupação também influenciam os ventos (efeito da rugosidade terrestre). Em áreas urbanas, os prédios podem servir como anteparos ao fluxo de poluentes na atmosfera, enquanto que em áreas mais descampadas (subúrbios, campos, florestas) a dispersão fica mais favorecida.

1.4.7. Deposição seca e úmida

Por deposição via úmida ou seca dá-se a retirada do material particulado e gases. De acordo com Procópio (2008), a deposição por via úmida pode acontecer dentro das nuvens através do desenvolvimento de gotas ou cristais de gelo por meio da nucleação de partículas e, abaixo delas, através da interação das partículas com as gotas durante os episódios de precipitação. O processo de precipitação configura-se como um dos mais competentes mecanismos de remoção de poluentes da atmosfera. Já a deposição via seca pode acontecer por difusão (agitação térmica das partículas ou por processos turbulentos da atmosfera) e sedimentação.

1.5. **Padrão da qualidade do ar**

O nível da poluição do ar é medido pela concentração das substâncias poluentes presentes no ar atmosférico. A diversidade dessas substâncias, que

podem estar na atmosfera, é muito grande, tornando difícil a tarefa de se estabelecer uma classificação.

De uma forma geral, foi instituído um grupo de poluentes que serve como indicador da qualidade do ar. Esses poluentes consagrados universalmente são:

- dióxido de enxofre (SO_2);
- material particulado em suspensão (MP);
- monóxido de carbono (CO);
- oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O_3);
- óxidos de nitrogênio (NO_x);
- hidrocarbonetos totais (HCT).

A razão da seleção desses parâmetros como referências da qualidade do ar estão ligadas à sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente e a saúde da população. Os padrões nacionais e internacionais da qualidade ar encontram-se expostos na Tabela 1.

Tabela 1 -Comparação dos padrões de qualidade do ar de alguns orgãos regulamentadores, tais como o CONAMA, U.S. EPA e OMS.

Poluentes	Tempo de Amostragem	Conama ($\mu g \cdot m^{-3}$)	U.S. EPA ($\mu g \cdot m^{-3}$)	OMS ($\mu g \cdot m^{-3}$)
Dióxido de Enxofre (SO_2)	24 h	365	365	20
	MAA[3]	80	80	N/A
Monóxido de Carbono (CO)	8 h	10000	10000	10000
	1 h	40000	40000	N/A
Ozônio (O_3)	1 h	160	157	N/A
	8 h	N/A	N/A	100
Partículas Inaláveis (MP10)	24 h	150	150	50
	MAA[3]	50	N/A	20
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	1 h	320	N/A	200
	MAA[3]	100	100	40
Partículas Inaláveis (MP2,5)	24 h	N/A	35	25
	MAA[3]	N/A	15	10
Partículas Totais em	24 h	240	N/A	N/A

Suspensão (PTS)	MGA[2]	80	N/A	N/A
Fumaça	MAA[3]	60	N/A	N/A
Chumbo	MAA[3]	N/A	1,5	N/A

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano
(2) Média Geométrica Anual
(3) Média Aritmética Anual
N/A – Não aplicado

Pode ser observado pela Tabela1 que os padrões da qualidade do ar podem ser distintos em diferentes países, devido seu órgão regulamentador ser mais efetivo, com medidas de prevenção e controle da poluição atmosférica.

O padrão de qualidade do ar, por definição, são os limites máximos de concentração de um poluente atmosférico, que baseados em estudos científicos, não são nocivos para a saúde da população (INEA, 2011).

Existem dois padrões da qualidade do ar, subdivididos em primário e secundário. São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, aumentam o risco de efeitos adversos à saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

Os padrões secundários da qualidade do ar são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (CONAMA, 1990).

A meta do estabelecimento de padrões secundários tem com objetivo criar uma base para uma política de prevenção à degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados às áreas de preservação (por exemplo: parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas etc.). Não se aplicam, pelo menos em curto prazo, as áreas de desenvolvimento, onde devem ser aplicados os padrões primários. A mesma resolução prevê ainda que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas os padrões aplicáveis serão os primários.

A referida resolução também contempla níveis limites de concentrações para caracterizar ocorrência de situações criticas de poluição do ar, conforme descrito na Tabela 2.

Para publicar os dados adquiridos pela rede de amostragem da qualidade do ar à população, tem sido utilizado o índice de qualidade do ar, baseado no

concebido pelo *"Pollutant Standard Index"* (PSI), cujo desenvolvimento fundamentou-se na experiência acumulada de vários anos nos Estados Unidos e Canadá. Este índice, desenvolvido nos Estados Unidos pela U.S.EPA, teve como objetivo padronizar o processo de divulgação da qualidade do ar pelos meios de comunicação (INEA, 2011).

Tabela 2 - Critérios para caracterização de episódios agudos de poluição do ar segundo o CONAMA (1990).

Parâmetros	Período (h)	Concentração limite		
		Atenção	Alerta	Emergência
SO_2 ($\mu g \cdot m^{-3}$)	24	800	1600	2100
PTS ($\mu g \cdot m^{-3}$)	24	375	625	875
SO_2x PTS ($\mu g \cdot m^{-3}$)	24	65000	261000	393000
CO (ppm)	8	15	30	40
Ozônio ($\mu g \cdot m^{-3}$)	1	400	800	1000
Fumaça ($\mu g \cdot m^{-3}$)	24	250	420	500
PI ($\mu g \cdot m^{-3}$)	24	250	420	500
NO_2 ($\mu g \cdot m^{-3}$)	1	1130	2260	3000

A estrutura do índice de qualidade do ar contempla os parâmetros utilizados como indicadores da qualidade do ar da Resolução CONAMA nº 03/90. O índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar.

Os níveis de concentração de poluentes do ar correspondentes às qualificações boa e regular enquadram-se nos limites fixados como Padrões de Qualidade do Ar estabelecidos pela Resolução CONAMA nº. 03/90.

Para efeito de divulgação, é utilizado o índice mais elevado dos poluentes medidos em cada estação. Logo, a qualidade do ar em uma estação é determinada, diariamente, pelo pior caso entre os poluentes que forem monitorados. A relação entre índice, qualidade do ar e efeitos à saúde é apresentada na Tabela 4 e tem como base o Projeto de Divulgação realizado pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) que abre a

possibilidade de adesão de outros estados brasileiros que, ao adotarem forma semelhante de divulgação, simplificariam e uniformizariam a informação relativa à qualidade do ar.

1.6. **Impacto dos veículos na qualidade do ar**

Com o aumento da frota de veículos nas ruas, vem crescendo as emissões veiculares, contribuindo para um acúmulo de poluentes nas principais cidades do país. A principal contribuição para as emissões de poluentes legislados são os veículos, como apresentado na Figura 5 e a contribuição de poluentes por tipo de combustível está apresentada pela Tabela 3.

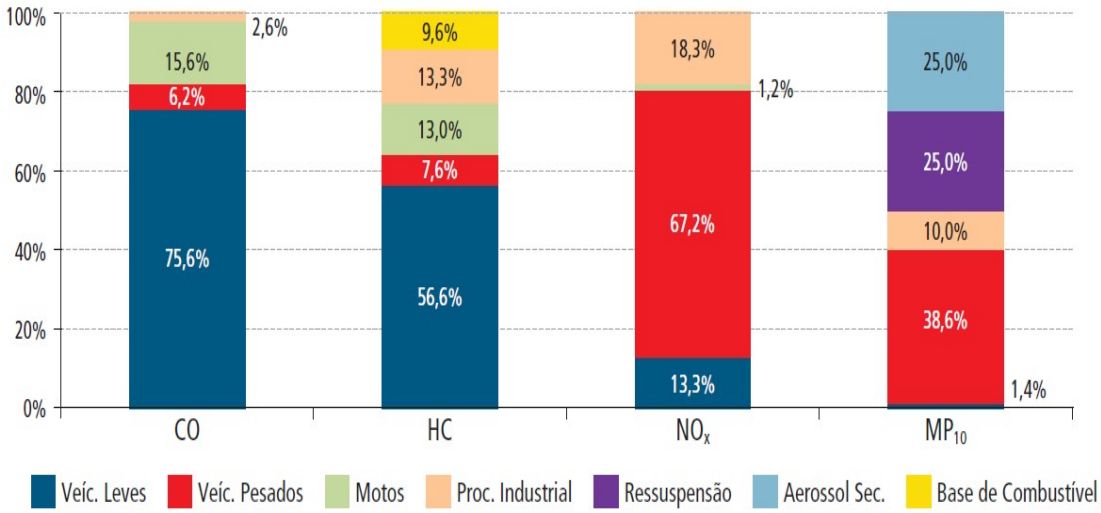


Figura 5- Emissões totais relativas por tipo de fonte na cidade de São Paulo. (CETESB, 2011).

Tabela 3 - Contribuição relativa das fontes de poluição do ar (CETESB, 2012)

Veículos	CO (%)	NMHC (%)	NOx (%)
Automóveis	57,95	61,10	11,99
Comercial Leve (Diesel)	0,40	0,57	3,67
Caminhões + Ônibus	8,36	12,04	81,54
Outros	6,80	7,14	1,39
Motocicletas	26,49	19,15	1,41
Total	100	100	100

Tabela 4 - Índice da qualidade do ar

Qualidade	Índice	PI (µg·m^3)	O_3 (µg·m^3)	CO (ppm)	NO_2 (µg·m^3)	SO_2 (µg·m^3)	Significado
Boa	0 - 50	0 - 50	0 - 80	0 - 4,5	0 - 100	0 - 80	Praticamente não há riscos à saúde.
Regular	51 - 100	> 50 - 150	> 80 - 160	> 4,5 - 9	> 100 - 320	> 80 - 365	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
Inadequada	101 - 199	> 150 e< 250	> 160 e< 200	> 9 e < 15	> 320 e < 1130	> 365 e < 800	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
Má	200 - 299	≥ 250 e< 420	≥ 200 e< 800	≥ 15 e< 30	≥ 1130 e< 2260	≥ 800 e< 1600	Toda a população pode apresentar agravamentos dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta, e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com problemas cardiovasculares).
Péssima	≥ 300	≥ 420	≥ 800	≥ 30	≥ 2260	≥ 1600	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

1.6.1. Composição da frota da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

A composição da frota na RMRJ está aumentando consideravelmente. Nesta seção são apresentadas as estatísticas da frota, compilando os dados fornecidos pelo site do Detran RJ.

A Figura 6 demonstra que a maior parte dos veículos circulando no ano de 2012, são veículos dos anos 2000 a 2009, seguidos dos anos 1990 a 1999. Estes veículos emitem mais poluentes em comparação aos modelos mais novos, devido à menor tecnologia dos motores, catalisadores e as etapas de regulamentação do PROCONVE.

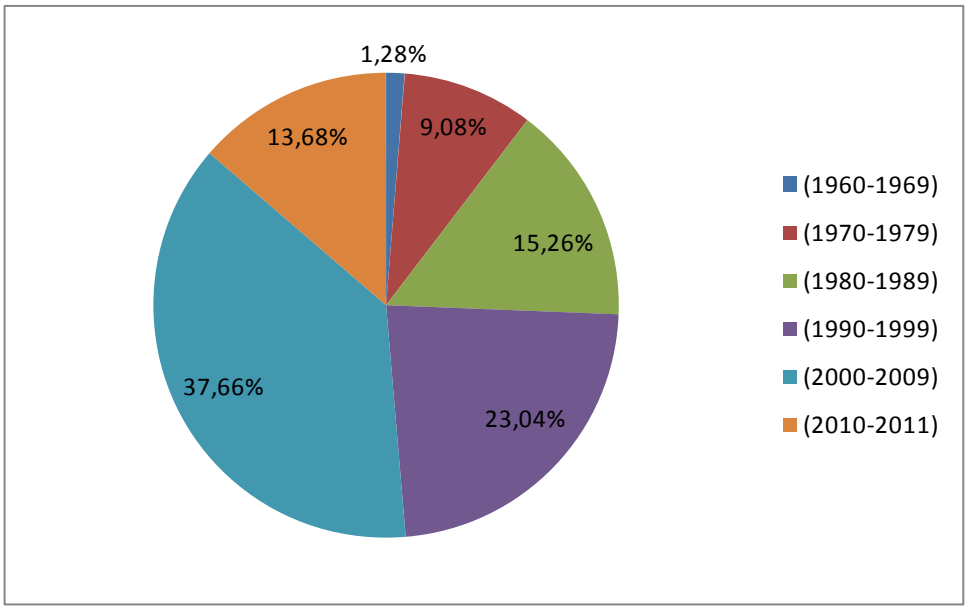


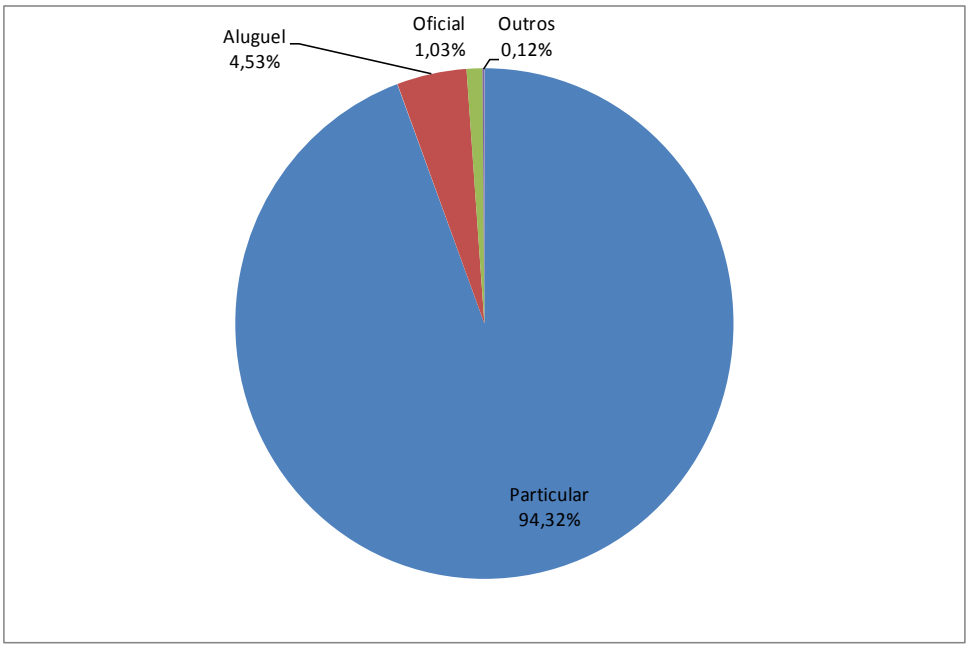
Figura 6–Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por ano de fabricação (DETRAN RJ, 2012)

A Figura 7 demonstra que a maior parte dos veículos que circulam na cidade do Rio de Janeiro, são particulares.

A Figura 8 mostra que a maior parte dos veículos que circulam na cidade do Rio de Janeiro no ano de 2012, utilizam o combustível gasool (75% gasolina e 25% álcool) e somente uma pequena parte da frota utiliza o diesel.

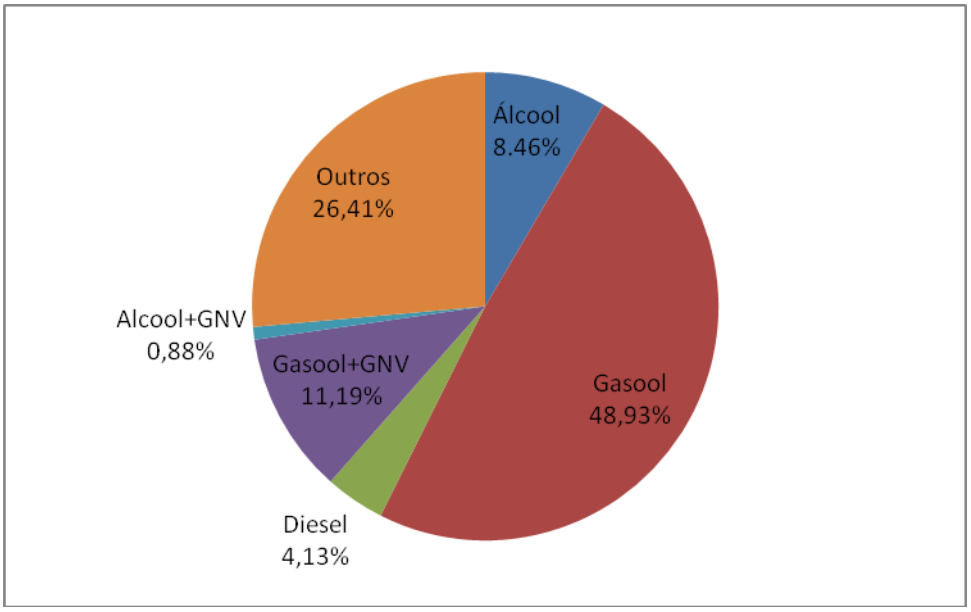
A Figura 9 ilustra que a maior parte dos veículos que circulam na cidade do Rio de Janeiro no ano de 2012, são veículos de passageiros, ou seja, são veículos cuja finalidade é o transporte de pessoas, que podem ser particulares ou de empresas.

Figura 7– Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por categoria



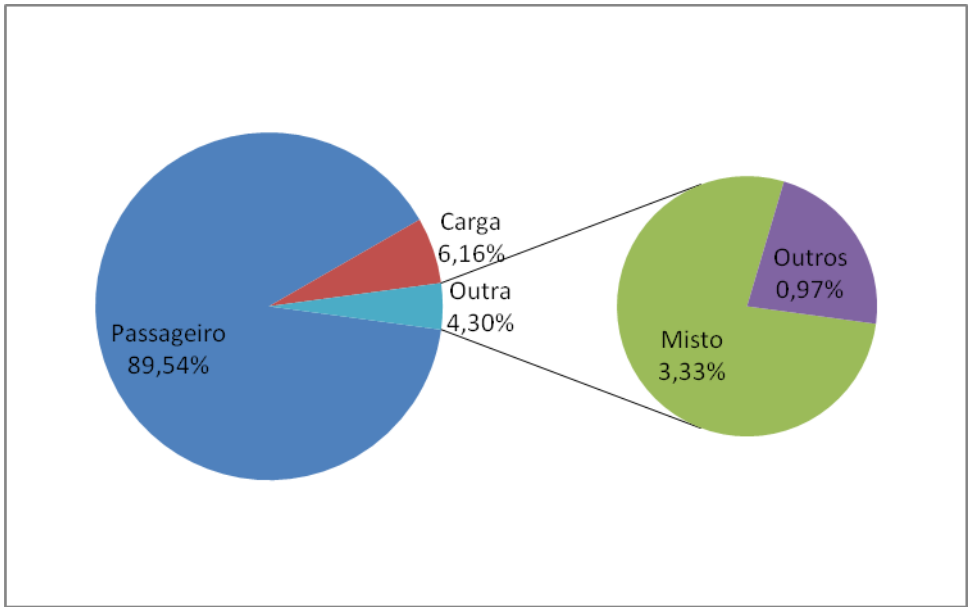
Fonte: DETRAN RJ, 2012.

Figura 8 - Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por tipo de combustível



Fonte: DETRAN RJ, 2012.

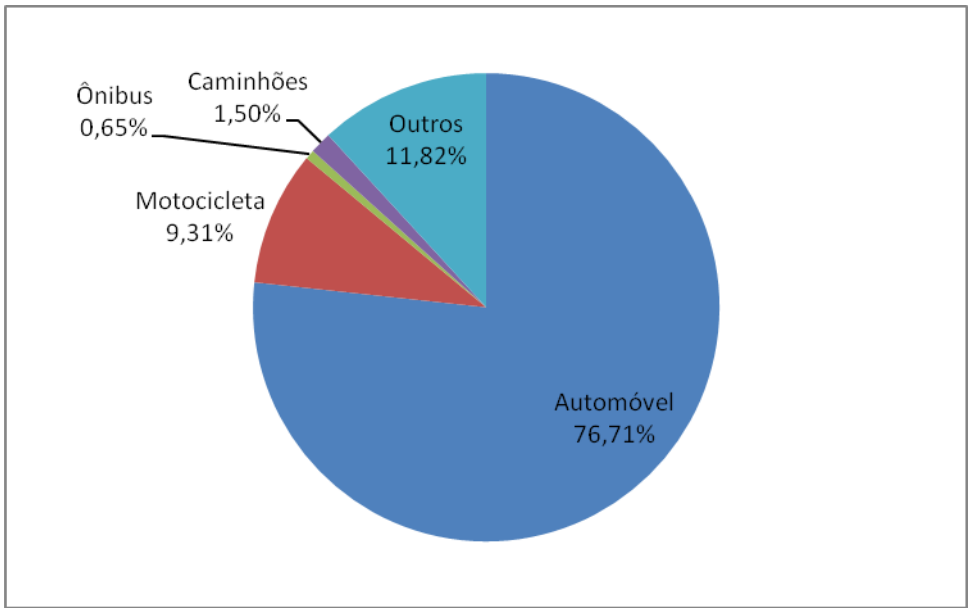
Figura 9 - Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por espécie



Fonte: DETRAN RJ, 2012.

A Figura 10 mostra que os automóveis são a maioria dos veículos que circulam na cidade do Rio de Janeiro no ano de 2012, comprovando que ainda são os maiores responsáveis pela poluição da localidade.

Figura 10– Frota dos veículos na cidade do Rio de Janeiro por tipo de veículo



Fonte: DETRAN RJ, 2012.

1.7. **Grupos de poluentes**

Praticamente cada elemento da tabela periódica é encontrado na atmosfera, contudo, quando for classificar espécies da atmosfera de acordo com a composição química revela-se mais conveniente a utilização de um pequeno número de grupos principais sendo eles: compostos contendo enxofre, nitrogênio, carbono, halogênios, material particulado e ozônio. (SEINFELD e PANDIS, 1988).

1.7.1. Enxofre

O enxofre está presente na crosta da Terra em uma taxa de mistura de 500 partes por milhão por massa e na atmosfera terrestre em uma taxa de volume de mistura menos que 1 ppm (SEINFELD e PANDIS, 1988).

As principais fontes de SO_2 são o carvão, o óleo combustível e fundição (solda). A química da atmosfera das espécies do enxofre é dirigida por oxidação do enxofre para formas contendo diversas cadeias do tipo S-O. Estas espécies tendem a ser mais ácidas do que seus precursores e, na verdade, contribuem para uma acidificação local e regional por precipitação (BRASSEUR *et al*., 1999).

1.7.2. Óxidos de Nitrogênio

O óxido de nitrogênio é produzido da reação do processo de combustão do N_2 com O_2 no ar em presença de altas temperaturas, geralmente na combustão de derivados de petróleo e biomassa, bem como nos conversores catalíticos. Esta reação é representada pela equação 1.6.

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \qquad (1.6)$$

Pequenos montantes de NO_2 são produzidos pela oxidação adicional de NO, traços de outros montantes de espécies como HNO_3 também são formadas. (PITTS e PITTS, 1986).

1.7.3. Material Particulado (MP)

O padrão estabelecido pelo Brasil é o material particulado abaixo de 10 μm (MP10). As fontes podem ser: processos industriais, queima de combustível, eliminação de resíduos sólidos, entre outros. Os efeitos adversos à saúde humana depende do tamanho médio da partícula inalada. Partículas grandes acima de 10 μm são removidas pelo trato respiratório, mas partículas menores que 2,5 μm (MP2,5), as quais são provenientes da queima do combustível fóssil, podem penetrar mais profundamente nas vias respiratórias inferiores. Estas partículas podem alcançar a região dos alvéolos pulmonares, onde as trocas de gases ocorrem e não são revestidas com a camada protetora do muco, causando sérios problemas a saúde (PITTS e PITTS, 1986).

1.7.4. Monóxido de Carbono

Não existe elemento mais versátil que o carbono. Os quatro elétrons no exterior dos orbitais dos átomos do carbono podem originar cadeias simples, duplas e triplas com vários outros elementos, tais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios entre outros (BRASSEUR *et al*., 1999).

O monóxido de carbono é produzido pela queima incompleta do combustível fóssil e na maioria das áreas urbanas das nações desenvolvidas a maior fonte é a exaustão de veículos leves (PITTS e PITTS, 1986).

1.7.5. Hidrocarbonetos não metânicos

Hidrocarbonetos não metânicos são todos os poluentes das espécies orgânicas de carbono menos o metano, ou seja, eles englobam os alcenos, alcinos, aromáticos, aldeídos, cetonas, ácidos e álcoois (SEINFELD e PANDIS, 1988).

1.7.6. OzônioTroposférico

O ozônio é bem reativo e desempenha um papel na capacidade de oxidação da atmosfera. Ele e seu derivado fotoquímico o OH são os oxidantes mais importantes na redução da maioria dos gases (BRASSEUR *et al*., 1999). É um poluente secundário formado pelas reações fotoquímicas do NO_x e COV e é

prejudicial a saúde do homem atacando suas vias respiratórias, tecidos pulmonares e as plantas.

Quando NO e NO_2 estão na presença de luz solar, ocorre a formação do ozônio, como um resultado da fotólise do NO_2 no comprimento de onda menor que 424 nm, de acordo com as equações (1.7) e (1.8).

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \tag{1.7}$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{1.8}$$

Onde M representa N_2 ou O_2 ou outra terceira molécula que absorve a energia vibracional em excesso e então estabiliza a formação da molécula de O_3 (SEINFELD e PANDIS, 1988).

1.8. **Fontes de emissão**

As fontes de poluentes do ar são classificadas em três grandes classes (INEA, 2009): fontes estacionárias, fontes móveis e fontes naturais.

As fontes estacionárias ou pontuais são representadas por dois grandes grupos: um abrangendo atividades pouco representativas nas áreas urbanas, como domésticas, queimadas e queima de combustíveis nas padarias, hotéis, hospitais, as quais são consideradas usualmente como fontes de poluição não industriais; e outro formado por atividades individualmente significativas, em vista à variedade ou intensidade de poluentes emitidos, como a poluição dos processos industriais. Tem como exemplo: queima de combustíveis estacionários (caldeiras e fornos); indústrias de petróleo (produção de gás e óleo e produtos refinados do petróleo); indústrias químicas; indústrias de produtos minerais (processo e produção de vários minerais não-metálicos); processo de metais (mineralização, refinamento, produção de metais); uso de solvente (recobrimento de superfície, desengraxe, remoção de tintas, polimento); indústrias de produtos químicos (negro de fumo, fibra sintética, borracha sintética e plásticos) e indústrias de produtos de madeira (conversão de troncos de árvores em polpa). A Tabela 5 mostra as principais substâncias consideradas como poluentes do ar e, as respectivas fontes de emissão.

As fontes móveis são compostas pelos meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre, em especial os veículos automotores que, pelo número e concentração, passam nas áreas urbanas a constituir fontes de destaque frente a outras.

As fontes naturais são os processos de emissão caracterizados pela atividade de vulcões, do mar, da poeira cósmica, do arraste eólico, florestas etc.

As fontes de poluentes também podem ser classificadas de acordo com o seu estado, como apresentado:

- Gasosos - comportam-se como o ar; uma vez difundidos, não tendem mais a se depositar.
- Partículas- são normalmente identificadas como material disperso, sólido ou líquido, incluindo partículas de metal, amianto, carbono, resina, nitratos, sulfatos, bactérias, dioxinas, furanos, entre outros.

Segundo o INEA (2011) as névoas são constituídas de compostos inorgânicos e orgânicos sólidos ou líquidos, que apresentam diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 100μm e que permaneçam em suspensão por um período mais longo quanto menor forem às partículas.

Tabela 5 - Principais substâncias consideradas como poluentes do ar e, as respectivas fontes de emissão (INEA, 2009)

Fontes	Origens	Poluentes
Fontes Estacionárias	Combustão	MP, SO_2, SO_3, CO, HC e NO_x
	Processo Industrial	MP, SO_2, SO_3, HCl, HC, mercaptanas, HF, H_2S, NO_x
	Queima de Resíduo Sólido	MP, SO_2, SO_3, HCl, NO_x
	Outros	HC e MP
Fontes Móveis	Veículos Gasolina, Diesel, Álcool, Aviões, Motocicletas, Barcos, Locomotivas, Etc.	MP, CO, NO_x, HC, RCHO, SO_2 e ácidos orgânicos.
Fontes naturais		MP, SO_2, H_2S, CO, NO, NO_2 e HC.
Reações Químicas na Atmosfera (Ex: Hidrocarbonetos + óxidos de nitrogênio (luz solar))		Poluentes secundários - O_3, RCHO, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, oxidantes fotoquímicos etc.

Fonte: INEA, 2009.

1.9. **Inventário das emissões**

A estimativa das emissões de uma fonte é fundamentada na técnica que utiliza fatores de emissões, com base na medida de emissão de uma fonte específica, como uma função do nível de atividade (ex: montante da produção anual de uma indústria), no que diz a respeito a cada fonte, podendo ser móvel ou fixa. As taxas de emissões por tipo de fonte na cidade do Rio de Janeiro estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Taxas de emissão por tipo de fonte na RMRJ, (x1000t·ano-1)

Tipo de Fonte	Fixas	Móveis	Total
MP10	10,6	7,8	18,4
SO_2	55,8	7,5	63,3
NO_x	30,3	60,2	90,5
CO	6,3	314,7	321
HC	25,9	53,4	79,3

Fonte: INEA, 2009.

De acordo com a Tabela 6, as informações obtidas por meio do inventário apontam que, no universo das fontes consideradas, as fontes móveis são responsáveis por 77% do total de poluentes emitidos para a atmosfera e as fontes fixas 23%. A contribuição das fontes móveis para CO, NO_x e HC, são responsáveis por 98%, 66,5% e 67,3% respectivamente (INEA, 2009).

1.9.1. Variações das emissões veiculares com uso dos biocombustíveis

Muitos países estão utilizando e considerando o aumento do uso de misturas de biodiesel em seus combustíveis para diminuir o crescimento do uso de combustíveis fósseis. Antes da utilização destes nos combustíveis é fundamental entender o efeito do uso de misturas de biodiesel nas emissões dos veículos, de modo a conhecer melhor os impactos na qualidade do ar que se possa esperar (ANDERSON, 2012).

Um dos primeiros estudos foi conduzido pela Agencia de Proteção Ambiental dos EUA (U.S.EPA, 2002). Este relatório analisou os impactos das misturas de biodiesel em motores diesel. Usando B20 como mistura de biodiesel à base de soja,

as emissões de HC foram alteradas para -21,1%, as emissões de NO_x alterada para + 2,0%, as emissões de CO alteradas para -11,0%.

Yanowitz e McCormick (2009) analisaram os efeitos dos biocombustíveis nas emissões de motores pesados diesel da América Norte. Esta análise incluiu os resultados do estudo anterior (U.S.EPA, 2002). O estudo concluiu que misturas de biodiesel B20levou a uma alteração na emissão de HC para -16%, uma mudança em emissão de NO_x de 2%, uma variação das emissões de CO para-15%.

Outra revisão recente de Hoekman *et al*. (2009) analisaram dados de emissões de veículos pesados e leves movidos por misturas de biodiesel / diesel. Os efeitos das misturas de B20 sobre as emissões de veículos pesados a diesel foram -21,2% para as emissões de HC, -0,6% para as emissões de NO_x e -18,7% para as emissões de CO. Os efeitos de B20 sobre as emissões de veículos leves a diesel foram -17,4 % para as emissões de HC, 10,8 % para as emissões de NO_x e -10,4% para as emissões de CO. O estudo mostrou grandes diferenças entre os resultados de emissões de veículos leves em comparação com veículos pesados movido a diesel. Pode evidenciar que as emissões de NO_x aumentaram muito mais para veículos leves do que para veículos pesados.

Shi *et al*. (2006) trabalharam com misturas de Biodiesel etanol e diesel o chamado BE-Diesel. Os autores utilizaram proporções de 5% de etanol, 20 biodiesel e 75% diesel. Um veículo leve de 4 cilindros foi ensaiado em dinamômetro, para queimar o BE-Diesel e medir as emissões percentuais para CO, NO_x e HC. Os valores de CO não foram conclusivos, pois dependem da condição de operação do motor. O NO_x apresentou um valor de + 11,4% e o valor para a emissão de HC foi de – 4,2 %.O biodiesel é conhecido por atuar como um agente emulsificante para o etanol. A Mistura de biodiesel e etanol em um combustível diesel convencional melhorou dramaticamente a solubilidade do etanol no combustível diesel em uma ampla faixa de temperatura (MCCORMICK *et al.*, 2001).

Kalam *et al.* (2011) no estudo a respeito das emissões veiculares provenientes de misturas de B5 de óleo de palma e óleo de coco, encontraram resultados para as emissões de CO, NO_x e COV, respectivamente, - 21%, 2%, -17%e para o coco os valores de CO, NO_x e COV foram respectivamente, - 7,3%, -1%, -23%.

Anderson (2012) em seu trabalho também avaliou as emissões de CO, NO_x e HC de veículos leves e pesados com misturas de B5, B10 e B20. Para veículos leves utilizando B5, as emissões de CO, NO_x e HC foram respectivamente - 0,7 ± 2,9%, 1,1 ± 2,7%, -1,6 ± 4,5%. Para veículos leves utilizando B10 as emissões de CO, NO_x e HC foram respectivamente 2,7 ± 5,9%, 5,1 ± 2,3%, 4,2 ± 5,2%.Para veículos pesados utilizando B20 as emissões de CO, NO_x e HC foram respectivamente -4,1 ± 6,4%, 3,5 ± 2,3%, -5,7 ± 4,4%.

A Tabela 7 consolida o que foi dito pelos autores nos textos anteriores. Para veículos pesados a maioria dos autores tem um valor aproximado com exceção do Anderson (2012). Para os veículos leves utilizando B5 e B10 Anderson utilizou mais veículos em seus testes, além de seus estudos serem recentes. Para veículos que utilizam o BE- Diesel foi escolhido utilizar o trabalho de Shi *et al*. (2006).

Tabela 7 - Resumo dos trabalhos anteriores de alguns autores

Autor	Ano	Emissões (%)			Mistura		Veículo
		CO	NOx	HC	Biodiesel (%)	Etanol (%)	
EPA	2002	-11,00	2,00	-21,00	20	-	pesado
Shi*et al*.	2006	0,00	11,40	-4,20	20	5	leve
J. Yanowitz e R. L. Mc Cormick	2009	-10,10	2,00	-21,10	20	-	pesado
Hoekman	2009	-18,70	-0,60	-21,00	20	-	pesado
Hoekman	2009	-10,40	10,80	-17,40	20	-	leve
Karavalakis*et al*.	2009	11,78	13,70	0,00	20	-	leve
Anderson	2012	-0,70	1,10	-1,60	5	-	leve
Anderson	2012	2,70	5,10	4,20	10	-	leve
Anderson	2012	-4,10	3,50	-5,70	20	-	pesado
Kalam*etal*.[a]	2013	-21,00	2,00	-17,00	5	-	leve
Kalam*etal*.[b]	2013	-7,30	-1,00	-23,00	5	-	leve

a origem óleo palma
b origem óleo coco

Este trabalho se limitou a utilizar somente dados referentes a Anderson (2012) para os estudos simulação de cenários de qualidade do ar para a cidade do

Rio de Janeiro, devido a este trabalho ser recente e ter resultados mais detalhados sob diversas condições de operação.

1.10. **Biocombustível**

Biocombustíveis são fontes de energia renováveis e seus produtos vêm da agricultura como: açúcar, plantas oleaginosas, biomassa e outras fontes de matéria orgânica. A partir destas fontes é possível produzir biocombustíveis, como álcool, etanol e biodiesel. Os biocombustíveis são biodegradáveis e por isso provocam menor impacto à natureza (BIODIESELBR, 2013).

1.10.1. Álcool

O Brasil é o país mais avançado, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como combustível, seguido pelos EUA e, em menor escala, pela Argentina, Quênia, Malawi e outros. A produção mundial de álcool aproxima-se dos 40 bilhões de litros, dos quais se imagina que até 25 bilhões de litros sejam utilizados para fins energéticos. O Brasil responde por 15 bilhões de litros deste total. O álcool é utilizado em mistura com gasolina no Brasil, EUA, UE, México, Índia, Argentina, Colômbia e, mais recentemente, no Japão. O uso exclusivo de álcool como combustível está concentrado no Brasil (BIODIESELBR, 2013).

O álcool pode ser produzido de múltiplos tipos de biomassa, sendo a cana-de-açúcar o mais empregado atualmente. Grandes investimentos estão sendo realizados para viabilizar a produção de álcool a partir da celulose, sendo estimado que, em 2020, aproximadamente 30 bilhões de litros de álcool poderiam ser alcançados desta fonte, apenas nos EUA. O ganho ambiental associado ao uso de álcool é bem significativo, pois cerca de 2,3 toneladas de CO_2 deixariam de ser emitidas para cada tonelada de álcool combustível utilizado em relação a gasolina comum, sem considerar outras emissões, como o SO_2 (BIODIESELBR, 2013).

A cana-de-açúcar é a segunda maior fonte de energia renovável do Brasil com 12,6% de participação na matriz energética atual, considerando-se o álcool combustível e a co-geração de eletricidade, a partir do bagaço. Dos 6 milhões de hectares, cerca de 85% da cana-de-açúcar produzida no Brasil está na Região Centro-Sul (concentrada em São Paulo, com 60% da produção) e os 15% restantes

na região Norte-Nordeste. Na safra 2012 foram moídas 430 milhões de toneladas. O bagaço remanescente da moagem é queimado nas caldeiras das usinas, tornando-as auto-suficientes em energia e, em muitos casos, superavitárias em energia elétrica que pode ser comercializada. No total foram produzidos 16,7 bilhões de litros de álcool e uma geração de energia elétrica superior a 3GWh durante a safra. Apesar de todo o potencial para a co-geração, a partir do aumento da eficiência energética das usinas, a produção de energia elétrica é apenas uma das alternativas para o uso do bagaço. Também estão em curso pesquisas para transformá-lo em álcool (hidrólise lignocelulósica), em biodiesel, ou mesmo, para o seu melhor aproveitamento pela indústria moveleira e para a fabricação de ração animal (BIODIESELBR, 2013).

1.10.2. Biodiesel

O Biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação, no qual a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos, ésteres (o nome químico do biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões e farmacêutico).

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do Biodiesel na mistura. É o Biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente.

Eles podem ser usados *in natura* (100%) ou adicionados ao diesel em frações percentuais. As misturas seguem uma proporção volumétrica de 5% e 20% de biodiesel do diesel. A mistura de 5% de biodiesel no diesel é perfeitamente miscível e possui propriedades físico-químicas similares às do diesel mineral (ESCOBAR *et al*., 2009).

Mais de 100 anos atrás, um inventor chamado Rudolph Diesel desenvolveu um motor a diesel que era alimentado por óleos vegetais. Rudolph Diesel usou óleo de amendoim como combustível de um de seus motores na exposição de Paris em 1900 (DERMIBAS, 2003). Podia se produzir biodiesel de diferentes fontes de óleos vegetais (óleo de soja, óleo de palma e de girassol). Esse interesse teve diversas razões das quais: o biodiesel pode substituir o óleo diesel nos aquecedores e

motores de combustão interna, sem maiores ajustes, quase zero emissões de sulfatos, diminuição das emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Por estes motivos diversas campanhas têm sido planejadas em vários países para promover a produção de biodiesel. (CARRARETTO *et al*., 2004).

Os óleos vegetais como combustíveis não foram aceitos na época, porque a produção destes óleos vegetais era mais cara que os combustíveis do petróleo. Com o recente aumento no preço do petróleo e incertezas na disponibilidade do combustível fóssil, existe um interesse em voltar com os estudos de Rudolph Diesel e produzir biodiesel a partir de óleos vegetais para substituir motores movidos a diesel (DERMIBAS, 2002).

Existe uma série de vantagens em utilizar o biodiesel, como: prolongar a vida útil do motor e reduzir as necessidades de manutenção (Biodiesel tem melhor qualidade de lubrificação que o diesel) é mais fácil de manusear, sendo menos tóxico e mais biodegradável (MARTINI e SCHELL, 1997). Reduz algumas emissões por exaustão (porém pode em algumas circunstâncias aumentar outras). (WARDLE, 2003).

O biodiesel é um combustível que pode ser utilizado nos carros ou caminhões, feito a partir de óleos vegetais ou gordura animal. Também é usado em grandes teores em tratores, geradores, locomotivas e em outras máquinas pesadas. As locomotivas da Vale utilizam em sua frota o B20.

Atualmente o biodiesel vendido nos postos pelo Brasil possui 5% de biodiesel e 95% de diesel (B5). O biodiesel só pode ser usado em motores a diesel, portanto este combustível é um substituto do diesel.

Existem muitas espécies vegetais no Brasil que podem ser usadas na produção do biodiesel, como o óleo de girassol, de amendoim, de mamona, de soja, entre outros.

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações, de acordo com o regulamento técnico ANP nº 4/2012, e a nível internacional tem-se a ASTM D6751. Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no *Clean Air Act* de 1990 e autorizado pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. Os óleos vegetais puros não estão autorizados a serem utilizados como óleo combustível. A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de

concentração: Puro (B100), Misturas (B20 – B30), Aditivo (B5), Aditivo de lubricidade (B2).

Como se trata de uma energia mais limpa e menos poluente, o seu uso num motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, numa redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados (BIODIESELBR, 2013).

1.11. **Escalas de reatividade para COV**

Segundo Finlayson e Pitts (2000), diferentes tipos de COV 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.

O conhecimento dessas diferentes reatividades é que possibilita 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 produção do *smog* fotoquímico. No outro lado estão em quantidades significativas os alcenos e aldeídos, que são bem reativos.

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

A escala de reatividade é estruturada de acordo com o ranqueamento dos COV em função de seus potenciais de produção de ozônio.

Em termos gerais, independentemente da escala de reatividade escolhida, a reatividade dos hidrocarbonetos tende a seguir esta 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 de fato importante recordar que o efeito de um dado COV para a produção do O_3 irá depender não só da velocidade de reação deste COV e da natureza de seu mecanismo de reação, como também da natureza do ar onde o COV é emitido, incluindo o efeito de outros poluentes que estão presentes.

Por esse motivo, embora o efeito dos COV na formação do O_3 possa ser medido em experimentos com atmosfera controlada, 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 COV e o desenvolvimento de escalas de reatividade para os COV (CARTER, 1994).

Para quantificar os impactos na produção de O_3 por um especifico COV foi criada a chamada "*incremental reactivity* (*IR*)" ou reatividade incremental em português. Esta é definida como a alteração no O_3 causada pela adição de uma pequena quantidade de um dado COV, dividida pela quantidade de COV incrementada, conforme equação 1.9.

$$IR = \frac{\Delta[O_3]}{\Delta[átomos \quad de \quad C \quad do \quad COV \quad adicionado]} \tag{1.9}$$

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 significantemente das condições do ambiente, principalmente da disponibilidade relativa de NO_x e da relação NO/NO_2. Geralmente, um COV 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).

Com toda esta complexidade envolvida na determinação das escalas de reatividade se fazem necessários estudos específicos destas escalas para diferentes regiões, visto que as concentrações individuais dos COV podem variar significantemente de um local para outro, assim como as relações COV/NO_x. Contudo, deve-se lembrar que as atmosferas urbanas brasileiras apresentam uma composição de COV um pouco diferente das atmosferas ao redor do mundo devido a uma série de fatores como: elevado uso de etanol e GNV (gás natural veicular) como combustível veicular, diferentes composições química do óleo diesel e tecnologia dos motores a diesel e mais atualmente, a inserção do biodiesel no mercado.

1.12. **Modelos de dispersão**

Modelos de dispersão utilizam equações matemáticas descrevendo a atmosfera, a dispersão e os processos físicos e químicos dentro da pluma, para calcular a concentração de vários lugares (HOLMES e MORAWSKA, 2006).

Os modelos de poluição do ar podem classificar-se atendendo às suas aplicações, ou aos seguintes critérios (LORA, 2002):

1. Pela estrutura básica do modelo:
   - ✓ Determinísticos ou não determinísticos (estocásticos);
   - ✓ Estacionário ou dependente do tempo.
2. Pelo marco de referência:
   - ✓ Euleriano;
   - ✓ Lagrangiano.
3. Pela dimensionalidade do domínio computacional:
   - ✓ Unidimensional, bidimensional, tridimensional de múltiplos níveis.
4. Pelo método de resolução das equações do modelo:
   - ✓ Analítico
   - ✓ Numérico

1.12.1. Modelos determinísticos

De acordo com Lora (2002) todos os modelos determinísticos para o cálculo da concentração de poluentes no ar são baseados na equação da difusão. A equação (1.10) mostra como a variação da concentração de um poluente “c”, no tempo “dt”, é função da intensidade da fonte emissora (emissão), do transporte por convecção do vento (convecção) e da difusão molecular e turbulenta.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{u}\nabla c - \nabla \vec{F}_t + Q + R \tag{1.10}$$

Sendo a variável c a concentração de poluentes; u o vetor vento; Q a fonte de emissão do poluente dado; R o termo de remoção dos poluentes; F_t o fluxo turbulento de poluentes.

1.12.2. Modelos caixa

A área urbana é representada por uma ou um conjunto de células, na qual as concentrações horárias de hidrocarbonetos e ozônio são calculados. A caixa assume que as emissões, sejam de fontes pontuais, linha ou área, e são distribuídas homogeneamente por toda a superfície da caixa a qual o volume no interior da caixa é homogêneo. Depois de introduzir as concentrações de poluentes iniciais, de hora em hora, os parâmetros meteorológicos, as taxas de deposição, os fluxos de emissão de CO, NO_x, HC e a especiação dos COV, o modelo utiliza um esquema de reações químicas, em conjunto com a energia irradiada pelo sol para simular a formação de poluentes no interior da caixa (HOLMES e MORAWSKA, 2006).

1.12.2.1. Modelo de caixa *OZIPR*

O modelo de caixas *OZIPR* (*Ozone Isopleth Package for Research*) (GERY e CROUSE, 1990) foi elaborado por encomenda da agência ambiental dos EUA (U.S.EPA) com a finalidade de ser um suporte na previsão de cenários de poluição urbana. Suas principais características são:

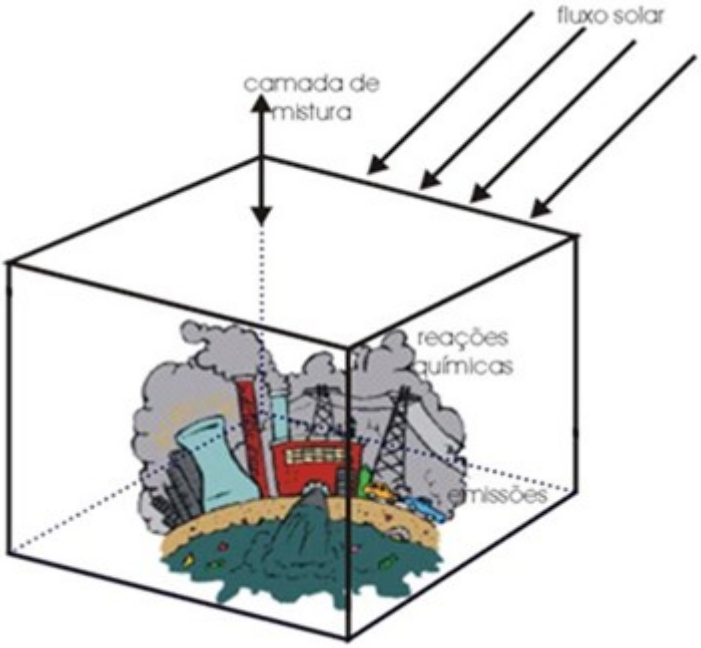
- ✓ Ser um modelo simples, unidimensional, reconhecido como modelo “em caixa” ou de trajetórias, que necessitam dados das concentrações iniciais dos poluentes, das emissões primárias e de parâmetros meteorológicos, com resolução temporal, sem a necessidade de uma descrição espacial desses parâmetros;
- ✓ Permitir o uso de vários modelos químicos, inclusive aqueles com grau de complexidade e detalhamento elevado;
- ✓ Possibilitar realizar múltiplas simulações para diversas condições de compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NO_x), produzindo um gráfico de isopletas para diferentes poluentes secundários em função desses dois precursores, sendo assim uma ferramenta útil na previsão de cenários e planejamento de estratégias de controle ambiental.

De acordo com Corrêa (2003), o *OZIPR* permite a simulação de processos químicos e físicos que ocorrem na troposfera urbana, através de um modelo de trajetórias. Entende-se este modelo como uma coluna de ar que, na base, engloba toda a região de estudo e que se projeta para cima até a camada de mistura da atmosfera, como se fosse uma caixa com uma tampa móvel, a qual 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 de modo a não se expandir horizontalmente.

As emissões provenientes da base da caixa são computadas, assim como as deposições secas e úmidas podem ser implementadas. O esquema pode ser visualizado pela Figura 11.

Figura 11 - Representação esquemática de um modelo de trajetórias



Fonte: CORRÊA, 2003.

Basicamente, os dados de entrada para uma simulação são os dados da localidade de estudo:

- ✓ Especiação dos COV, ou seja, as concentrações individuais das diferentes espécies na mistura de COV;
- ✓ Concentrações iniciais totais de NO, NO_2, COV, CO e CH_4;
- ✓ Dados meteorológicos horários de temperatura, pressão, umidade e altura da camada de mistura;
- ✓ Emissões primárias de NO_x, CO e COV;
- ✓ Localização geográfica e data (para se calcular o fluxo solar actínico);
- ✓ Cobertura de nuvens;
- ✓ Coeficientes de deposição seca e úmida;

- ✓ Modelo químico.

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

Segundo Corrêa (2003), enfatiza que este modelo de trajetórias fornece bons resultados para localidades onde se pode considerar a atmosfera homogênea em toda a sua extensão. Para localidades onde as emissões não são bem distribuídas ou com topografia muito heterogênea devem-se utilizar modelos tridimensionais (3D). Os modelos tipo 3D requerem uma quantidade de dados de entrada maior, visto que são necessários todos os dados acima em uma resolução espacial, tipicamente 4 x 4 km. Na indisponibilidade de dados com essa resolução, opta-se então pelo modelo unidimensional.

1.12.3. Modelos Lagrangianos

Modelos Lagrangianos são semelhantes aos modelos de caixa em que se define uma região de massa do ar como um recipiente contendo uma concentração inicial de poluentes. O modelo Lagrangiano acompanha uma trajetória da caixa movendo na direção do vento, ou seja, a concentração do poluente é um produto de um termo de origem e da concentração inicial, mesclados com a função probabilidade de densidade daquele poluente se mover de um ponto a outro. Assim, estes modelos assimilam variações na concentração devido à velocidade média do fluido, à turbulência dos componentes dos ventos e à difusão molecular (HOLMES e MORAWSKA, 2006). Pode-se concluir que a abordagem de Lagrange descreve a concentração de poluentes com base em propriedades estatísticas dos deslocamentos do fluido.

1.12.4. Modelos Eulerianos

Na abordagem Euleriana, a concentração de uma espécie pode ser descrita num dado ponto e momento, com as coordenadas fixas no espaço e no tempo. Portanto, a posição cartesiana **x** [por exemplo, x = (x, y, z)] e o tempo são variáveis independentes (PETERS *et al.,* 1995). A equação matemática que descreve o tempo

médio de concentração de uma espécie inerte usando a abordagem Euleriana é dada pela equação da continuidade, representada pela equação (1.11).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} u_j C_i + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x_j \partial x_j} + R_i + S_i(x,t) \qquad (1.11)$$

Onde C_i é a concentração de uma dada espécie química, u_j é o componente j do fluido, D_i é a difusividade molecular da espécie, R_i é a velocidade de geração da espécie por reação química, S_i é a velocidade de adição da espécie em uma dada localidade.

As velocidades do fluido e a temperatura devem satisfazer as equações de Navier - Stokes e da energia. Em se tratando de poluentes atmosféricos a presença destes não afeta a meteorologia e a equação 1.11 pode ser resolvida independentemente das equações de momento e energia.

1.12.5. Modelos Gaussianos

O alicerce deste modelo admite que, na condição de estado estacionário, seja no plano horizontal ou no plano vertical, a concentração dos contaminantes segue uma distribuição estatística de Gauss, onde o comprimento da pluma é determinado pelos coeficientes de dispersão. Estes são influenciados pelas classes de estabilidade de Pasquill e tempo de deslocamento a partir da fonte. A distribuição normal da pluma é alterada a grandes distâncias devido aos efeitos de reflexão turbulenta provocados pela superfície terrestre e pela ação da camada limite, quando a altura de mistura está baixa (HOLMES e MORAWSKA, 2006). A função de distribuição Gaussiana pode ser descrita pela equação (1.12).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(x-\bar{x})^2}{2\sigma_x^2}} \qquad (1.12)$$

Onde σ_x é o desvio padrão da amostra, $\bar{x}$ é a média da amostra.

Em suma, de acordo com Lora (2002), para esta modelagem, as seguintes premissas são adotadas:

- ✓ A pluma viaja com uma viagem constante igual à do vento e na mesma direção;
- ✓ As dimensões da pluma são descritas através dos coeficientes de dispersão;
- ✓ A emissão de contaminantes ocorre a partir de uma fonte pontual com uma taxa constante;
- ✓ Acontece reflexão total da pluma na superfície da terra, não havendo deposição nem reação na superfície;
- ✓ O contaminante analisado não se perde por desintegração, reação química ou deposição.

1.12.6. Modelos Fluidos Dinâmicos Computacionais (CFD)

O rápido desenvolvimento dos computadores e algoritmos numéricos possibilita que as técnicas de fluidos dinâmicos computacionais (*CFD*) possam ser realizadas como uma ferramenta de apoio aos estudos de campos de vento e transportes de poluentes em vales urbanos.

O estudo do fluxo de vento e o transporte de poluente dentro e fora dos vales, tem atraído grandes interesses durante as duas décadas passadas, principalmente devido ao aumento dos poluentes urbanos e seus efeitos adversos na saúde humana.

De acordo com Li *et al*. (2006) os dados da saída do modelo do campo de vento pode ser usada com o modelo de transporte de poluente para calcular a distribuição dos poluentes dentro dos vales. Os mais comuns modelos de transporte empregado são os Lagrangeanos, Eulerianos e modelos híbridos Lagrangianos/ Eulerianos.

Os modelos *CFD* utilizam equações de conservação de massa e Navier-Stokes. O método numérico utilizado nos vales pelo modelo *CFD* ainda incluem métodos de diferenças finitas, ou dos volumes infinitos (HOLMES e MORAWSKA, 2006).

1.13. **Modelos comerciais**

A base de quase todos os modelos de qualidade do ar é o *ISC (Industrial Source Complex*) e o *ISCST* (*ISC Short Term*), ambos modelos gaussianos, muito incentivados pela U.S.EPA ao longo das últimas duas décadas. Existem variações destes modelos base, como o Complex dedicado a terrenos acidentados e *o Urban Airshed Model*, que inclui as reações químicas.

O *CTDMPLUS* (*Complex Terrain Dispersion Model*), este modelo é aplicado para fontes fixas e em estado estacionário é um modelo da qualidade do ar que é aplicado para fontes de poluentes localizadas dentro de uma área ou perto de complexos topográficos. O modelo descreve três dimensões da pluma gaussiana. Requer detalhes topográficos e descrição meteorológica detalhada (U.S. EPA, 2013).

O *CMAQ* (*Community Multi-scale Air Quality*) é um modelo euleriano tridimensional de código aberto utilizado pelo governo Americano para implementar ações preventivas no controle dos padrões da qualidade do ar, como gerenciar cenários para cidades, estados e países. O CMAQ combina o atual conhecimento da atmosfera terrestre e o modelo da qualidade do ar com técnicas de computação com multi processos. Geralmente para estimar concentrações de ozônio, particulados, toxicidade e deposição ácida (EPA, 2013).

O *UAM* (*Urban Airshed Model*) é o mais complexo modelo tridimensional desenvolvido pela EPA, auxilia a regulamentação de medidas preventivas no controle das emissões de poluentes nos Estados Unidos. Principalmente utilizado para estudo fotoquímico da qualidade do ar, principalmente na formação do ozônio (EPA, 2013).

O *CIT* (*California Institute of Technology*) é um modelo fotoquímico, baseado na solução numérica de equação de difusão atmosférica. O modelo CIT descreve a formação e transporte de poluentes quimicamente reativos, na camada limite planetária, incluindo a formação de ozônio. As características do modelo CIT para São Paulo são descritas em Ulke& Andrade (2001), Sánchez-Ccoyllo *et al*. (2006), e Sánchez-Ccoyllo *et al*. (2007).

1.14. **Estimação de parâmetros**

Os trabalhos apresentados anteriormente por Orlando (2008), Garcia (2012), Nova (2012), Alvim (2013) e Souza (2011), utilizaram a ferramenta do OZIPR para simular a atmosfera de grandes cidades brasileiras. Porém, optaram por realizar o ajuste dos parâmetros do modelo de forma manual, ou seja, cada ajuste de emissão, altura da camada de mistura, e taxa de deposição foram realizadas na base da tentativa e erro ao verificar a aproximação dos dados obtidos pelo simulador contra os dados experimentais. Esta tentativa consumia muito tempo, já que não aplicava uma metodologia reconhecida e a solução para o problema às vezes não era o ótimo que poderia ser obtido por métodos heurísticos de resolução.

O processo de estimação de parâmetros é na verdade a minimização de uma função objetivo por um certo ou ajuste dos parâmetros do modelo, sendo a função objetivo uma medida da distância entre os dados experimentais e as predições do modelo. Uma função objetivo bastante utilizada é a função de mínimos quadrados, que mede a soma dos desvios quadráticos do modelo em relação ao experimento. Porém, quando a diferença na grandeza das variáveis medidas é significativa, ou mesmo quando os erros associados às medições experimentais são diferentes, a aplicação da função de mínimos quadrados se torna inadequada. Neste caso, a utilização da função de máxima verossimilhança, que maximiza a probabilidade de serem percebidos os valores experimentais verdadeiramente obtidos, deve ser eleita. Essa função considera os erros associados para cada medida e, portanto, a diferença relativa da ordem de grandeza das 2 variáveis. Além disso, a utilização da função de máxima verossimilhança admite uma análise estatística rigorosa dos resultados da estimação.

Uma vez estabelecida a função objetivo, a próxima etapa é a sua minimização por meio do ajuste dos parâmetros com a finalidade de obter-se um modelo com a melhor predição possível. Os métodos de minimização tradicionalmente aplicados na estimação de parâmetros são métodos determinísticos, nos quais, a partir de uma estimativa inicial dos parâmetros, procura-se o mínimo da função objetivo. Dentre os métodos determinísticos, evidenciam-se os métodos de Newton, os quais fazem uso do gradiente e da matriz Hessiana da função objetivo. As principais qualidades destes métodos são a rápida convergência e a alta precisão dos valores obtidos.

Todavia, devido à frequente não linearidade encontrada nos modelos matemáticos utilizados na engenharia química (mais precisamente nos fenômenos atmosféricos), a minimização da função objetivo pode apresentar uma série de dificuldades, dentre as quais se destacam, entre outros, a presença de mínimos locais, a alta correlação entre os parâmetros, o desconhecimento de uma boa estimativa inicial dos parâmetros e a presença de parâmetros não significativos.

Deste modo, a aplicação dos métodos tradicionais fica muito comprometida, pois a sua eficiência depende especialmente de uma boa estimativa inicial. Por outro lado, estes métodos não são capazes de realizar uma busca global, e para que o ótimo global seja identificado é necessária, mais uma vez, uma boa estimativa inicial dos parâmetros.

Para superar essas dificuldades, os métodos heurísticos de otimização aparecem como uma opção eficiente e robusta. Estes métodos são caracterizados por um caráter aleatório na procura do ótimo, um grande número de avaliações da função objetivo e por realizarem uma busca global em toda a região de interesse. Além de tudo, estes métodos não dependem de uma boa estimativa inicial dos parâmetros e não utilizam derivadas (gradiente e matriz Hessiana) durante a otimização, o que garante a robustez do método, mesmo em problemas com parâmetros não significativos.

Dentre os métodos heurísticos o Enxame de Partículas faz uma analogia com o comportamento social dos animais (pássaros, peixes, abelhas etc.), em que o enxame de partículas troca informações entre si para achar o ótimo global da função objetivo. Este método se distingue por sua simplicidade, eficiência e robustez. Uma característica interessante deste método é marcada por uma busca de caráter global no começo do procedimento que, ao longo das iterações, torna-se local, quando ocorre a convergência final das partículas. Ou ainda, de forma mais detalhada, no início é realizada uma busca global, permitindo a localização de possíveis mínimos globais; em seguida, o caráter local da busca permite aumentar a precisão do valor obtido. Esta peculiaridade, além de aumentar a probabilidade de se encontrar o mínimo global, garante uma boa precisão do valor obtido e uma boa exploração simultânea da região próxima ao mínimo, propiciando uma boa representação da região de confiança dos parâmetros por meio da utilização das avaliações da função objetivo realizadas pelo método durante a minimização (SCWAAB, 2005).

Os primeiros trabalhos onde o procedimento de estimação de parâmetros foi Abordado e apresentados por Legendre, em 1806, e Gauss, em 1809. Apesar de Legendre ter sido o pioneiro a publicar o uso do método dos mínimos quadrados, Gauss reivindicou o uso deste método já em 1795, o que concede a Gauss o reconhecimento de ter sido o primeiro a utilizar esta importante ferramenta para a estimação de parâmetros (BECK e ARNOLD, 1977, *apud* SCHWAAB, 2005).

Ainda que Gauss tivesse oferecido fundamentos estatísticos ao método de mínimos quadrados, mostrando que as estimativas obtidas por este método maximizam a densidade de probabilidade para uma distribuição normal dos erros, antecipando desta maneira o método de máxima verossimilhança, Gauss e seus contemporâneos preferem justificativas puramente heurísticas para utilização do referido método (BARD, 1974, apud SCHWAAB, 2005).

Os trabalhos posteriores, discutidos ainda no século XIX, realizados pelo próprio Gauss e ainda por Cauchy, Bienaymé, Chebyshev, Gram, Schmidt e outros, se concentraram nos aspectos computacionais do ajuste linear por mínimos quadrados. Inicialmente no século XX, o desenvolvimento de métodos estatísticos de estimação, foi objetivo do estudo de Karl Pearson e R. A. Fisher. É atribuído a R. A. Fisher, apesar de baseado nas idéias de Gauss, o avanço do método de máxima verossimilhança, incluindo a análise das propriedades da estimação como consistência, eficiência e suficiência (SEAL, 1967; HIMMELBLAU, 1970; BARD, 1974, apud SCHWAAB, 2005).

O surgimento dos computadores possibilitou o uso de métodos numéricos para estimação de parâmetros, visto que este procedimento abrange a busca do mínimo de uma função não linear. Bastantes métodos que levam os nomes de Newton, Gauss e Cauchy, e que eram conhecidos há muito tempo, puderam finalmente ser aplicados de maneira intensiva aos mais diferentes problemas práticos de estimação, nas mais distintas áreas (BARD, 1974, apud SCHWAAB, 2005).

1.15. **Função objetivo**

Uma definição estatisticamente rigorosa da função objetivo é o ponto de crucial importância no procedimento de estimação de parâmetros. É a partir da definição da função objetivo que as análises estatísticas dos resultados podem ser

feitas com a rigidez necessária. Uma forma de inserir uma interpretação estatística rigorosa no procedimento de estimação de parâmetros é através da definição da função de máxima verossimilhança.

Por outro lado, se as medidas das variáveis dependentes são realizadas de forma a não existir correlação entre elas; isto é, se os desvios entre as variáveis dependentes não estão correlacionados, a função objetivo pode ser reescrita em uma forma conhecida como função de mínimos quadrados ponderados que é a introdução da divisão da Equação 1.13 pela variância.

$$\mathrm{F}obj = \sum_{i=1}^{N\exp} \frac{(Y_i^{\mathrm{mod}}(x) - Y_i^{\exp})^2}{\sigma_i^2} \tag{1.13}$$

Onde: Y^{mod} é função do modelo e Y^{exp} é a função experimental, σ^2 é a variância e x são os parâmetros do modelo.

1.16. **Função distribuição**

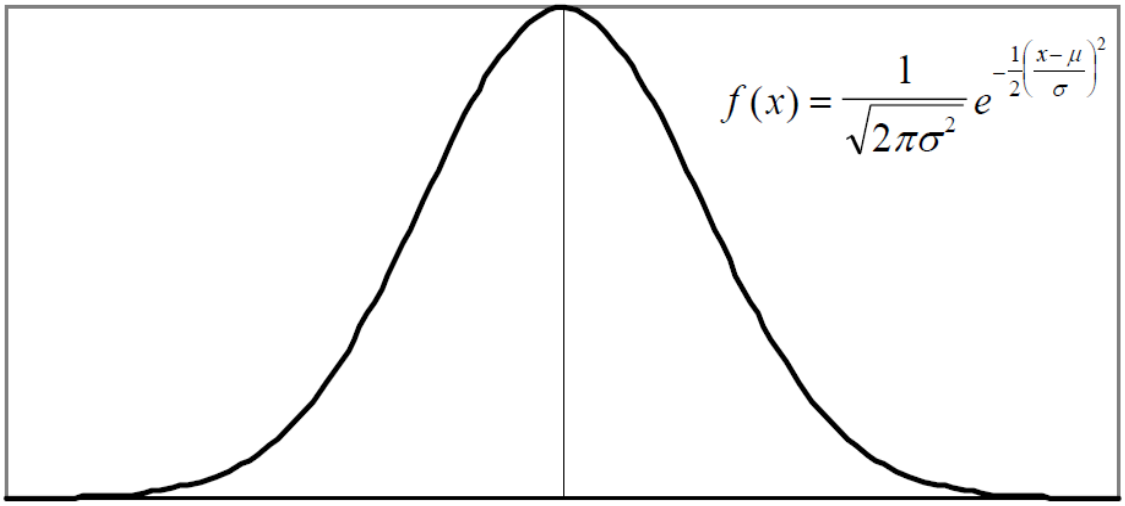
Este modelo de distribuição estabelece que os valores mais frequentes (isto é, os valores a que correspondem as maiores probabilidades) se encontram em torno da média (estimativa do valor médio ou esperança matemática) da variável aleatória; quanto mais afastados os valores estão da média (este afastamento é quantificado em termos de variância ou segundo momento em relação à média), quer acima quer abaixo desta (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). Esta interpretação imediata da lei de distribuição normal esta apresentada pela Equação 1.14. Conforme ilustrado na Figura 12.

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \tag{1.14}$$

Onde: μ é a média e σ o desvio padrão.

A Equação 1.14 será utilizada como a função que rege o comportamento das emissões nos horários de pico da manhã e a tarde, pela combinação de duas parcelas, resultando em uma distribuição bimodal.

Figura 12 - Distribuição Normal de Gauss



2. METODOLOGIA

A química da atmosfera e a meteorologia são ciências que usam modelos não lineares, logo as previsões de parâmetros da qualidade do ar são difíceis de serem realizadas. A qualidade do ar depende das emissões, da meteorologia e da topografia, sendo esta última constante. Porém, os dados necessitam ser refinados antes, caso contrário, poderão levar à falsas conclusões.

Os dados empregados neste estudo foram coletados pela estação móvel de monitoramento da qualidade do ar da SMAC (Secretaria Municipal do Meio Ambiente) da Prefeitura da cidade do Rio de Janeiro. O banco de dados foi construído utilizando os dados coletados na estação meteorológica na UERJ, entre os meses de novembro de 2011 a março de 2012, durante parte da época da primavera e do verão. Porém, neste trabalho foi utilizado somente dados referentes ao período de verão entre os dias 21 de dezembro de 2011 a 21 de março de 2012.

As variáveis englobadas neste estudo foram: NO_2, NO, NO_x, CO, COV, O_3, velocidade escalar do vento (VEV), radiação solar global (RSG), temperatura (TEM), umidade relativa (UR) e precipitação pluviométrica (PP). A variável PP foi utilizada como um dos critérios para determinar a retirada dos dados dos dias chuvosos. Quando o seu valor se apresentava diferente de zero, estes dados eram expurgados do banco. Após esta avaliação, a referida variável foi desconsiderada das análises futuras de previsão. Vale ressaltar que a estação meteorológica da UERJ, apresentava dados pluviométricos pouco confiáveis, pois no mês de Janeiro costuma chover bastante e os dados desta variável estavam zerados. Foi preferível utilizar dados pluviométricos da estação meteorológica mais próxima, que se encontra no parque nacional da Tijuca. A fonte dos dados foi obtida pelo Sistema Integrado de Dados Ambientais (SINDA).

Em termos gerais, retiraram-se os dados obtidos em dias de chuva, pois esta promove uma limpeza da atmosfera e reduz os teores dos poluentes. Além disso, os dados obtidos nos sábados, domingos e feriados precisam ser removidos, pois as emissões de fontes veiculares são reduzidas e com isso as concentrações de poluentes são muito diferentes daquelas dos dias úteis. Os dados noturnos também devem ser removidos, pois à noite a camada de mistura da atmosfera é muito baixa, o que aumenta a concentração de alguns poluentes primários e também a reação

fotoquímica é praticamente inexistente. Outro ponto relevante é a remoção de dados incompletos e nesse caso, para a montagem do banco de dados foram consideradas somente as amostras que possuíam todos os valores das variáveis presentes, ou seja, quando faltou uma medida de uma variável em um determinado horário (média horária), todos os valores daquela amostra (linha) foram excluídos.

Os dados da estação são coletados pelos analisadores automáticos e pelos sensores meteorológicos na ordem de segundos a poucos minutos, dependendo da variável e os dados utilizados neste trabalho são médias horárias de cada variável.

2.1. **Construção do modelo**

O OZIPR necessita de algumas variáveis de entrada. Os tópicos a seguir detalham cada variável de entrada. Como são obtidas e ou tratadas, para a inserção no OZIPR.

2.1.1. Localização da estação móvel

A estação móvel na UERJ - *Campus* Maracanã encontrava-se localizada, como ilustrado na Figura 13, na Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, na cidade do Rio de Janeiro (Latitude 22° 91´S e Longitude 43° 23 O). Estava posicionada dentro de um estacionamento, o que gera uma atmosfera estagnada ocasionada pela concentração de emissões evaporativas advindas dos veículos estacionados. A UERJ Campus Maracanã fica situada entre duas vias de grande tráfego, a Rua São Francisco Xavier e a Avenida Radial Oeste, que é composta por duas pistas com quatro faixas por sentido. Segundo o *site* da prefeitura do Rio de Janeiro possui um tráfego da ordem de 119 mil veículos/dia (CCR, 2012). Esse fluxo de veículos origina-se predominantemente na área da Tijuca e adjacências e do grande Méier.

Figura 13 - Localização da Estação Móvel – Estacionamento UERJ

Fonte: Adaptado de Google Maps.

2.1.2. Obtenção dos dados de emissões de poluentes

Os valores de emissões para CO, NO_x e COV devem ser inseridos no *OZIPR* usando-se a unidade $kg \cdot km^{-2} h^{-1}$. Para a obtenção destes valores foi tomada como base a estimativa de emissão do relatório anual da qualidade do ar pelo INEA em 2009 (Tabela 6). Segundo este relatório são emitidos em média por ano 321.000 toneladas de CO, 90.500 toneladas de NO_x e 79.300 toneladas de HC. A cidade do Rio de Janeiro possui uma área urbanizada de aproximadamente 1.255 m^2. 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, como demonstrado nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3 (ORLANDO, 2008). O relatório anual da qualidade do ar deveria ser atualizado anualmente, porém o relatório mais recente e que possui as taxas de emissões são referentes ao ano de 2009. Contudo os valores de emissões médias que serão inseridos no *OZIPR*, são utilizados apenas para ter uma orientação e uma ordem de grandeza utilizada na média de 6:30h às 17:30h.

$$321000\frac{t}{ano}x1000\frac{kg}{1t}x\frac{1}{1255km^2}x\frac{1ano}{313dias}x\frac{1dia}{18h}\rightarrow 45kg.km^{-2}.h^{-1}\text{ de CO} \quad (2.1)$$

$$90500\frac{t}{ano}x1000\frac{kg}{1t}x\frac{1}{1255km^2}x\frac{1ano}{313dias}x\frac{1dia}{18h}\rightarrow 13kg.km^{-2}.h^{-1}\text{ de } NO_x \quad (2.2)$$

$$79300\frac{t}{ano}x1000\frac{kg}{1t}x\frac{1}{1255km^2}x\frac{1ano}{313dias}x\frac{1dia}{18h}\rightarrow 11kg.km^{-2}.h^{-1}\text{ de COV} \quad (2.3)$$

Assim, é possível obter uma estimativa das taxas de emissão desses poluentes, em $kg \cdot km^{-2}h^{-1}$.

2.1.3. Medição da concentração dos poluentes da estação meteorológica

As informações sobre a medição da concentração dos poluentes pela estação móvel foram retiradas de estudos anteriores, onde foram descritos de forma mais detalhada os analisadores empregados.

Cabe ressaltar que a modelagem do ozônio foi realizada a partir de dados fornecidos pela Estação de Monitoramento Móvel da SMAC, sendo que não foram comprovadas as calibração dos monitores. Além disso, a simulação do ozônio usou um programa que considera a atmosfera homogênea, ou seja, os poluentes não sofrem diluição com a interferência dos movimentos das massas de ar horizontais da RMRJ. A topografia da RMRJ é bastante diversificada, apresentando morros e vales que em alguns casos dificultam e em outros facilitam a dispersão dos poluentes.

Para as medições do CO foi utilizado o analisador da Ecotech modelo EC9830. Um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda igual a 4,6 µm incide na amostra de ar onde ocorre a absorção da radiação pelo CO. Essa amostra de ar fica contida em uma câmara de percurso ótico de 30 – 40 cm e para aumentar a sensibilidade da medida, utilizam-se espelhos para quadruplicar o

percurso ótico (ECOTECH, 2013). Realizam-se medidas na faixa de 0 a 200 ppm com limite de detecção de 50 ppb.

Para as medições dos NO_x foi utilizado o analisador da Ecotech modelo EC9841, realizando medidas na faixa de 0 a 20 ppm com limite de detecção de 0,4 ppb. Usando-se fenômeno da quimiluminescência, seu princípio se baseia na reação do NO com o O_3, que produz moléculas de NO_2 em estado eletrônico excitado. Quando as moléculas de NO_2 decaem para um estado de menor energia emitem radiação na região do ultravioleta (190 – 410 nm), com uma intensidade linear proporcional à concentração de NO (ECOTECH, 2013).

Para as medições do O_3 foi utilizado o analisador da Ecotech modelo EC9810, que realiza medidas na faixa de 0 a 20 ppm com limite de detecção de 0,5 ppb. Seu princípio se baseia na absorção de radiação ultravioleta pelas moléculas de O_3, no comprimento de onda de 254 nm. A concentração de O_3 existente é diretamente proporcional à quantidade de radiação ultravioleta absorvida, conforme descreve a lei de Lambert-Beer (ECOTECH, 2013).

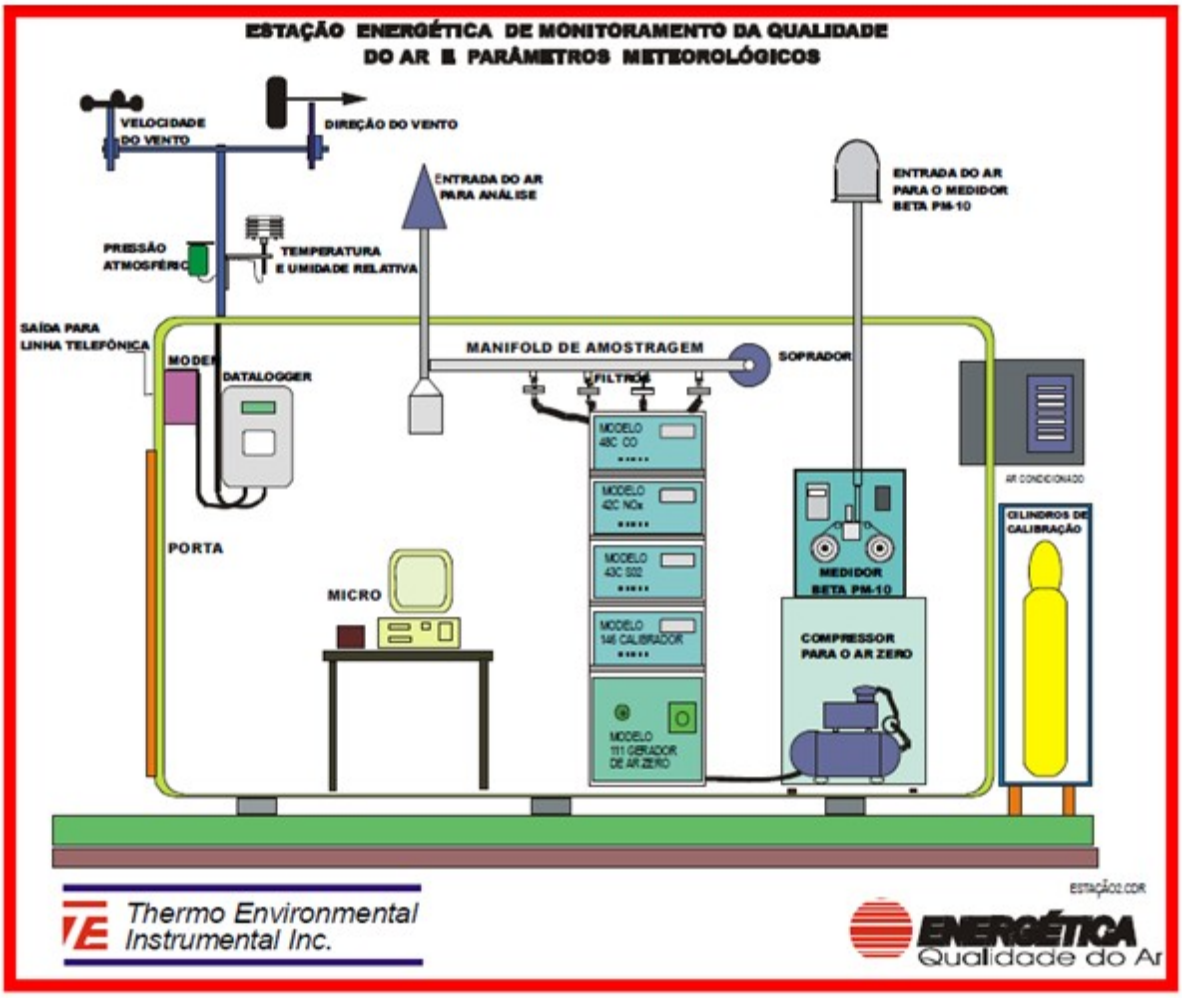
2.1.4. Dados meteorológicos

As variáveis meteorológicas medidas durante as coletas de dados foram: Temperatura (°C), Umidade Relativa (%), Radiação Solar Global ($W \cdot m^{-2}$), Velocidade Escalar do Vento ($m \cdot s^{-1}$), e Precipitação Pluviométrica (mm). A Figura 14 ilustra um esquema da Estação Móvel, apresentada no *site* da Energética, representante da *Thermo Environmental Instruments* (TEI) no Brasil.

Uma estação de monitoramento da qualidade do ar é um conjunto de equipamentos conectados a um sistema de controle que realiza a aquisição dos dados, o envio destes dados a uma estação de controle e de um sistema de calibração. O sistema de aquisição de dados meteorológicos opera de forma autônoma em relação aos analisadores de gases. Em geral, os medidores de velocidade do vento, direção do vento, temperatura, umidade relativa e radiação solar são posicionados a 10 m de altura, para evitar os efeitos do solo. Os analisadores de gases partilham um mesmo sistema de tomada de ar, que distribui para os analisadores parcelas de ar através de um *manifold*. Dois equipamentos são considerados essenciais para um bom funcionamento de uma estação deste tipo. O primeiro é um gerador de ar zero, que purifica o ar ambiente por uma série de

peneiras moleculares, sílica gel e carvão ativo para que possa ser ajustado o zero dos analisadores. Outro equipamento essencial é o multicalibrador que realiza a calibração dos analisadores. Ao multicalibrador são conectados cilindros de gases contendo padrões gasosos de NO, CO, SO_2, entre outros. O multicalibrador realiza misturas aleatórias periódicas para a calibração dos analisadores. Uma periódica manutenção e calibração dos equipamentos, aliada a um correto posicionamento da estação é essencial para que dados confiáveis sejam gerados.

Figura 14 - Esquema da Estação Móvel da Thermo Environmental Instruments



Fonte: Site Energética.

2.1.5. Estatística descritiva – tratamento dos dados meteorológicos

A estatística descritiva é útil para realizar uma análise inicial do conjunto de dados a ser estudado. Com a utilização de técnica como o diagrama de caixas é possível visualizar a presença de pontos atípicos e avaliar o comportamento das amostras e das variáveis.

2.1.5.1. *Box – plot (box and whisker)*

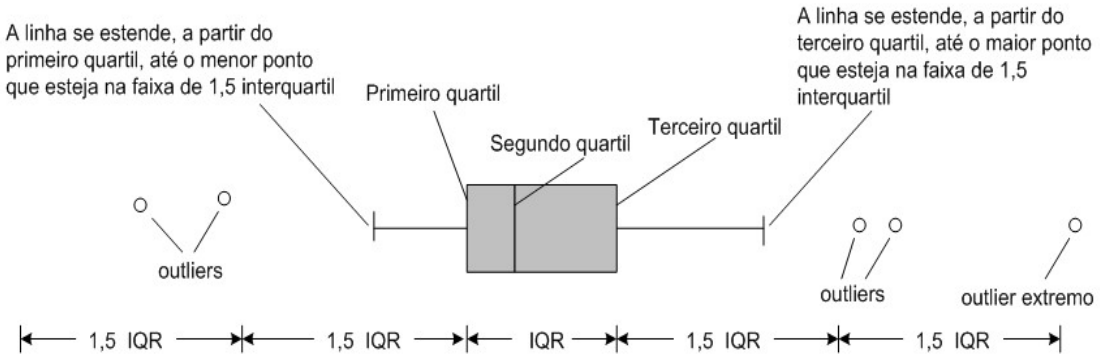
O *Box Plot* é uma ferramenta desenvolvida pelo estatístico americano John Tukey em 1977 para representação gráfica de dados da distribuição de uma variável quantitativa em função de seus parâmetros. Trata-se de um diagrama que permite visualizar a dispersão e assimetria da distribuição dos dados e se faz útil para dispor variáveis que apresentam ampla variabilidade, sendo indicado como alternativa para comparação gráfica entre grupos de observações de uma mesma variável. Este método descreve simultaneamente informações importantes de um conjunto de dados, a respeito da dispersão, média, desvio de simetria e visualização de pontos anômalos (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). O diagrama é composto por 5 divisões: menor valor (x1), os quartis (Q1, Q2 e Q3) e o maior valor (xn), e para sua composição são considerados os quartis e os limites da distribuição, o que contribui para denotar o posicionamento da distribuição na escala da variável.

A Figura 15 apresenta o diagrama de caixa e sua composição. A escala de medida da variável é denotada pela linha horizontal do quadro. Na caixa é possível identificar os quartis Q1, na esquerda, e Q3 na direita. Separando ambos, existe a Mediana da distribuição. Os quartis subdividem a distribuição de acordo com a proporção das frequências observadas, separando um conjunto de dados em quatro partes iguais, onde Q1 = 1° quartil, compreendendo 25% dos elementos,Q2 = 2° quartil, com 50% dos elementos (coincidindo com a mediana) e Q3 = 3°quartil com 75% dos elementos. Exatos 50% da distribuição têm seus valores abrangidos pela caixa, e as linhas horizontais deixando-a pelos lados estabelecem os limites inferior (LI) e superior (LS) da distribuição. Entre esses limites encontram-se seus valores típicos. Os limites são determinados através da distância entre os dois quartis (Q1, Q3), denominada *interquartile range* (IQR) ou faixa interquartil em português, e pode ser definida por IQR = Q3 – Q1. São chamados de *outliers* os pontos atípicos que

apresentam mais de 1,5 IDQ e menor que 3,0 IQR, são denominados como pontos extremos (*), valores com afastamento superior a 3,0 IQR.

No estudo em questão, o diagrama de caixas proporciona a visualização da variabilidade dos dados e possíveis pontos atípicos (extremos) estes retirados do estudo. Servindo como um pré-tratamento do banco de dados.

Figura 15–Esquema *Box Plot*



Fonte: Adaptado de MONTGOMERY e RUNGER, 2009.

2.1.6. Especiação dos COV

É essencial para um estudo da qualidade do ar conhecer a reatividade da mistura de COV, pois estes são os precursores do ozônio troposférico.

Para este trabalho, foi realizada uma campanha de amostragem para medidas de COV, no período do verão, entre os dias 03 de janeiro a 02 de fevereiro de 2012, no estacionamento da UERJ ao lado da Estação Móvel de Monitoramento da qualidade do ar da Secretaria de Meio Ambiente do Rio de Janeiro (SMAC).

Duas amostras foram coletadas em cada dia, totalizando doze amostras com duração de amostragem de 1 hora. Os horários das amostragens foram: 06:30h as 07:30h e 07:30h as 08:30h, para os dias 03, 04, 09, 16 e 27 de janeiro e 02 de fevereiro de 2012.

Por estar localizada em um estacionamento, as concentrações dos COV podem ter sido incrementados por emissões fugitivas dos veículos estacionados. No entanto, de maneira geral, todas essas questões, somadas às características urbanas da região de estudo podem ser consideradas representativas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Para calcular as concentrações iniciais de COV presente na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro, faz-se necessário utilizar um mecanismo para conhecer as concentrações de cada grupo em termos de ppmC (partes por milhão em base de carbono). Essa informação deve ser obtida, preferencialmente, a partir de medidas das concentrações em μg m^{-3} das espécies a serem estudadas, no horário de 6 às 9 da manhã, período no qual, em geral, emite-se a maior quantidade de poluentes devido ao engarrafamento matinal e ao fato de, nesse horário, a fotoquímica ainda ser pouco atuante. Esse valor de concentração é então usado na Equação 2.4 para se determinar as concentrações de cada COV em ppmC.

$$ppmC = \frac{Concentração_i\,(\mu g \cdot m^{-3})\,x\,N^o Carbonos}{40{,}9 \times PesoMolecular} \tag{2.4}$$

Em seguida calcula-se a fração de cada espécie do grupo em relação aos demais, segundo a Equação 2.5.

$$Fração_i = \frac{ppmC\,x\,N^o Carbono}{\sum ppmC_i} \tag{2.5}$$

Os somatórios das ***i*** espécies das equações 2.4 e 2.5 fornecem então as frações de ppmC e os números médios de átomos de carbono (NC) de cada grupo ***j***, como nas equações 2.6 e 2.7.

$$ppmC_j = \sum ppmC_i \tag{2.6}$$

$$NC_j = \sum Fração_j \tag{2.7}$$

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 2.8 e 2.9.

$$Fração_{ppmC} = \frac{ppmC}{\sum ppmC_i} \tag{2.8}$$

$$Fração_{NCi} = \frac{NC}{\sum NC_i} \tag{2.9}$$

Para facilitar as contas anteriores, foi desenvolvida uma planilha eletrônica que efetua esses cálculos de modo automático, bastando o usuário entrar com as concentrações (em μg·m^{-3}) das espécies, conforme descrito.

2.1.7. Análise de COV

A metodologia de amostragem dos hidrocarbonetos utilizada neste trabalho foi baseada na metodologia TO-15 da U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (U.S.EPA, 1999a; 1999b), que consiste na amostragem realizada em botijões de aço inoxidável (*canisters),* seguida 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 gás inerte umedecido 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.

Escolheu-se as primeiras horas do dia para se determinar a especiação da mistura de COV, pois neste horário as emissões primárias são dominantes, pela pouca presença da luz solar e a atmosfera tende a estar isenta de poluentes secundários como o ozônio.

Foi empregado um restritor de fluxo de 1 h para que o enchimento do *canister* não sofresse influencia de uma corrente de ar instantânea e não representativa.

Finalizadas as amostragens, a válvula do *canister* era fechada. Posteriormente, os *canisters* amostrados foram levados ao Laboratório de Monitoramento Ambiental da Faculdade de Tecnologia para serem realizadas as análises químicas. Um esquema e uma foto do sistema de limpeza dos *canisters*, utilizado neste trabalho, pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16 - Foto do sistema de limpeza utilizado neste trabalho com 4 canisters, *Entech* modelo 3100.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo Varian 450GC com um detector de espectrometria de massas 220MS. 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 17).

Figura 17 - Sistema de cromatografia gasosa para análise de COV contidos em canisters

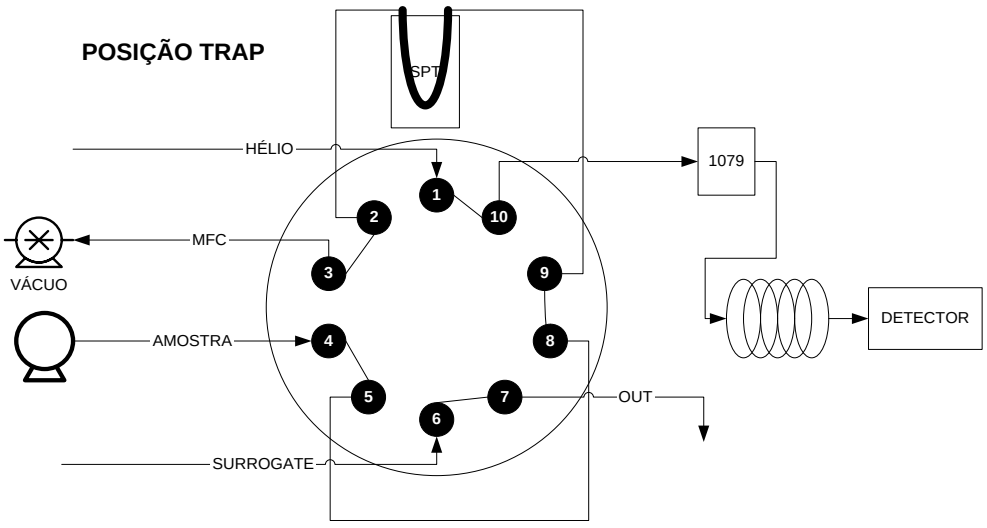
Isso permite a entrada de quantidade conhecida do ar amostrado para dentro de um *loop*, onde é efetuada a pré-concentração criogênica da amostra. Na pré-concentração, a amostra passa por um tubo de aço inox de 9 cm de comprimento,

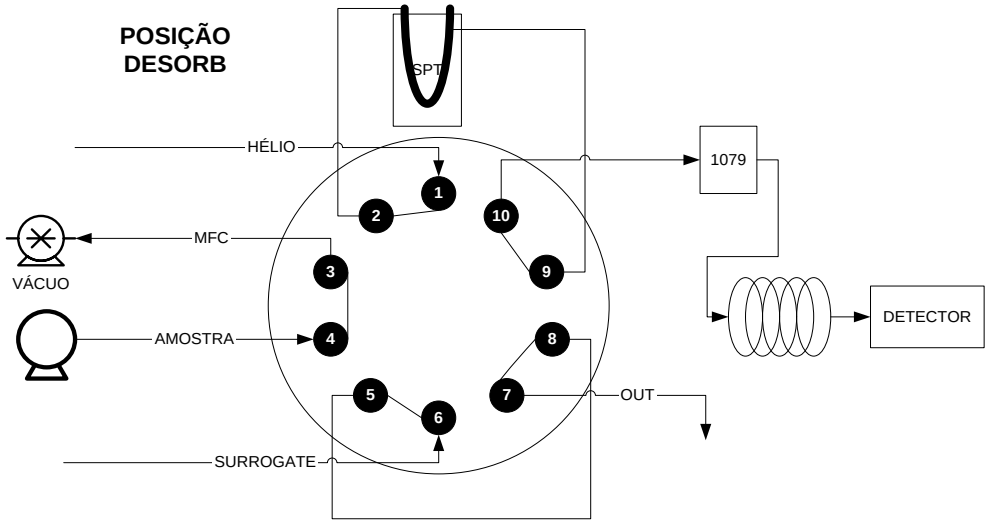
empacotado com peneiras moleculares (Tenax/Carbopack B). Durante a passagem da amostra pelo pré-concentrador, este está imerso em CO_2 líquido a uma temperatura de -70ºC. Após a pré-concentração, a amostra é enviada à coluna cromatográfica pelo processo de aquecimento. A temperatura do SPT iniciou a -70°C, mantido até 4,5 min, seguido de um aquecimento de até 200°Cem 1 min. Como fase móvel foi empregado Hélio 5.0 a 1,6mL min^{-1}.

A coluna utilizada foi uma DB1 com 60m com espessura de filme de 1,6 µm e diâmetro de 0,32 mm. Utilizando a biblioteca espectral NIST 98 do espectrômetro de massas, foi possível identificar cerca de 30 COV. A quantificação foi realizada contra um padrão de 20 ppb de precursores de ozônio (*Scott Specialist Ozone precursor mix– 58 components*).

Na Figura 18 está apresentado o esquema de concentração dos COV no loop criogênico. Na posição TRAP a amostra está sendo concentrada no *loop* e o oxigênio e nitrogênio da atmosfera não é acumulado. Na posição DESORB os COV são transferidos para dentro da coluna.

Figura 18 - Esquema do concentrador criogênico dos COV por cromatografia de fase gasosa.



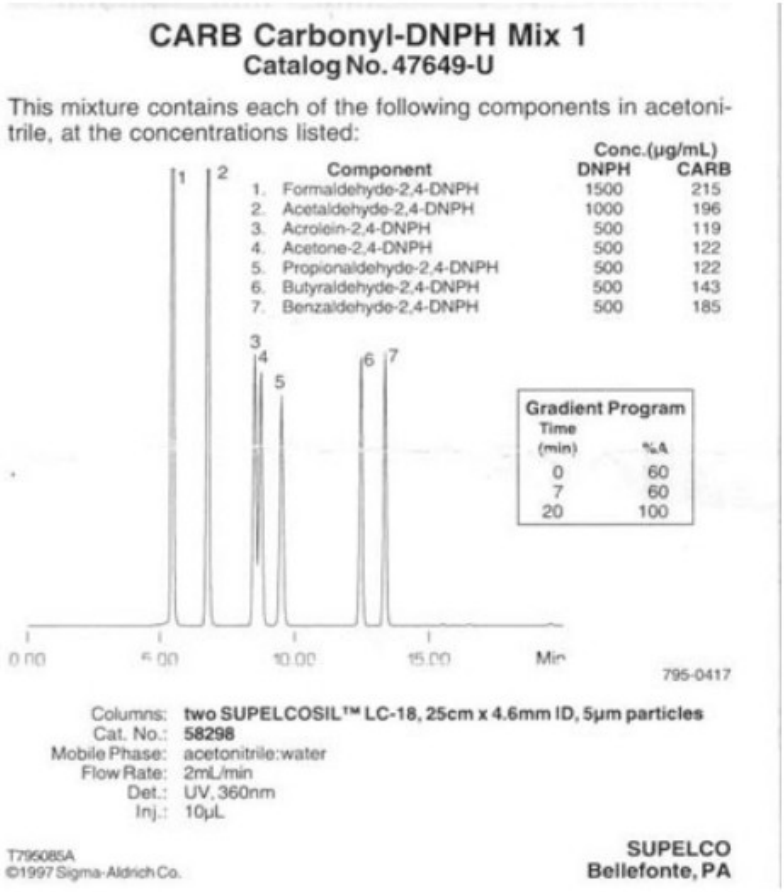


Como a metodologia TO-15 é focada nos COV apolares ou com baixa polaridade, não é possível a amostragem de carbonilas com *canisters*. Então foi utilizada a metodologia TO-11A da U.S.EPA que emprega a reação das carbonilas com a 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH). As carbonilas foram amostradas por intermédio de uma bomba de ar (*KNF UNMP850 KNDF*) a uma vazão de 1,0 L min^{-1}, durante o mesmo período de amostragem dos *canisters*.

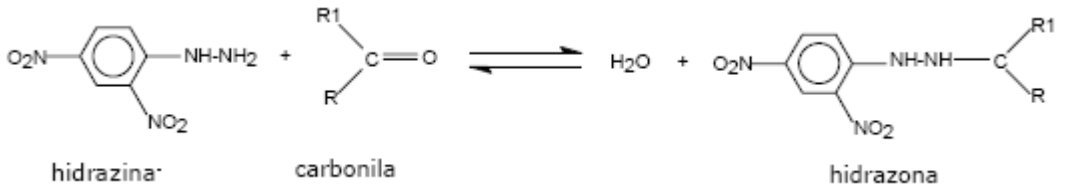
A quantificação e a identificação foram realizadas utilizando-se misturas padrão supelco (*CARBCarbonyl-DNPH* Mix 1) (Figura 19) que contém 7 aldeídos: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído, conforme especificação do fabricante. Os padrões foram preparados em várias concentrações, sempre na faixa de 0,1 a 1,5 mg L^{-1}, usando como solvente a acetonitrila, sempre objetivando obter um coeficiente de correlação superior a 0,99 para as curvas de calibração, usando a metodologia de padronização externa.

A determinação das concentrações dos compostos é obtida através de cálculos com áreas ou alturas dos picos, que representam a separação das moléculas dos compostos dentro da coluna do cromatógrafo. Assim, o primeiro pico é a *DNPH*, o segundo o formaldeído, o terceiro o acetaldeído, assim sucessivamente, de forma que cada composto carbonílico tem sua identificação dada pela mistura padrão. Logo, construiu-se a planilha das concentrações dos compostos carbonílicos.

Figura 19 - Cromatograma da mistura padrão Supelco, fornecida pelo fabricante



Durante essa amostragem as carbonilas são convertidas nas respectivas hidrazonas provenientes da DNPH, como descrito na reação 2.10.



(2.10)

As hidrazonas formadas nos cartuchos de amostragem foram extraídas com acetonitrila e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), fazendo-se uso de duas colunas C18 em série (25 cm x 4,6 mm, 5,0 µm) para promover a separação. Em seguida, faz-se a detecção das mesmas por ultravioleta na faixa dos 365 nm.

Foi empregado um cromatógrafo de fase líquida Perkin Elmer series 200 (Figura 20), com bomba binária, injetor automático e forno de colunas a 30°C. A fase móvel empregada foi uma mistura de acetonitrila 1:1 água a uma vazão de 2,0 L min^{-1}.

Figura 20 - Cromatógrafo de de fase líquida. Cromatógrafo*Perkin Elmer* Série 200.

2.1.8. Concentração inicial de CO, NO_x, temperatura, umidade relativa e altura da camada de mistura

Para calcular as concentrações iniciais de CO e NO_x foram utilizados os valores médios no período das 6:30h dos meses de janeiro a fevereiro de 2012. Os valores foram obtidos da estação meteorológica localizada na UERJ *Campus* Maracanã, conforme Tabela 8 que mostra a concentração inicial utilizada neste trabalho.

Tabela 8 - Concentrações iniciais de CO, NO_x, COV, para a cidade do Rio de janeiro nos meses de janeiro a fevereiro de 2012.

Composto ou Grupo	Concentração Inicial

CO	0,49 ppm
NO_x	0,09 ppm
COV	1,12 ppmC

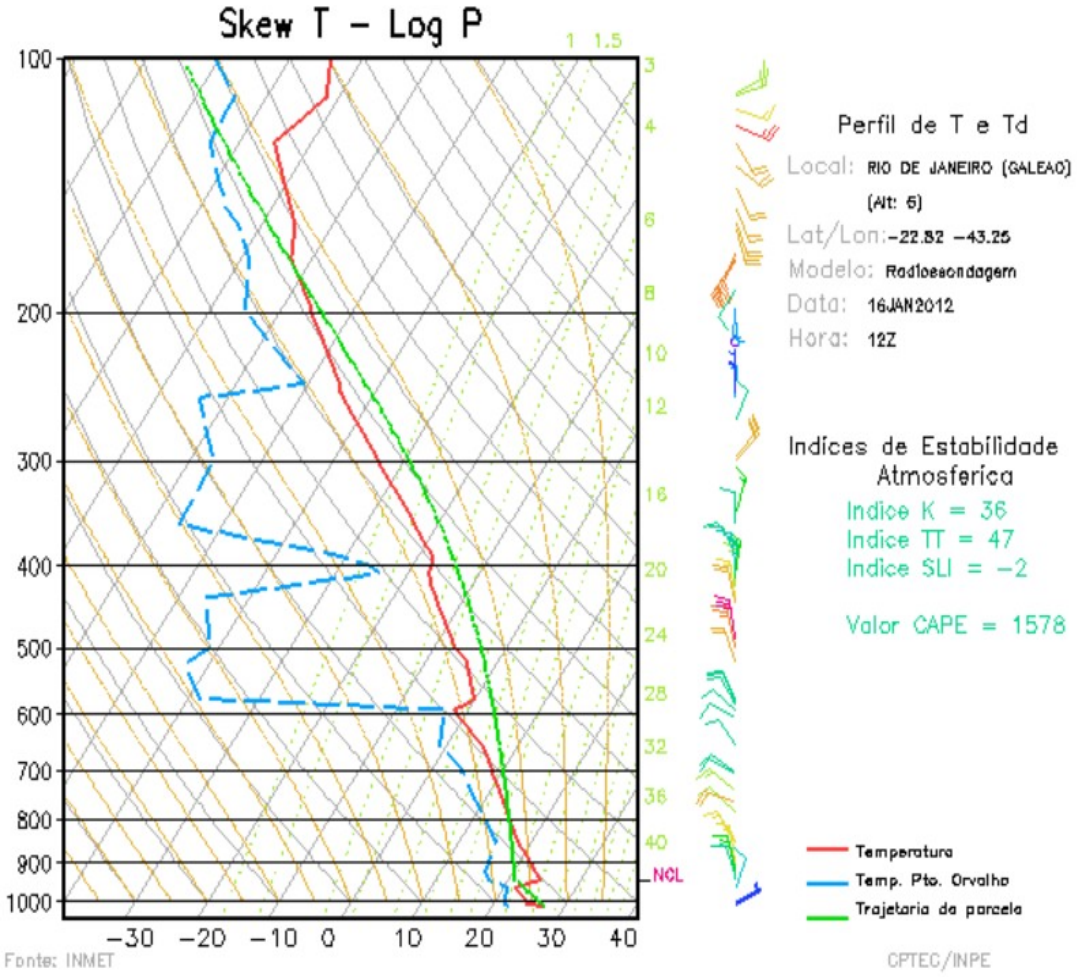
Os dados horários de temperatura e umidade relativa foram retirados do banco de dados da estação meteorológica da SMAC, de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de temperatura, umidade relativa e altura da camada de mistura. Para o caso base estudado.

Hora	TEM (ºC)	UR (%)	h (m)
06:30	25,37	77,76	200
07:30	26,72	72,10	250
08:30	28,16	65,74	300
09:30	29,33	60,24	650
10:30	30,44	56,00	1000
11:30	31,53	51,78	1450
12:30	32,13	50,12	1600
13:30	32,33	49,76	1700
14:30	32,28	50,05	1750
15:30	31,77	52,07	1050
16:30	31,07	53,86	800
17:30	30,10	56,27	400

Os dados referentes à camada de mistura ainda são inexistentes para o Rio de Janeiro. Uma única medida, realizada pelo Aeroporto Galeão, está disponibilizada no *site* do CPTEC / INPE. Esta medida é realizada apenas às 10:00h por meio de uma sondagem com balão, mostrada na Figura 21.

Figura 21 - Radiosondagem realizada no Aeroporto do Galeão à 10:00h. Representação da temperatura (ºC) em função da pressão (mbar). (INPE/CPTEC)



A escala vertical da Figura 21 indica a pressão em mbar. O perfil de temperatura a partir do solo sofre um decréscimo com a altitude, assim como a pressão. Quando é atingida a camada de mistura, a temperatura sofre um ligeiro aumento, para logo em seguida tornar a decrescer. Através de um cálculo simples é então possível estimar a altura da camada de mistura (SEINFELD e PANDIS, 1988).

Como não existem dados disponíveis para a cidade do Rio de Janeiro, ao longo do dia, foi então estimado o perfil da camada de mistura em função da temperatura ao nível do solo. De acordo com a Equação 2.10 (SEINFELD e PANDIS, 1988).

$$altitude = -\ln\left(\frac{P_z}{p_0}\right)\frac{RT}{M_{ar}g} \qquad (2.10)$$

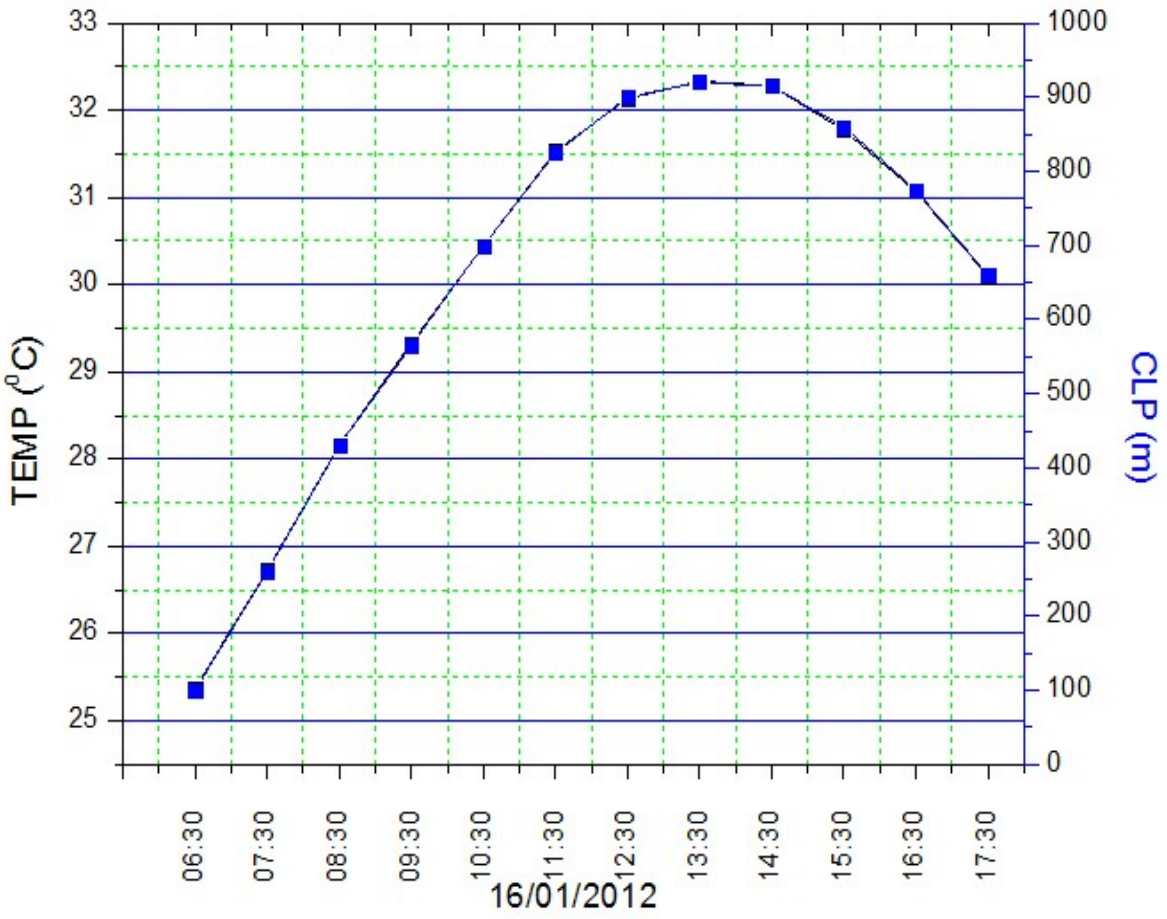
Onde: P_z é a pressão de referência obtida na Figura 21, P_0 é a pressão a nível do mar, em mbar respectivamente. R é a constante universal dos gases $J \cdot mol^{-1}k^{-1}$, T é a temperatura em K, M_{ar} é a massa molar média do ar em $g \cdot mol^{-1}$ g é a aceleração da gravidade em $m \cdot s^{-2}$.

As formas das curvas são características da época do ano. Geralmente, no verão observa-se um rápido aquecimento logo nas primeiras horas da manhã, tendo o perfil da camada de mistura uma rápida elevação e uma lenta descida, pois o ar perto do solo demora mais a se resfriar. Inversamente no inverno, o perfil demora a se elevar e depois de atingir o máximo, sofre um rápido decréscimo pelo ligeiro resfriamento do ar na parte da tarde (CORRÊA, 2003).

Existem algoritmos para se estimar o perfil da camada de mistura como o RAMMET-X, MIXEMUP e CALMET, detalhados no trabalho de Berman (1997), que compara o resultado destes algoritmos com medidas experimentais. Entretanto, estes programas também necessitam de dados de entrada como pelo menos duas sondagens ao longo do dia, temperatura do solo, calor sensível e radiação solar. O autor também ressalta que estes algoritmos não apresentam bons resultados para localidades com superfície com alta rugosidade e próximas à costa, como é o caso do Rio de Janeiro.

Foi realizada então, a parametrização do perfil do dia 16/01/2012 para a cidade do Rio de Janeiro, tendo como base o perfil de temperatura e apenas a altura da camada de mistura às 10:00h. Esta parametrização foi realizada com um ajuste polinomial de grau 3, como pode ser observado na Figura 22. Os valores iniciais da altura da camada de mistura são obtidas a partir desta parametrização realizada no dia 16/01/2012. Estes valores de altura da camada de mistura é parametrizada somente para ter uma idéia do perfil da altura da camada de mistura ao longo do dia.

Figura 22 - Parametrização do perfil da camada de mistura para o RJ, em16/01/2012.



2.1.9. Modelo químico SAPRC

Modelos químicos estão constantemente em evolução como resultado de um melhor entendimento das transformações químicas dos poluentes primários e secundários e de novas medidas dos parâmetros cinéticos. Segundo Corrêa (2003), os modelos químicos são ajustados para ozônio, pois esse composto não é emitido por nenhuma fonte significativa (exceto máquinas copiadoras e impressoras a laser), sendo uma “assinatura” da química da atmosfera. Os modelos químicos são baseados na premissa, amplamente aceita, de que a química dos COV e NO_X regem a formação de ozônio e uma mudança em um simples COV individual pode levar a resultados surpreendentes. Quando a razão COV/NO_X é baixa, a taxa de formação de O_3 é controlada pelos COV e, inversamente, quando a razão COV/NO_X é alta, o

controle é feito pelos NO_x. Isso quer dizer que um aumento ou redução dos COV em uma atmosfera controlada por NO_x provoca pouca alteração no ozônio.

O modelo químico *Statewide Air Pollution Research Center* (*SAPRC*) foi desenvolvido por Carter em 1990 (Carter, 1993, 1997, 1998 e 2000), na Universidade de Riverside, a pedido da CARB (Agência Ambiental do Estado da Califórnia) e vem sofrendo inúmeras alterações e atualizações desde então. Devido à sua estrutura, evitando o uso de linguagens de programação complexas e recompilações, e ampla documentação, seu uso e modificações são muito difundidos (CORRÊA, 2003).

O *SAPRC* é um modelo que engloba reações térmicas e fotoquímicas. Em geral, trabalha com cerca de 204 reações e 83 espécies. Porém, nem todas as espécies são tratadas explicitamente dentro do mecanismo devido às seguintes razões:

- pela pouca importância que as referidas espécies impõem ao modelo;
- devido à pequena quantidade de informação do valor da constante de velocidade;
- para diminuir o tempo processamento computacional.

Na inviabilidade de se representar o modelo químico com todas as suas espécies explícitas, uma metodologia de agrupamento em classes foi estabelecida. Entretanto, algumas espécies com constantes de velocidades bem estabelecidas e/ou de grande importância para a química da atmosfera foram mantidas explícitas. Os critérios de agrupamento são dois: semelhança de estrutura e reatividade (CARTER, 1990, *apud* CORRÊA, 2009).

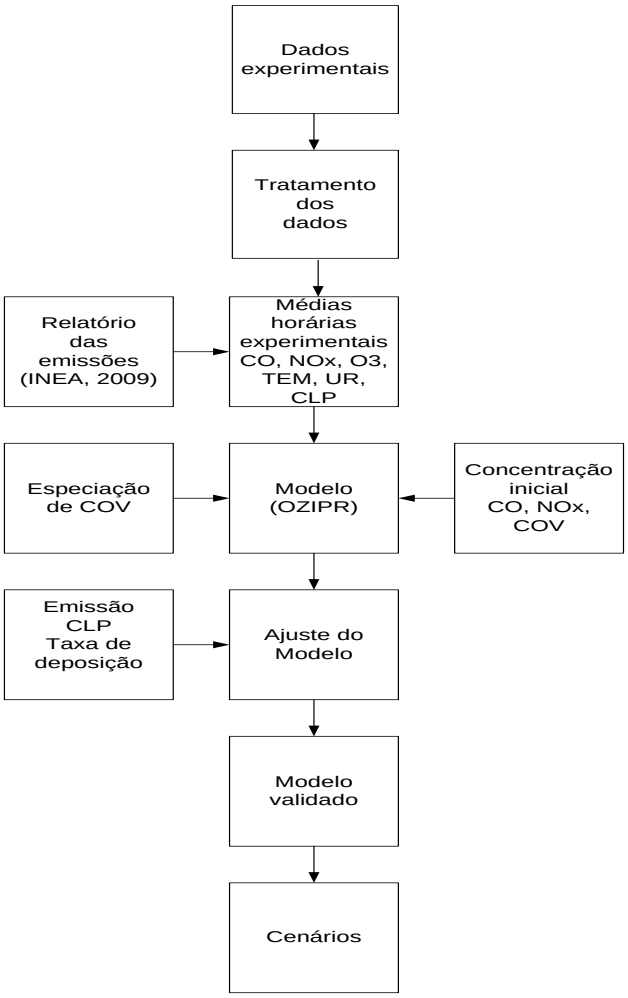
2.2. **Simulação computacional**

Para a realização deste trabalho foi utilizado o modelo de caixas *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. Outro motivo para utilizar o *OZIPR* é a indisponibilidade de dados tridimensionais (topografia), ou seja, com esta limitação pode utilizar o *OZIPR*, pois este não leva em conta a topografia da região de estudo (CORRÊA, 2003).

Essa escolha levou em conta também o fato de estes serem modelos relativamente simples de se trabalhar, ideais para um primeiro trabalho com modelagem matemática em áreas urbanas poluídas. Também é um modelo indicado para localidades onde a quantidade de estações de monitoramento da qualidade do ar ainda é escassa. Além disso, este modelo prioriza o entendimento das reações fotoquímicas do meio em questão, pois seu mecanismo químico é extremamente detalhado (GERY e CROUSE, 1990).

Um fluxograma simplificado da estratégia de simulação está apresentado na Figura 23. Neste fluxograma genérico existe o ajuste manual dos parâmetros (CLP, emissões e taxas de deposição).

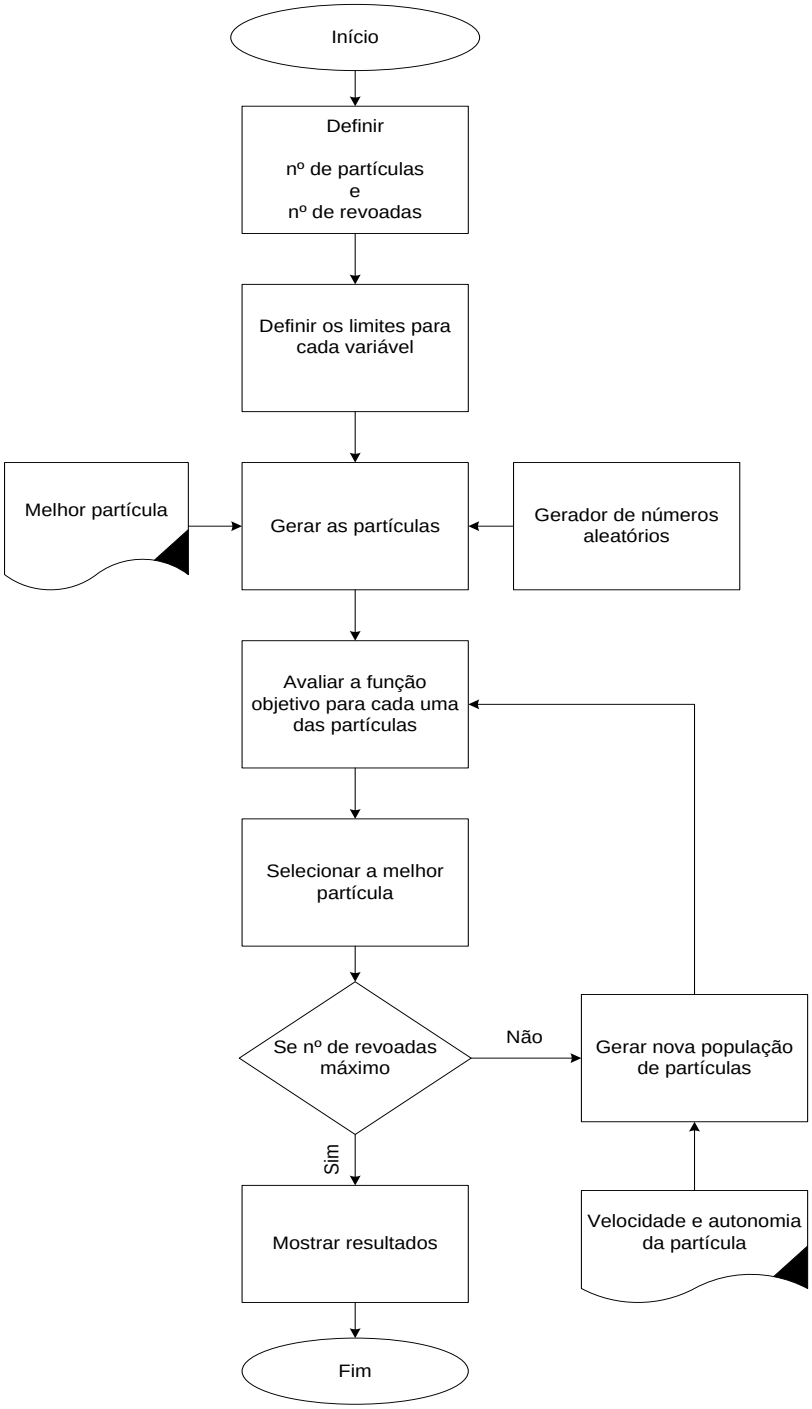
Figura 23 - Fluxograma simplificado da estratégia da construção do simulador



O método do enxame de partículas consiste em imitar o movimento gregário dos animais. Para tentar realizar um método de busca dos melhores parâmetros de

ajuste, de forma automática. Pensou-se na necessidade de criar um algoritmo que auxilia nesta busca. Esta busca seria tentar encontrar um valor mínimo para a função objetivo. A cada iteração pode observar o perfil da função objetivo com o número de iterações e quando o número de iterações alcançar o valor definido pelo número de revoadas multiplicado pelo número de partículas, dá se encerrada a busca dos parâmetros, como pode ser observado pela Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma do enxame de partículas



2.2.1. Ajuste do modelo

Para utilizar o *OZIPR* são fornecidos basicamente três conjuntos de dados com aproximadamente 84 variáveis ajustáveis que seriam: as taxas de emissão e deposição de CO, NO_x e COV; e a altura da camada de mistura. Este trabalho teve como propósito estudar dois tipos de ajustes: um manual e o outro automático.

Os ajustes manuais são muito demorados e difíceis de serem realizados corretamente, devido a não linearidades das respostas do simulador. Embora, seja importante ressaltar que o ajuste manual tem sido utilizado na totalidade dos trabalhos anteriormente realizados com o *OZIPR*. Estimulado com isso, foi elaborado um sistema automático para fazer estes ajustes com menores tempos. Foi utilizada a função objetivo de mínimos quadrados ponderada pelo inverso da variância Equação 1.13, na qual a variável Y corresponde a concentração dos poluentes, a saber: CO, NO_x e O_3. Para automatizar a comparação entre as concentrações calculadas pelo modelo (*OZIPR*) com as obtidas experimentalmente, foi necessário um esforço de programação para alimentar a cada iteração o *OZIPR* com os arquivos constando os valores modificados pelo método enxame de partículas e também, após a execução do *OZIPR*, ler os arquivos de saída selecionando os valores de concentração para calcular a função objetivo. O algoritmo de busca utilizado foi o enxame de partículas que a cada iteração gerava para uma população de partículas (agentes de busca) um conjunto de valores da função-objetivo, do qual o menor valor (melhor) era preservado.

2.2.2. Estudo de cenários para a cidade do Rio de Janeiro

Para a criação dos cenários, primeiramente é preciso saber o impacto das emissões de cada poluente estudado neste trabalho: CO, NO_x e HC.

Os cenários são realizados a partir das emissões veiculares, ou seja, a variável de entrada do modelo serão as emissões veiculares. No entanto, como este trabalho não realizou a queimados combustíveis e não mediu as emissões geradas durante a mesma, foi realizado um levantamento bibliográfico de trabalhos que mediram as emissões provenientes da queimado Biodiesel em várias proporções. Para isso esses autores comparavam as emissões de um diesel padrão (sem biodiesel, B0) em relação às emissões de Biodiesel B5, B10 e B20.

Este trabalho utilizou artigos recentes para poder montar uma pequena Tabela (7) para basear seus cenários. Existem na literatura diversos trabalhos nesta área, porém somente alguns trabalhos podem ajudar devido a diversos fatores, tais como: utilizarem um motor padrão compatível com nossa tecnologia, teste em dinamômetro segundo um padrão compatível com a norma do ensaio de emissão do ciclo dos 13 pontos, para veículos pesados movidos a diesel, NBR 6601para veículos leves e tecnologia dos catalisadores.

Atualmente no Brasil a frota média dos veículos a diesel utiliza o B5 na sua composição. Como os trabalhos na literatura comparam seus resultados de emissão de biodiesel contra a emissão de um diesel padrão (B0), este trabalho teve que aceitar este pequeno erro em seus cálculos.

Este trabalho tem como objetivo gerar cenários de B10 para veículos leves (caminhonetes), B20 para veículos pesados e BE-Diesel para veículos leves. O modelo partirá do caso base, que seria o modelo já validado. Agora com as possíveis perturbações nas emissões.

As emissões para veículos leves e pesados foram retiradas na seção 1.9.1 de acordo com a Tabela 7. Sendo que para veículos leves e pesados foi utilizado o valor do trabalho de Anderson (2012). Para o BE-Diesel foi utilizado o valor do trabalho de Shi *et al*. (2006).

2.2.2.1. Estratificação da frota da cidade do Rio de Janeiro

As emissões consideradas neste trabalho são as totais, ou seja, são a soma das emissões das fontes fixas e móveis durante os três meses de modelagem. Este trabalho considerou o relatório da CETESB a respeito das emissões veiculares no ano de 2012. As emissões veiculares no Estado de São Paulo serão consideradas, por serem mais atuais. A tecnologia da frota de São Paulo e do Rio de Janeiro são as mesmas, com isso, foi considerada como a estratificação da frota.

De acordo com a Tabela 6, 98% de CO, 66,5% de NO_x e 67,3% de HC são emitidos por fonte móvel. Deste total, de acordo com a Tabela 4, 8,36% são de CO, 81,54% de NOx e 12,04% de HC, percentuais estes relacionados com veículos pesados (ônibus+caminhões).

Para os veículos leves movidos a diesel tem-se, a partir da Tabela 4, 0,40% de CO, 3,67% de NO_x e 0,57% HC.

Juntando as informações da Tabela 7, foi alterado no perfil das emissões. Exemplo do CO existe uma redução utilizando o B20 para veículo pesado em 4,10 ± 6,4%. Logo foi estipulado um mínimo de 10,5% de redução de CO e um máximo de incremento de 2,3%, no valor das emissões para cada hora do perfil de emissão do CO. Foi realizada a mesma conta para NO_x e HC tanto para veículos pesados como veículos leves.

2.3. **Determinação da escala de reatividade incremental**

Existe uma metodologia proposta na documentação da versão mais recente do modelo de trajetórias *OZIPR* (TONNESEN, 2000) para a determinação da escala da reatividade incremental de COV. Deve acordo com esta metodologia, deve-se fazer um acréscimo e um decréscimo de 0,2% dos COV totais a cada COV de interesse.

Sendo a concentração média total de COV de 1120 ppbC encontrada nesta campanha de verão de 2012, cada COV encontrado na RMRJ teve, portanto, sua concentração aumentada em 2,24 ppbC (0,2% dos COV totais) e executou-se o simulador para verificar a alteração no máximo de ozônio. Foi determinada então a reatividade incremental positiva (IR+), representada pela Equação 2.11.

$$IR+ = \frac{[O_3+] - [O_3]_{base}}{[COV+] - [COV]_{inicial}}$$

onde: $[O_3+]$ = máximo de ozônio após incremento de COV.
$[COV+]$ = concentração de COV após incremento. (2.11)

Em seguida cada COV teve sua concentração diminuída em 2,24 ppbC e a alteração no máximo de ozônio determinou a reatividade incremental negativa (IR-), representada pela Equação 2.12.

$$IR- = \frac{[O_3-] - [O_3]_{base}}{[COV-] - [COV]_{inicial}}$$

onde: $[O_3-]$ = máximo de ozônio após decréscimo de COV.
$[COV-]$ = concentração de COV após decréscimo. (2.12)

Finalmente, a média entre os valores de IR+ e IR- forneceram os valores de reatividade incremental (IR) para cada COV encontrado na RMRJ, de acordo com a Equação 2.13.

$$IR = \frac{IR+ + IR-}{2} \quad (2.13)$$

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o tratamento dos dados meteorológicos, foi utilizado o *Box plot* com o auxílio do *software STATISTICA 10.0*, para retirar possíveis *outliers* extremos do estudo. Um exemplo está apresentado na Figura 25 com o poluente CO com *outlier* extremo e a Figura 26, sem o *outlier* extremo, depois do tratamento. O mesmo tratamento também foi realizado para o NO_x (Figura 27) e O_3 (Figura 28).

Figura 25–*Box plot* CO com *outlier* extremo (*) antes do tratamento dos dados da estação meteorológica SMAC na UERJ *campus* Maracanã

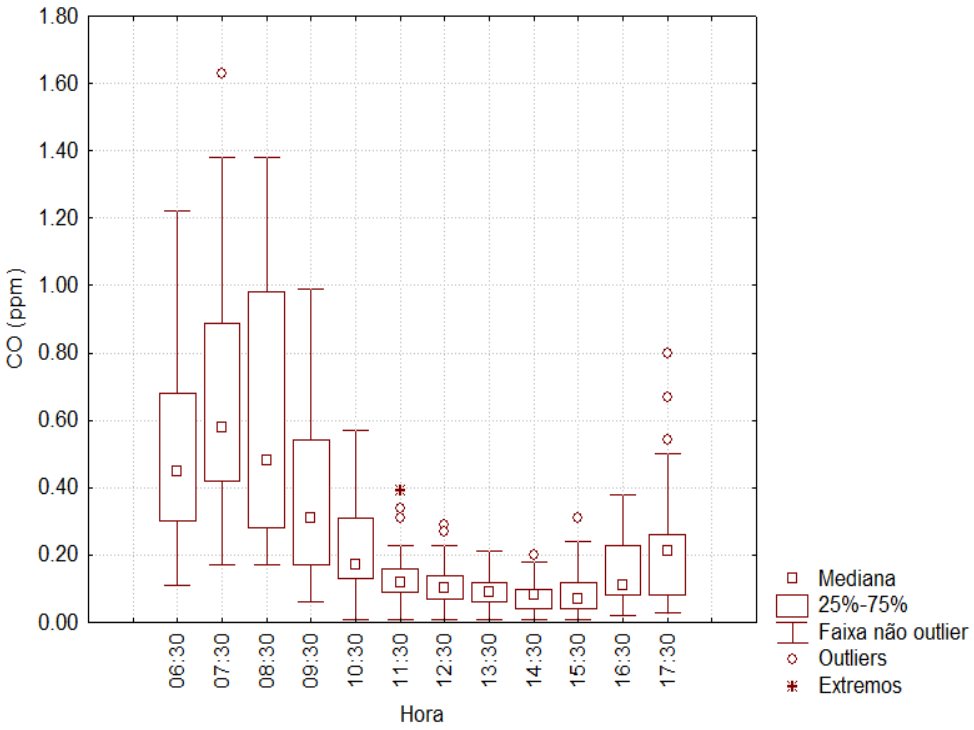


Figura 26–Box plotCO sem outlier extremo (*), após tratamentodos dados da estação meteorológica SMACna UERJ campus Maracanã

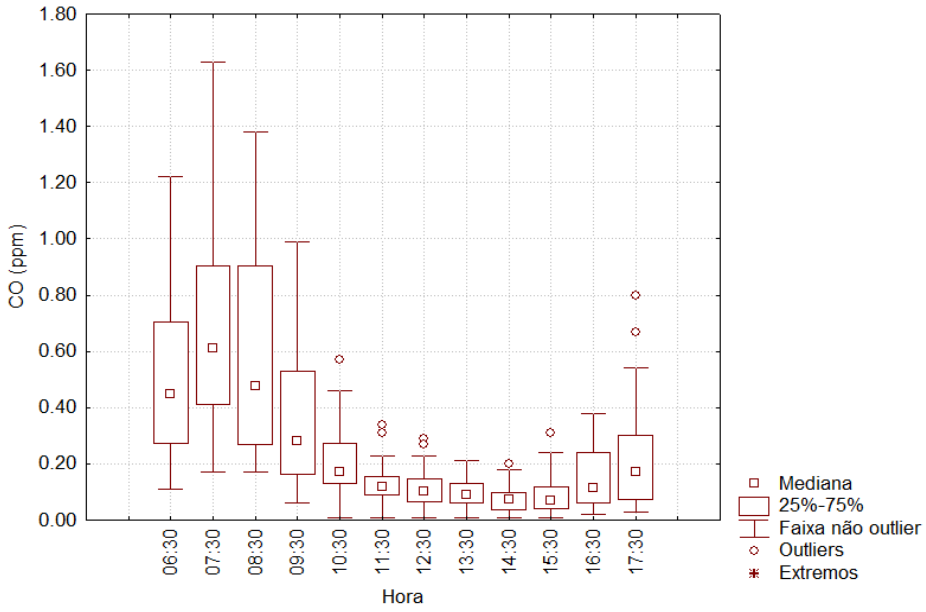


Figura 27 – *Box plot* NO_x sem *outlier* extremo (*)

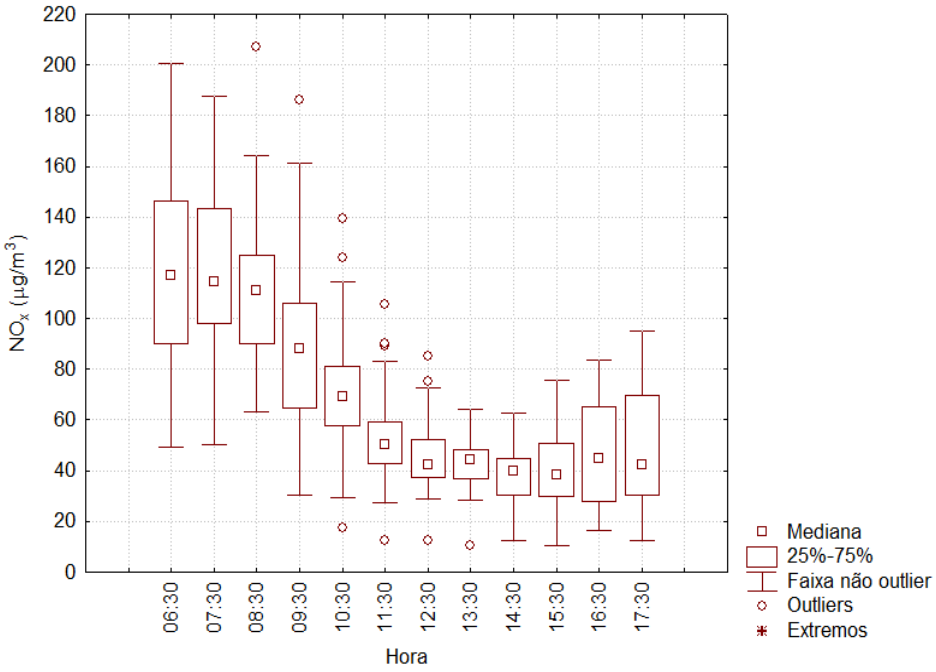
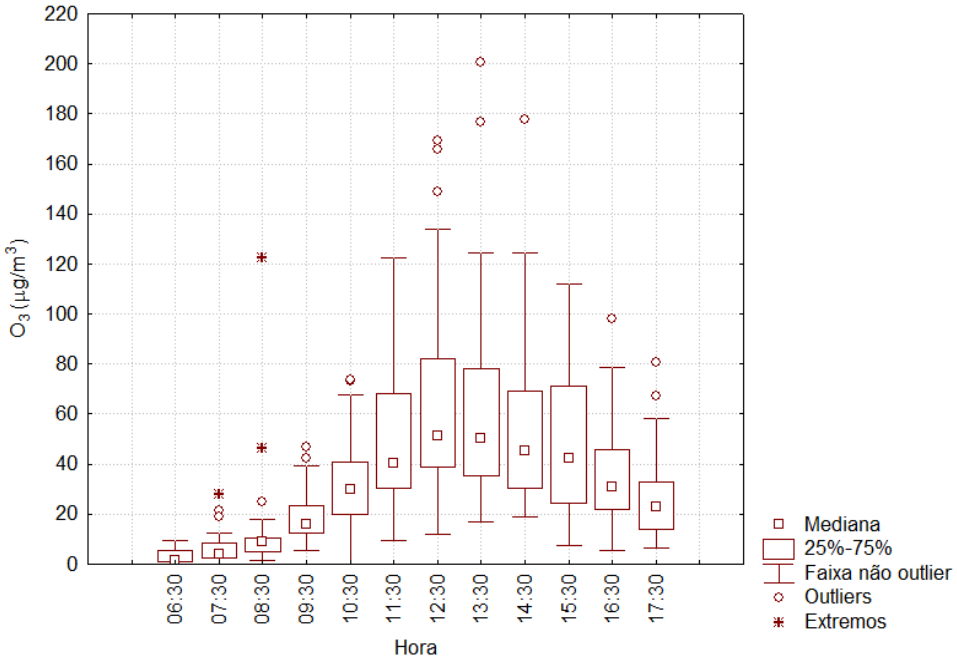


Figura 28 - *Box plot* O_3 com *outlier* extremo (*)



Para os dados do NO_x não foram detectados *outliers* extremos, desta forma todos os dados foram mantidos. Para os dados do O_3 foram realizados 2 etapas de retirada dos *outliers* extremos, no entanto surgiram outros *outliers* extremos. Portanto para este trabalho admitiu-se a presença de alguns *outliers* extremos para O_3, o que pode ser explicado pela complexidade dos dados meteorológicos e pela formação do O_3 na atmosfera, já que este poluente é formado por associações de NO_x e COV em presença de luz solar.

Os COV presentes na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro estão ordenados por concentrações e por reatividade. Estão descritos na Tabela 10, os 20 principais COV (mais concentrados) na cidade do Rio de janeiro, para a média dos dias 03, 04, 09, 16 e 27 de janeiro e 02 de fevereiro de 2012.

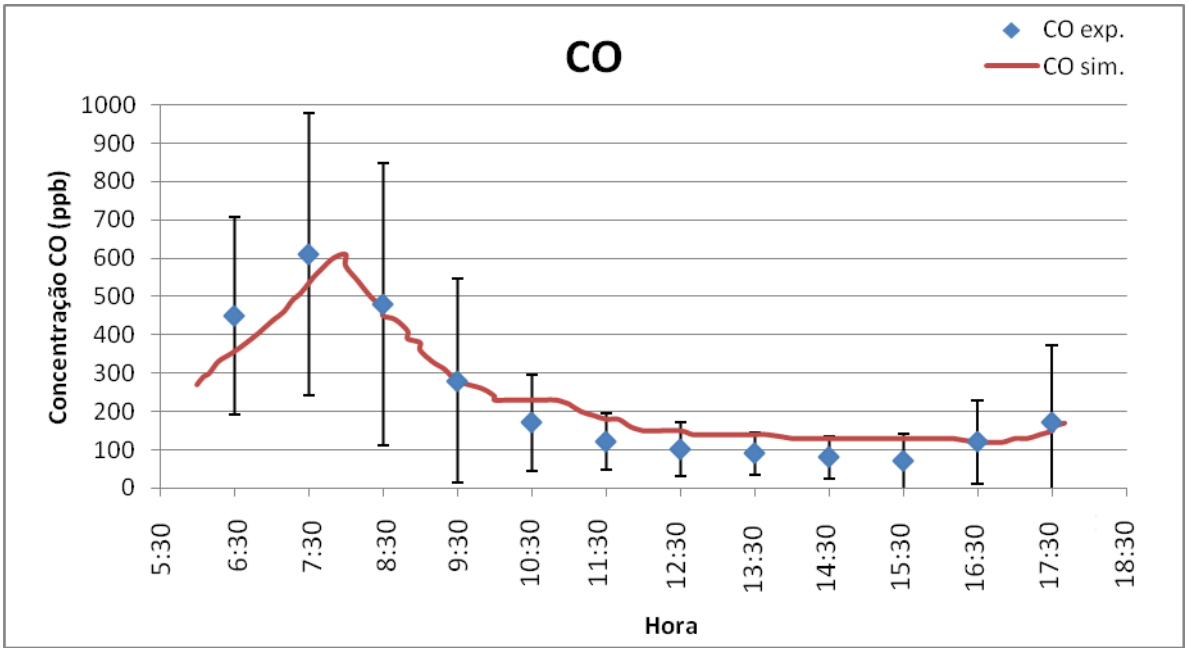
Tabela 10 - Os principais COV presentes na atmosfera da UERJ Maracanã em 2012.

COV	Concentração ($\mu g \cdot m^{-3}$)						
	03/01	04/01	09/01	16/01	27/01	02/02	média
1,1-dimetilciclopropano	20,78	41,99	22,88	40,43	37,65	38,90	33,77
Tolueno	27,70	36,21	24,89	34,88	37,30	39,94	33,49
Benzeno	18,77	39,44	19,96	34,40	36,61	40,13	31,55
Hexano	24,66	34,61	29,09	27,78	33,28	30,22	29,94
2-metil pentano	28,88	32,00	24,44	30,26	28,85	29,99	29,07
Isopentano	27,93	27,08	22,31	26,51	27,79	29,68	26,88
3-metil pentano	22,78	30,06	16,66	30,64	34,04	24,48	26,44
p-xileno	14,48	22,59	13,27	22,10	24,12	26,36	20,49
metilciclopentano	16,61	27,88	11,99	19,80	22,35	23,34	20,33
Formaldeído	14,11	21,85	16,80	21,16	23,11	24,54	20,26
Pentano	19,52	19,88	21,66	19,89	18,48	20,06	19,92
trans-2-penteno	19,96	20,55	14,56	16,73	21,03	24,61	19,57
Butano	17,81	19,97	15,56	18,88	20,01	22,34	19,10
m-xileno	12,21	20,64	15,21	19,04	22,02	23,31	18,74
Ciclopentano	12,28	20,07	16,88	24,12	22,81	15,48	18,61
2,3-dimetilbutano	12,26	21,22	10,78	20,13	19,75	19,09	17,21
o-xileno	13,34	19,66	12,42	16,61	17,47	18,88	16,40
Acetaldeido	7,83	18,92	9,14	18,94	20,70	22,48	16,34
cis-2-penteno	14,90	17,78	9,80	16,32	18,64	18,40	15,97
2,2-dimetilbutano	5,73	19,03	7,68	14,38	17,07	19,48	13,90

3.1. **Ajuste e otimização do modelo manual**

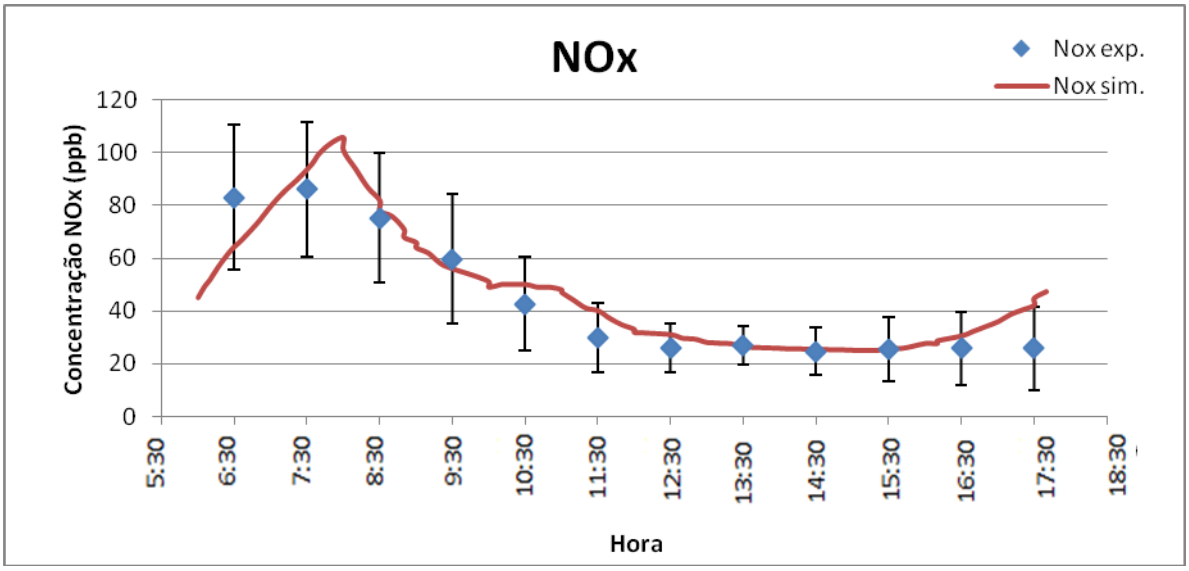
O primeiro composto a ser ajustado foi o CO por ser um poluente primário e possuir baixa reatividade. Após realizar o melhor ajuste possível (a curva do modelo próxima aos pontos experimentais), alterando-se somente as emissões horárias de CO, passou-se ao ajuste dos valores da altura da camada de mistura. Cabe lembrar que este ajuste se dá em torno dos valores médios de emissões obtidos pelo inventário do INEA. Como a altura da camada de mistura influencia diretamente a concentração de poluentes, estes valores também foram ajustados de modo a obter a melhor aproximação. A Figura 29 mostra o resultado dos valores simulados comparados com os valores médios fornecidos pelo monitor automático para os dias compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012.

Figura 29 - Concentrações horárias de CO (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012 e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste manual.



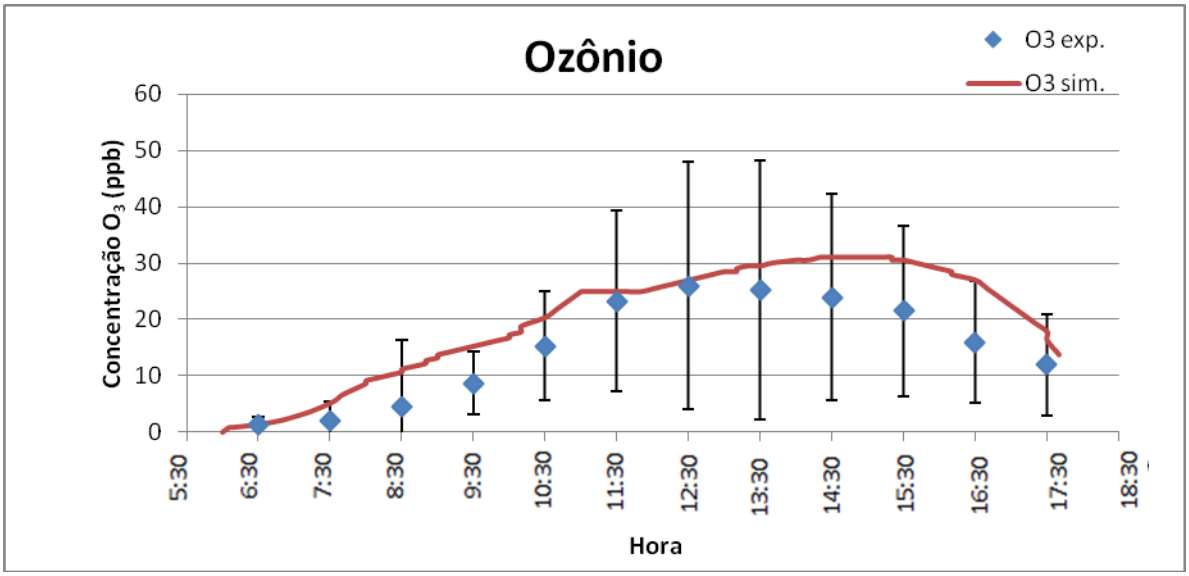
Logo depois do perfil do CO simulado ser ajustado com os valores experimentais, ajustou-se o perfil do NO_x. Nesta etapa foi realizado um ajuste nas emissões horárias de modo a reproduzir os valores experimentais fornecidos pelo analisador de NO_x da SMAC, sem alterar o perfil da camada de mistura ajustado anteriormente. Para melhorar o perfil do CO e dos NO_x, também foi feito um ajuste nas suas taxas de deposições entre (0,10 à 0,80 $cm \cdot s^{-1}$), dentro de limites estabelecidos por Pitts e Pitts (2002). A Figura 30 mostra o resultado dos valores simulados e dos valores fornecidos pelo monitor automático (dados experimentais) após o ajuste do NO_x.

Figura 30 - Concentrações horárias de NO_x (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste manual.



Uma vez ajustados os perfis de CO e NO_x, o próximo passo é ajustar os resultados simulados para ozônio com os dados experimentais do analisador automático da SMAC. Como o ozônio não é emitido por nenhuma fonte significativa e sim formado na atmosfera pelas reações dos COV com NO_x e luz solar, o ajuste é realizado pelas emissões horárias de COV, já que as emissões de NO_x já foram ajustadas. Como o simulador não disponibiliza dados de concentração horária de COV, o ajuste nas emissões de COV é feito através do ajuste no perfil do ozônio. A Figura 31 mostra o resultado dos valores simulados e dos valores fornecidos pelo monitor automático (dados experimentais) para o ozônio.

Figura 31 - Concentrações horárias de Ozônio (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste manual.



3.2. **Estudo das emissões**

Para tentar ajustar o modelo de forma automática, foi realizado um estudo prévio do comportamento das emissões ao longo do dia. As emissões de CO, NO_x e COV seguem uma tendência com dois picos característicos ao longo do dia. O primeiro pico ocorre nos primeiros horários da manhã por volta da 7h e o segundo pico por volta das 17h. Como as emissões são em função de um dia (24h), o perfil não se limita somente ao horário matinal, pois as emissões são acumuladas durante todo dia, ou seja, existem resíduos de emissões dos dias anteriores, como observado na Figura 32. Por este motivo, este trabalho utiliza uma função de distribuição normal bimodal (2 picos), um para o pico da manhã e o outro para o pico da tarde. Com a finalidade de obter um perfil médio próximo às emissões experimentais. A Equação. 3.1 descreve a função de distribuição normal utilizada.

$$\mathrm{F}_{dist(t)} = \left(\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\frac{-1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2} \right) F_e \right) + nf \qquad (3.1)$$

Onde: μ é o 1º parâmetro, σ é o 2º parâmetro, F_e é o 3º parâmetro e *nf* é o 4º parâmetro.

Os dados das emissões (experimental) adquiridos do modelo validado manualmente para cada poluente estudado foram utilizados para poder “treinar” ou ajustar a função de distribuição normal no método do ajuste automático. Percebe-se que a função de distribuição com 6 parâmetros, não consegue representar os dados experimentais, já com a inserção de mais um parâmetro, foi possível representar melhor as emissões devido as emissões residuais, ou seja, as emissões do dia anterior influenciam nas emissões do dia posterior, como pode-se observar nas Figuras 32 e 33. Para as emissões de COV (Figura 34), não precisaria utilizar a curva de distribuição normal, mas neste trabalho também foi utilizada.

Figura 32 - Perfil de emissão de CO ao longo do dia

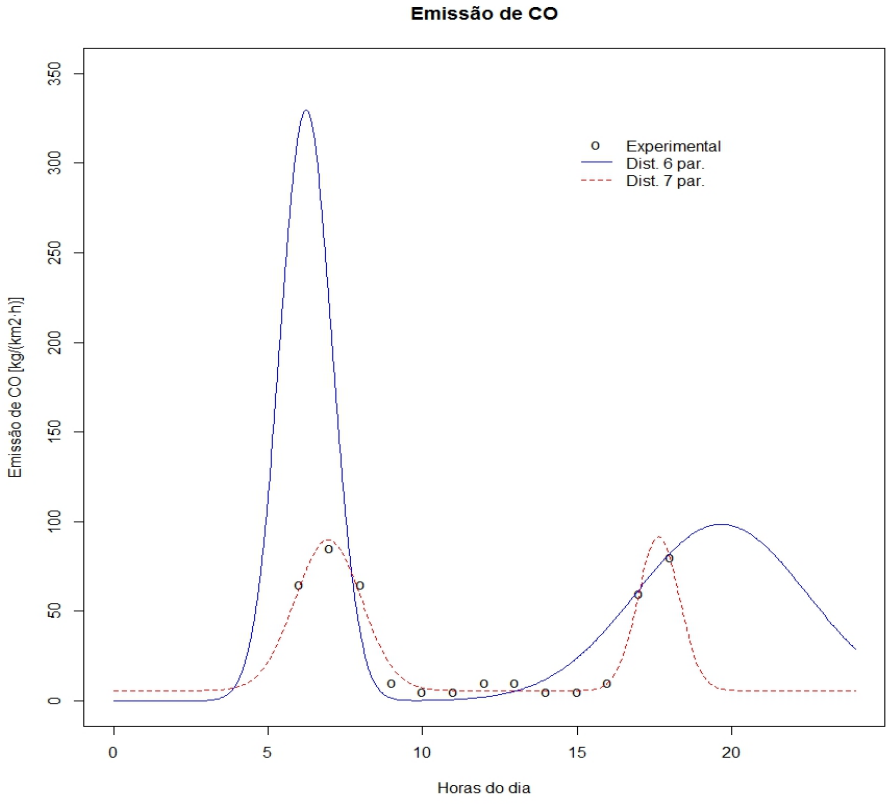


Figura 33 - Perfil de emissão de NO_x ao longo do dia

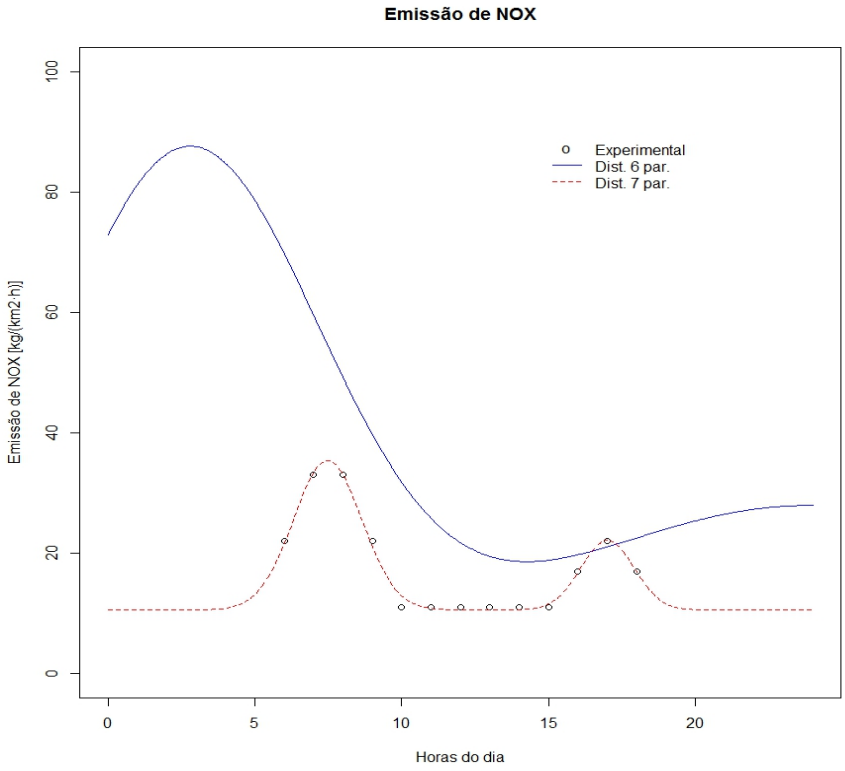
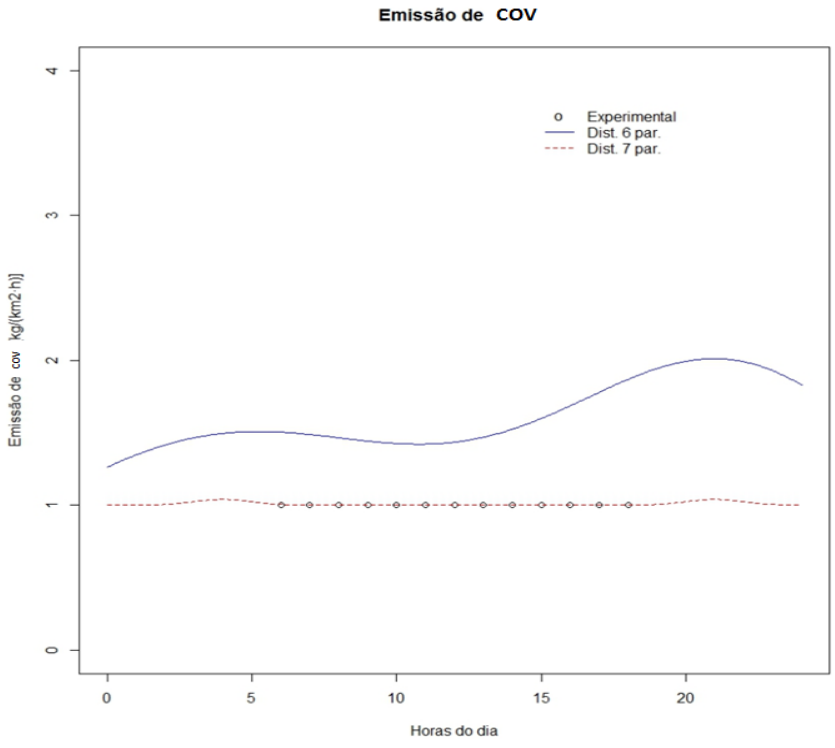


Figura 34 - Perfil de emissão de COV ao longo do dia



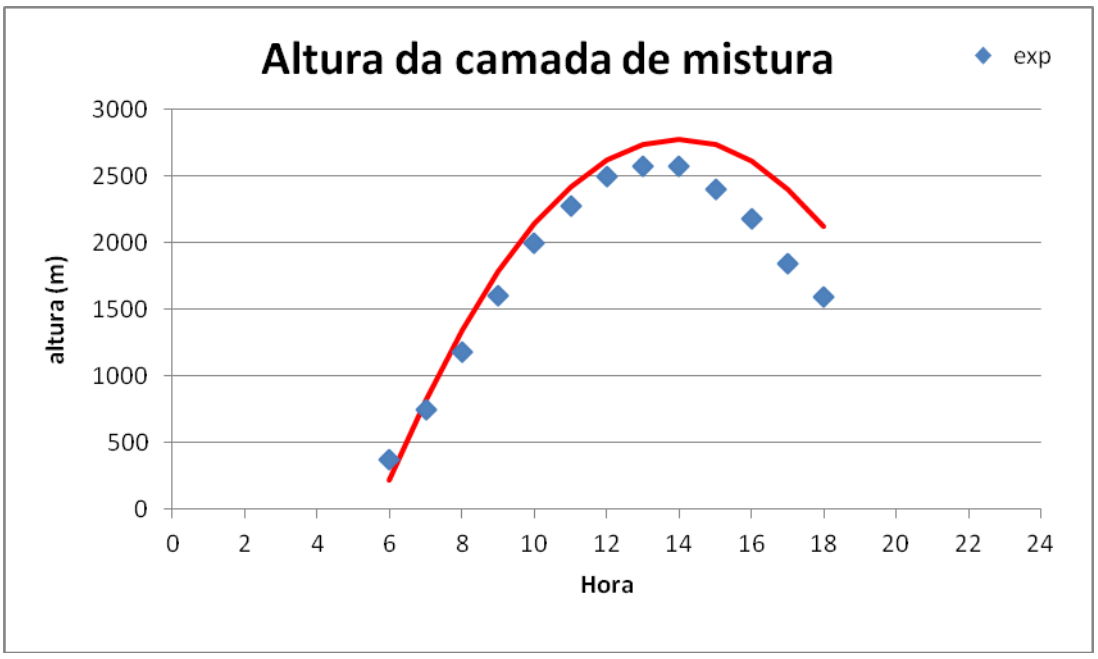
3.3. **Estudo da camada de mistura**

Como a camada de mistura também é um componente principal no ajuste dos parâmetros, precisa-se entrar no modelo automático com um perfil médio da altura da camada de mistura demonstrado na Figura 35. A camada de mistura segue um perfil próximo a de uma parábola, logo a curva que representa a camada de mistura é dada pela Equação. 3.2.

$$\mathrm{F}(t) = at^2 + bt + c \qquad (3.2)$$

Onde: a, b, c são os parâmetros da parábola e t é o tempo

Figura 35 - Altura da cama de mistura (m) simuladas e experimentais para o dia, 16/01/2012 para o ajuste manual.



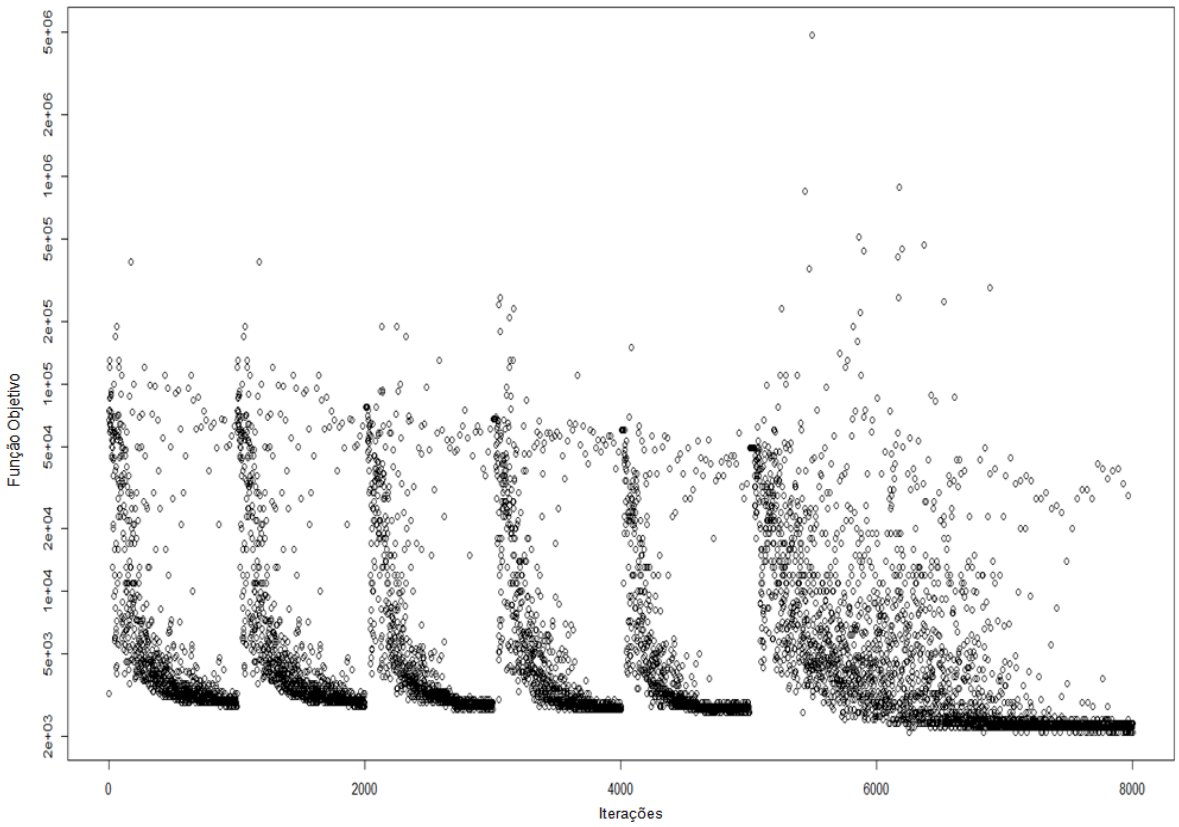
Portanto, para cada iteração do modelo tem-se num total de 24 parâmetros (7 da emissão de CO, 7 da emissão de NO_x, 7 da emissão de COV e 3 da altura da camada de mistura).

As taxas de deposição foram alteradas, mas como não existe muita sensibilidade alterando estes valores, não foram assim relevantes neste estudo.

3.4. **Otimização do modelo automático**

A validação do modelo automático acontece quando se alcança um valor mínimo para a função objetivo. O número de iterações é composto pelo número de revoadas *versus* número de partículas, ou seja, se o enxame de partículas estiver programado para ter 40 partículas e 200 revoadas, obtendo um total de 8000 iterações. Quando o valor da função objetivo não diminui mais com o aumento das iterações, significa que a função objetivo permanece constante ao longo do tempo e se considera que a função objetivo encontrou um possível mínimo local e para tanto, quando isto ocorre, é um indicativo de que a validação do modelo está finalizada, como pode se observar na Figura 36.

Figura 36 - Evolução da função objetivo com as iterações

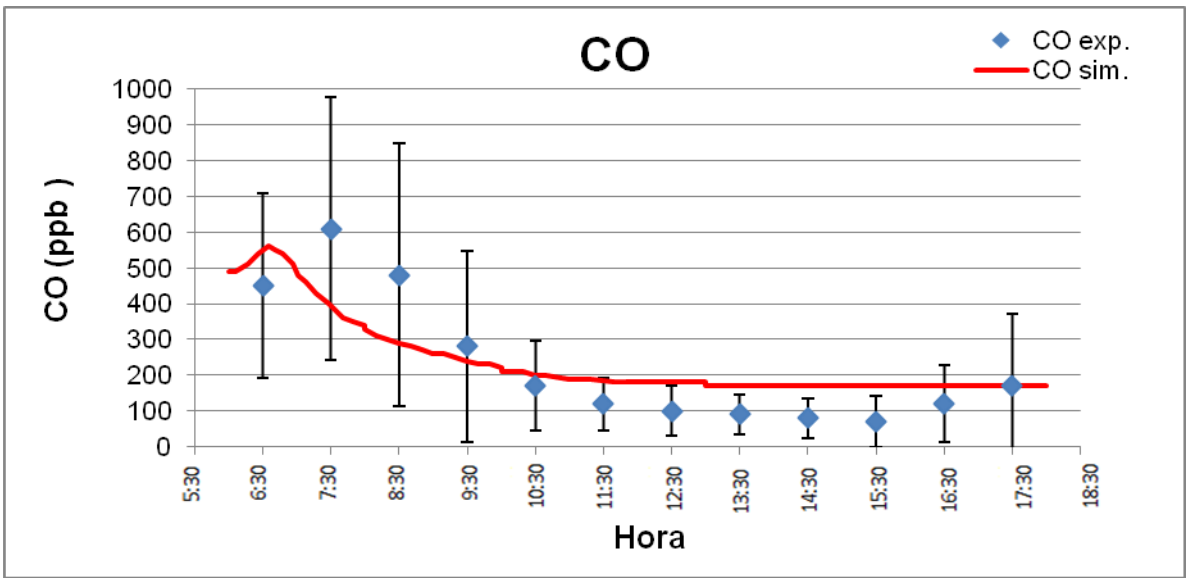


Pode se observar na Figura 34, que nas primeiras iterações, o enxame de partículas procura toda a região do estudo, e posteriormente o enxame se comunica orientando às outras partículas, onde caminhar para chegar numa função objetivo

mínima. Para iniciar uma nova iteração, os melhores parâmetros à qual obteve a menor função objetivo e que foram gerados na iteração anterior são incluídos na próxima iteração do enxame de partículas, ficando assim mais rápida a convergência para uma função objetivo mínima.

A Figura 37 representa o perfil de concentração de CO ao longo do dia. O ajuste automático para o CO tentou representar os valores experimentais, mas o modelo está fora da barra de erros, principalmente nos horários entre 12:30h à 15:30h.

Figura 37 - Concentrações horárias de CO (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012 e asrespectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático.



Para a concentração de NO (Figura 38), o perfil do ajuste automático ao longo do dia não obteve uma boa resposta. O comportamento do perfil de NO ao longo do dia não foi o comportamento esperado (experimental).

Na Figura 39, observa-se que para a concentração de NO_2, o perfil do ajuste automático ao longo do dia não obteve uma boa resposta. O comportamento do perfil de NO_2 ao longo do dia não foi o comportamento esperado (experimental).

Para a concentração de NO_x, a Figura 40 mostra que a resposta dada pelo modelo não é razoável, pois não é de se esperar que a concentração de NO_2 aumente no final da manhã e continue aumentando no início da tarde. Como o NO_x

é a soma de duas parcelas $NO+NO_2$, se ambos não foram satisfatórios, o NO_x também não será, a não ser que haja compensação de erros.

Figura 38 - Concentrações horárias de NO (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático.

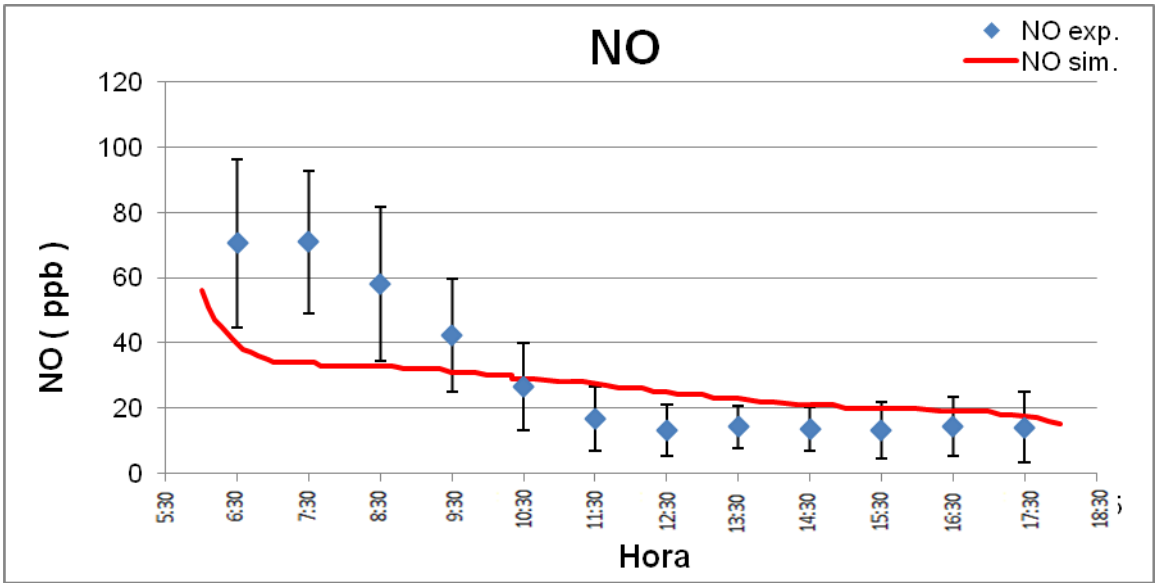


Figura 39 - Concentrações horárias de NO_2 (ppb) simuladas e experimentaispara os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático.

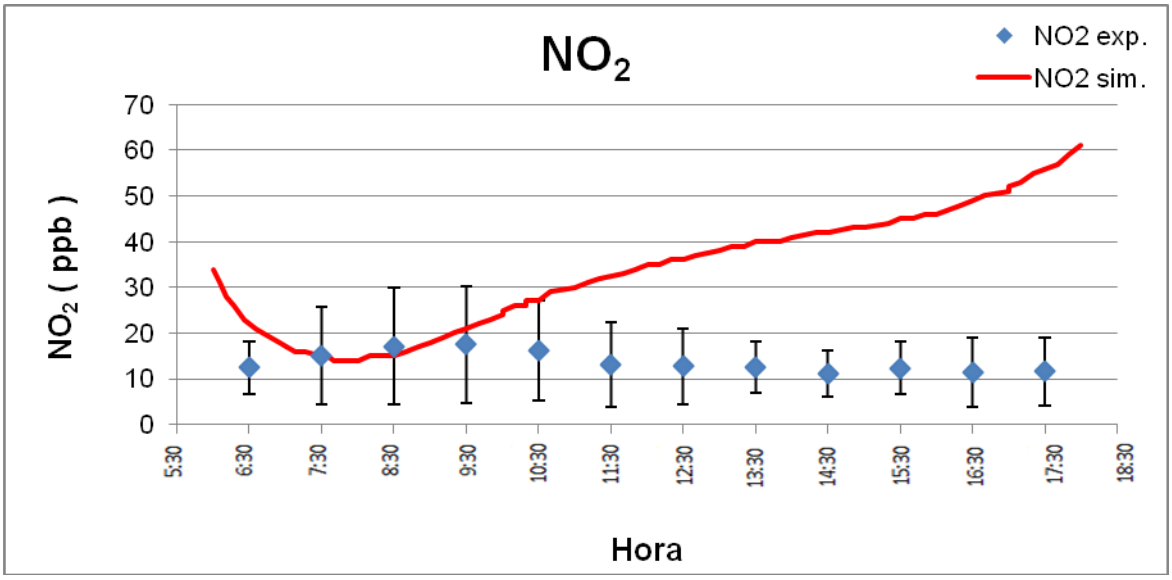
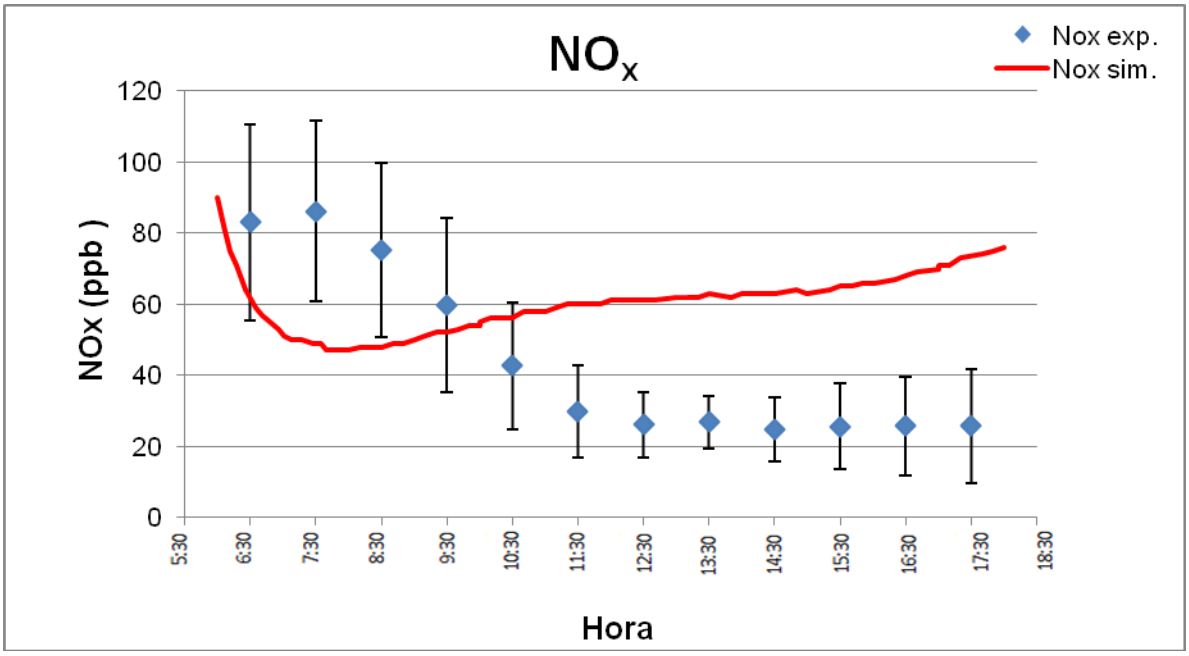


Figura 40 - Concentrações horárias de NO_x (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático.



Para a concentração de O_3 (Figura 41), o perfil do ajuste automático ao longo do dia não obteve uma boa resposta. O comportamento do perfil de O_3 ao longo do dia não foi o comportamento esperado (experimental). Como o O_3 é um poluente secundário formado por reações fotoquímicas do NO_x e COV,se o perfil de NO_x, fosse satisfatório, o perfil do O_3 ao longo do dia também poderia ser satisfatório.

Para a altura da camada de mistura (Figura 42), o perfil do ajuste automático ao longo do dia obteve uma boa resposta.

Figura 41 - Concentrações horárias de O_3 (ppb) simuladas e experimentais para os dias médios compreendidos entre 21 de dezembro de 2011 à 21 de março 2012,e as respectivas barras de erros para cada hora do dia, para o ajuste automático.

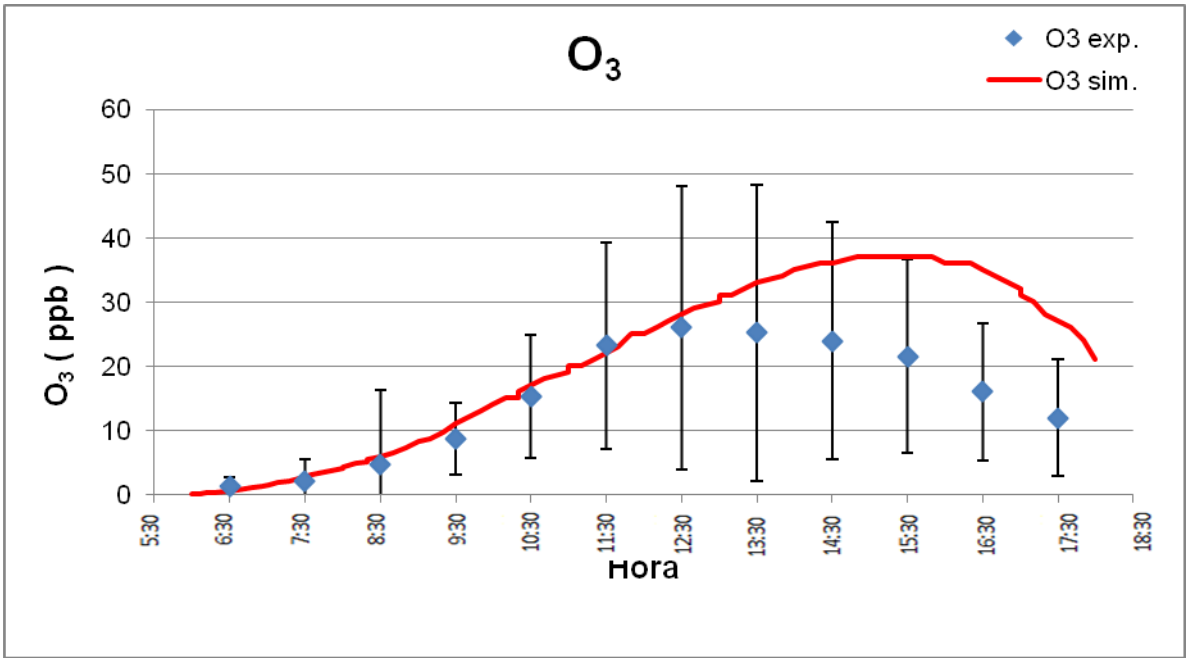
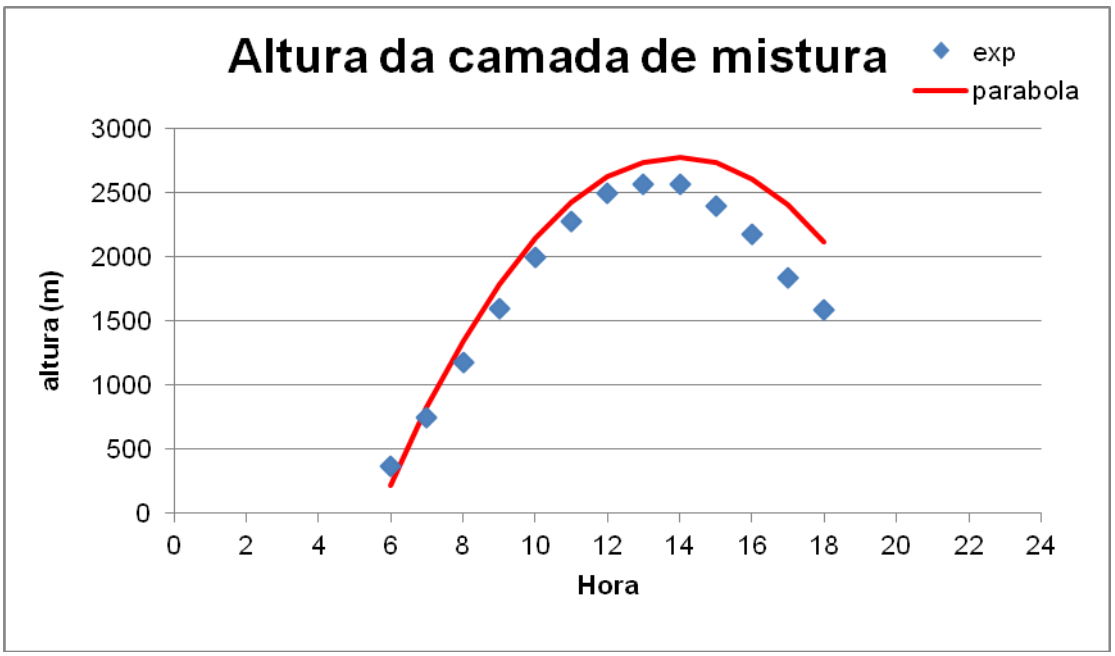


Figura 42–Altura da cama de mistura (m) simuladas e experimentais para o dia, 16/01/2012 para o ajuste automático.



A tentativa de se utilizar uma forma de automatizar o ajuste foi interessante, pois serve como o método de ajuste inicial, já que não se tem nenhum indicativo de como deve ser feito o caminho para o ajuste. O método de ajuste automático tornou-se o ponto de partida, pois através dele se pode com o método manual ajustar o modelo, de forma a encontrar a melhor resposta possível. Portanto, pode-se dizer que o método do ajuste automático é um caminho inicial para o ajuste do parâmetro, assim diminuindo o tempo para o ajuste manual acontecer.

É necessário conhecer melhor os fenômenos atmosféricos envolvidos para cada poluente estudado previamente, pois a função objetivo pode priorizar pontos mais relevantes que outros (atribuindo maior peso). Assim, seria possível propor uma função objetivo que priorizasse as medidas mais importantes, com um mínimo global mais próximo de zero, tornando a busca mais eficiente pelo enxame de partículas. Logo seria possível obter melhores resultados para este caso.

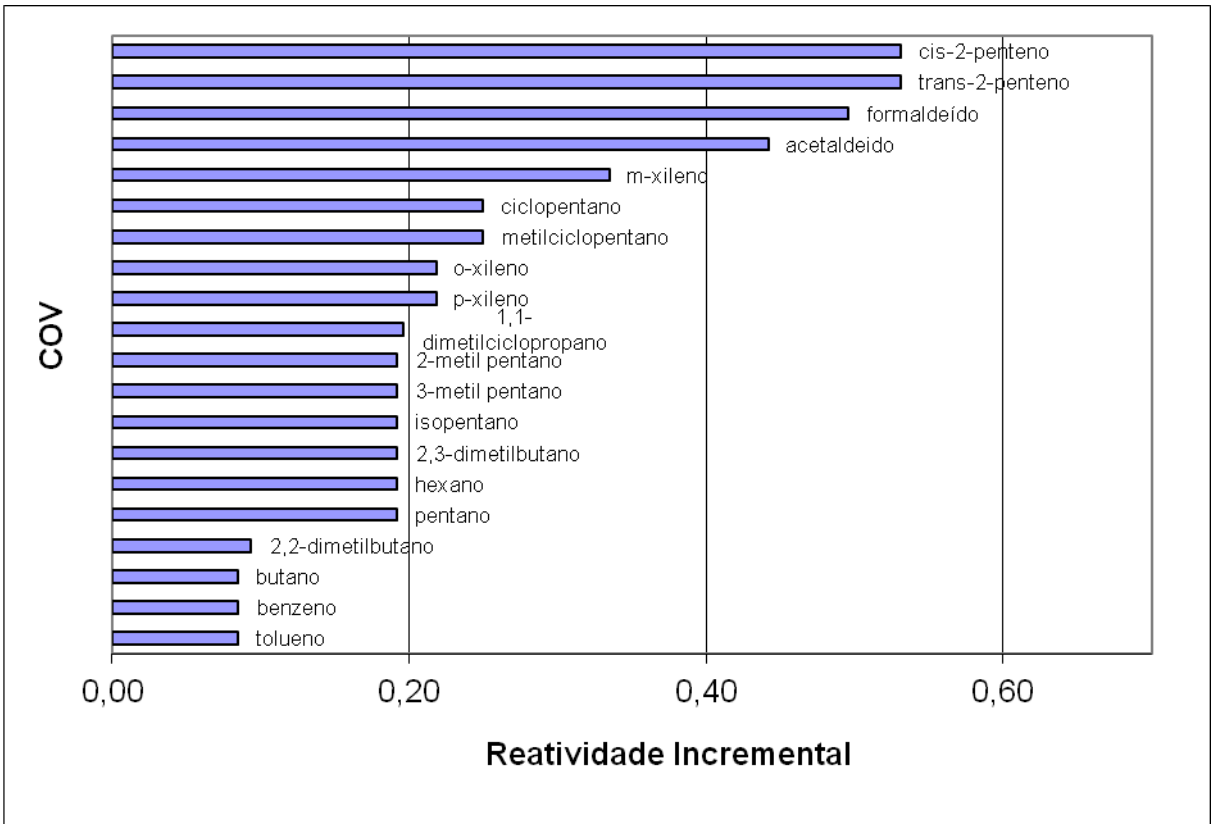
O ajuste automático foi somente uma tentativa de orientar o trabalho na direção certa. Contudo este trabalho prosseguiu com os cenários na forma do ajuste manual, pois com este procedimento, obteve-se o melhor ajuste.

3.5. **Estudo da reatividade incremental**

Para se conhecer a reatividade dos COV individualizados, um estudo de reatividade incremental foi realizado com os 20 principais COV precursores de ozônio na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro, para o caso base verão. Nota-se que os alquenos estão influenciando mais nos resultados. Isto indica a alta reatividade desta molécula no meio, ou seja, se aumentar 0,2% desta substancia haverá um incremento de O_3 na atmosfera, conforme Figura 43.

Tomando como exemplo o caso do formaldeído, a Figura 44 indica que um aumento de 1,0 $\mu g \cdot m^{-3}$ de formaldeído, mantendo-se todos os demais COV inalterados, obtém-se um incremento no ozônio de 0,5 $\mu g \cdot m^{-3}$. Desta forma a escala de reatividade incremental pode ser uma ferramenta útil para tomadores de decisão no sentido de se minimizar a emissão dos COV mais reativos. Um exemplo desta aplicação é dar subsídios para a Petrobras na formulação de combustíveis e para o INEA na ocasião de reduzir emissões de determinadas moléculas por fontes estacionárias.

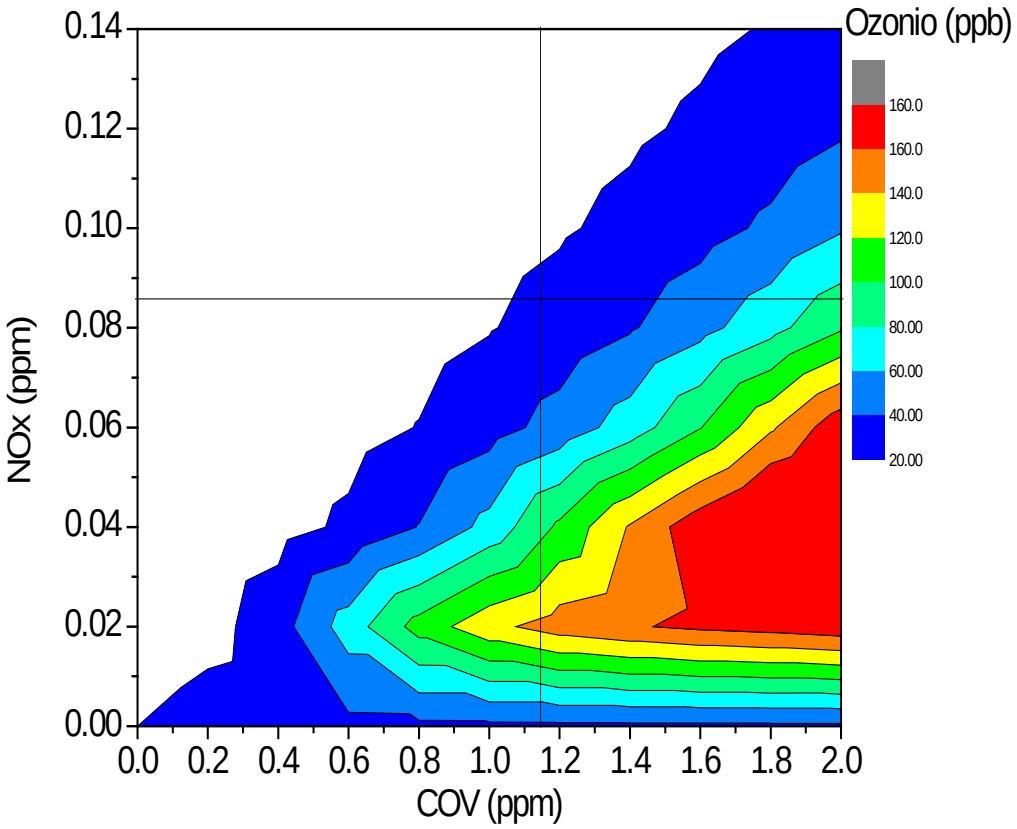
Figura 43 - Reatividade Incremental dos 20 principais COV na RMRJ



Além dos resultados para os cenários estudados, o simulador também possibilita realizar múltiplas simulações de ozônio máximo para diferentes concentrações de COV e NO_x, fornecendo dados que permitem gerar um gráfico de isopletas (linhas de iguais concentrações). Os dados para a construção do gráfico de isopletas são obtidos ativando-se um comando no arquivo entrada do OZIPR. Com os dados de saída do OZIPR, o gráfico de isopletas pode então ser gerado.

Esta relação de NO_x e COV pode também ser observada (região onde a cruz se encontra) com o gráfico da isopleta, a qual seria a condição atual (caso base) da atmosfera na cidade do Rio de Janeiro. De acordo com a Figura 44, percebe-se que existe uma tendência de diminuir a concentração de O_3à medida que o teor de NO_x aumenta, e a concentração de O_3 aumenta à medida que as concentrações de COV aumentam.

Figura 44 - Isopletas de ozônio (em ppb) para diversas concentrações de COV e NO_x, para o caso base UERJ.



Para os cenários com o B10, B20 e BE-Diesel, tem-se a diminuição de concentração do ozônio. Devido a maior presença de oxigenados no biodiesel faz com que ocorra uma temperatura mais alta na combustão e consequentemente a um aumento da emissão de NO_x na atmosfera. De acordo com a Tabela 11, pode-se diferenciar este fato.

Provavelmente o que esta acontecendo na troposfera da cidade do Rio de Janeiro é explicado pelo mecanismo de CHAPMAN (1964) no qual a destruição de O_3acontece, pela fotodissociação do O_3 em uma molécula de O_2 e um radical livre (O). Este radical livre pode colidir com o O_3 na troposfera e formar duas moléculas de O_2. De acordo com as reações 3.3 e 3.4.

$$O_3 + h\upsilon \rightarrow O\bullet + O_2 \quad (3.3)$$

$$\bullet O + O_3 \rightarrow 2O_2 \quad (3.4)$$

Mas o radical livre (O), poderia vir de outra rota química. Pois o NO_x ($NO+NO_2$) também se fotodissocia e libera o radical livre (O) na troposfera de acordo com as reações 3.5 e 3.6.

$$NO_2 + h\upsilon \rightarrow NO + O\bullet \quad (3.5)$$

$$NO + h\upsilon \rightarrow N + O\bullet \quad (3.6)$$

Tabela 11 - Comparativo dos cenários com o modelo base (OZIPR)

Poluentes	Caso base(ppb)	B10 (ppb)	B20 (ppb)	BE - Diesel (ppb)	Hora
CO máximo	610	580	570	530	8:00
NO_x máximo	106	106	109	112	8:00
O_3 máximo	30,3	30,2	28,7	27,2	14:00

Pode-se observar de acordo com a Tabela 11, que com o incremento do biodiesel no diesel, causa um decréscimo na concentração de CO, isto de fato acontece devido a uma maior disponibilidade de oxigênio na combustão dos gases no motor, favorecendo assim a queima completa do combustível.

O BE-Diesel mostrou-se como a melhor opção dentre as misturas de combustíveis abordados neste estudo. Possivelmente, isto se deve ao fato da inclusão do etanol, como aditivo, ter melhorado a queima do combustível no motor. No entanto, cabe ressaltar que existe um aumento da concentração de NO_x na atmosfera, a qual é prejudicial ao ser humano.

As alterações nos valores de concentrações dos poluentes citados na Tabela 11 são pequenas, devido a uma parcela do valor da emissão ser de fonte fixa ou de fonte móvel que não contempla os veículos em estudo, restando somente uma pequena parcela proveniente de fonte móvel que abrange os veículos pesados ou leves (caminhonetes) que utilizam o diesel como combustível.

Um estudo onde a maior concentração de veículos pesados é majoritária, como o caso de rodovias, pode levar a resultados com maiores diferenças nos valores de pico dos poluentes.

CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou um aporte para o entendimento da concentração dos poluentes legislados na cidade do Rio de Janeiro, assim como a contribuição destes compostos na formação do O_3 troposférico. O caso base foi elaborado e conseguiu representar os dados experimentais, para o ajuste do parâmetro na forma manual.

O ajuste automático dos parâmetros foi uma tentativa de representar o perfil médio de emissão para cada poluente na cidade do Rio de Janeiro, de forma a tentar expressar este perfil através de uma função matemática bem conhecida. Isto demonstra que o ajuste automático, para esta situação não foi válida, mas por outro lado auxiliou no caminho inicial para o ajuste “fino” manual dos parâmetros.

Foi possível mostrar as vantagens da utilização dos métodos heurísticos de otimização, em particular do método do Enxame de Partículas, na resolução de problemas de estimação de parâmetros, garantindo uma busca de caráter global, sem necessidade de estimativas iniciais e do cálculo de derivadas e permitindo uma análise estatística rigorosa dos parâmetros estimados.

Os cenários obtidos para CO e O_3 demonstraram uma pequena queda na concentração destes poluentes na cidade do Rio de Janeiro. Isto devido ao incremento do biodiesel no diesel, uma vez que a presença de oxigenados no biodiesel e no etanol faz com que a emissão e a concentração de NO_x aumente, e leve ao maior consumo de O_3 na troposfera. Pôde-se observar no estudo da isopleta, que a atmosfera urbana da cidade do Rio de Janeiro é controlada pelo NO_x. Além disso, ocorre uma melhor queima dos gases, gerando uma menor concentração de CO na atmosfera.

Para o NO_x houve um aumento na sua concentração nos cenários avaliados na cidade do Rio de Janeiro. Existe uma tendência de que o aumento da concentração de biodiesel no diesel ou mistura etanol diesel e biodiesel possam aumentar ainda mais a concentração de NO_x na troposfera.

Atualmente a frota nacional utiliza o B5 no seu combustível. Os artigos citados anteriormente queimaram o biodiesel em diferentes proporções e comparam com as emissões provenientes de veículos sem biodiesel. Então cabe ressaltar que existe este pequeno desvio nos modelos estudados.

Os resultados obtidos nesse estudo ratificam a problemática ambiental relacionada ao desenvolvimento econômico, principalmente em grandes centros urbanos. A poluição atmosférica é um exemplo da consequência da busca individual pela melhoria das condições de transporte e da falta de pensamento coletivo no que tange à qualidade do ar. O aumento da frota veicular das regiões metropolitanas justifica o foco de mais pesquisas acadêmicas nesse ramo de atividade. Assim, o conhecimento da contribuição das emissões geradas pelo funcionamento desses veículos e a busca por tecnologias mais limpas devem ser profundamente estimulados.

Sugestões para futuros trabalhos

Uma sugestão para os usuários destes métodos é a necessidade da realização de diversas minimizações para garantir que o menor valor encontrado realmente é o mínimo, já que estes métodos têm um alto caráter aleatório e, assim, a solução encontrada pode nem sempre ser o ponto ótimo. Com a realização de diversas buscas, alterando os parâmetros de busca para alterar o caráter exploratório da busca, é possível garantir a definição do ponto ótimo.

Outras sugestões para trabalhos futuros são a necessidade de se conhecer melhor as constantes cinéticas e fotoquímicas dos COV na atmosfera urbana para que os compostos identificados possam ser inseridos nos mecanismos reacionais usados nos simuladores de qualidade do ar.

A utilização de modelos determinísticos como o simplex, poderia ajudar na busca de uma região onde a função é mínima. Procurar formas automáticas para a definição apropriada dos parâmetros de busca, sem a necessidade do usuário do método precisar definir estes parâmetros de busca, já que para a definição apropriada destes valores é preciso um bom conhecimento do método que se está usando.

Construção de algoritmos híbridos, onde a busca inicia com um método heurístico e na medida em que se aproxima da solução, um método do tipo de Newton é utilizado para acelerar a convergência e garantir que o ponto encontrado é um mínimo.

REFERENCIAS

ALVIM, D. S. Estudo dos principais precursores de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), São Paulo, 2013.

ANALISADORES ECOTECH. Disponível em: <http://www.ecotech.com/>. Acesso em: 20 jun 2013.

ANDERSON, L. G. Effects of biodiesel fuels use on vehicle emissions. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, v. 3, p. 35-47, 2012.

BARD, Y. *Nonlinear parameter estimation*. New York: Academic Press, 1974.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BECK, J. V., ARNOLD, K. J. *Parameter estimation in engineering and science*. New York: John Wiley & Sons, 1977.

BERMAN, S., KU, J. Y. Uncertainties in estimating the mixing depth: comparing three mixing-depth models with profiler measurements. *Atmospheric Environment*.,v. 31, n.18, p. 3023-3039, 1997.

BIOSIESELBR, Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel.htm>. Acesso em: 07 out 2013.

BRASSEUR, G. P., ORLANDO, J. J., TYNDAL, G. S. *Atmospheric chemistry and global Change*. Oxford: Oxford University Press, 1999.

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

CARTER, W. P. L. Computer modeling of environmental chamber studies of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, v. 29, p. 2513-2527, 1995.

CARTER, W. P. L.; ATKINSON, R. Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NOx. International Journal of Chemical Kinetics, v. 28(7), p. 497-530, 1996.

CARTER, W. P. L. Condensed Atmospheric Photooxidation mechanisms for isoprene, *Atmospheric Environment.*, v. 30, p. 4275-4290, 1996.

CARTER, W. P. L.; LUO, D.; MALKINA, I. L. Environmental chamber studies for development of an update photochemical mechanism for VOC reactivity assessment. Final Report to the California Air Resources Board, Contract 92- 345, 1997.

CARTER, W. P. L.; LURMANN, F. W. Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. *Atmospheric Environment*.,v. 25A, p. 2771-2806, 1991.

CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. *Energy*.,v. 29, p. 2195–2211, 2004.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO CETESB. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em: 16 fev 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO-CETESB. Qualidade do Ar: Poluentes. Disponível em <http:// www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissao-veicular/48-relatorios-e-publicacoes>. Acesso em: 01 jan 2013.

COMPANHIADE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2011, série ISSN 0103-4103, 2012.

COMPANHIADE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2010, série ISSN 0103-4103, 2011.

CONAMA 003/1990. Resolução de 28 de junho de 1990, Publicado ano D.O.U., de 22/08/90, Seção I, p.15.937 15.939. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>. Acesso em: 12 jan 2013.

CORRÊA, S. M.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment*.,v. 37, p. 23-29, 2003.

CORRÊA, S. M. Qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*.,v.44, p. 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management, v.43, p.* 2349–2356, 2002.

DEPARTAMENTO ESTADUAL DE TRÂNSITO (Rio de Janeiro). Disponível em: <http://www.detran.rj.gov.br/_estatisticas. veiculos/02.asp >. Acesso em: 20 jan de 2013.

ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YANES, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* v. 13, p. 1275-1287, 2009.

FINLAYSONPITTS, B. J.; PITTS, J. N. Chemistry of the upper and lower atmosphere. San Diego: Academic Press, 2000.

GARCIA, L. F. A*. Impacto das motocicletas na qualidade do ar das grandes cidades. Rio de Janeiro*. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GERY, M. W.; CROUSE, R. R. *User's Guide for Executing OZIPR*. U.S. Environmental Protection Agency,1990.

HIMMELBLAU, D.M. *Process analysis by statistical methods*. New York: John Wiley & Sons, 1970.

HOEKMAN, S. K.; GERTLER, A.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Investigation of biodistillates as potential blendstocks for transportation fuels CRC Project No. AVFL-17,*Coordinating Research Council*, 2009.

HOLMES, N. S.; MORAWSKA, L. A review of dispersion modeling and its application to the dispersion of particles: an overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 5902-5928, 2006.

INSTITUTO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (INEA). Relatório Anual de Qualidade do ar do Estado do Rio de Janeiro. 2009. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/downloads/relatorios/qualidade_ar_2009.pdf>. Acesso em: 4 jan. 2013.

INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <http://www.cptec.inpe. br>. Acesso em: Jan. 2013.

KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; JAYED, M. H.; LIAQUAT, A. M. Emission and performance characteristics of an indirect ignition diesel engine fuelled with waste cooking oil. *Energy,* v. 36, p. 397-402, 2011.

KARAVALAKIS, G.; ALVANOU, F.; STORNAS, S.; BAKEAS, E. Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. *Fuel,* v. 88, p.1078-1085, 2009.

LI, XIAN-XIANG.; LIU, C. H.; LEUNG, D. Y. C.; LAM, K. M. Recent progress in CFD modeling of wind field and polluent transport in street canyons. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 5640-5658, 2006.

LORA, E.E.S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, Industrial e de transportes*: Interciências, 2002.

NOVA, S. D. V. Estudo dos compostos reduzidos de enxofre na formação do ozônio troposférico na cidade do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SCHWAAB, M. Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MARTINI N and SCHELL, S. *Plant oils as fuels*: present state of science and future developments. Berlin: Springer, 1997.

MCCORMICK, R.L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 1742–1747, 2001.

METHOD TO-14A. Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis By Gas. Jan., 1999. (EPA/625/R-96/010b).

MMA, Ministério do Meio Ambiente. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por veículos automotores rodoviários, 2011.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros* 4. Ed. LTC , 2009.

ORLANDO, J. P. Estudo dos Precursores de Ozônio na Cidade de São Paulo Através de simulação computacional.. 139f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ORLANDO, J. P.; ALVIM, D. S.; YAMAZAKI, A.; CORRÊA, S. M.; GATTI, L. V. Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 1612–1620, 2010.

PETERS, L. K.; BERKOWITZ, C. M.; GREGORY, R.; CARMICHAEL, S.; EASTER, R. C.; FAIRWEATHER, G.; STEVEN J. G.; JEREMY, M. H.; LEUNG, L. R.; PENNELL, W. R.; POTRA, F. A.; SAYLOR, R. D.; TSANG, T. T. The current state and future direction of Eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species: a review. *Atmospheric Environment, v.* 29, n. 2, p. 189–222, 1995.

PITTS, B. J. F.; PITTS, J. N. *Atmospheric Chemistry*: Fundamentals and experimental techniques, USA: John Wiley & Sons, 1986.

PRETTO, A. O estudo do comportamento dos gases-traço O_3, NO_x, CO, SO_2 e de COV na atmosfera da cidade de São Paulo. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

PROCONVE. Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores. Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. 2ª ed. Brasília, IBAMA, 1998.

PROCÓPIO, A. S. Poluição Atmosférica. Notas de Aula. UFRJ, 2008.

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

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; MARTINS, L. D.; YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. F. The impact on tropospheric ozone formation on the implementation of a program for mobile emissions control: a case study in São Paulo, Brazil. Environmental Fluid Mechanics, v. 7, p. 95–119, 2007.

SEAL, H. L. *Studies in the History of Probability and Statistics. XV*: The Historical Development of the Gauss Linear Model:Biometrika, v. 54, pp. 1-24, 1967.

SEINFELD, J. H; PANDIS, S. P. *Atmospheric Chemistry and Physics*: from air pollution to climate change. New York, USA*: John Wiley& Sons*, 1998.

SHI, X.; XIAOBING, P.; YUJING, M.; HONG, H.; SHIJIN, S.; JIANXIN, W.; HU, C.; RULONG L. Emission reduction potential of using ethanol–biodiesel–diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 2567-2574, 2006.

SILVA, M. A. V. Meteorologia e Climatologia. 2. Recife: Edição digital, 2006. 449 Disponível em: http://www.agritempo.gov.br/publish/publicacoes/livros/meteorologia_e_climatologiavd2_Mar_2006.pdf >. Acesso em: 15 fev. 2013.

SOUZA, C. V.; CORRÊA, S. M.; SODRE, E. D.; TEIXEIRA, J. R. Volatile organic compound emissions from a landfill, plume dispersion and the tropospheric ozone modeling. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 3, p. 496-504, 2012.

STULL, R. B. *Mean Boundary Layer Characteristics*: An Introduction to boundary layer meteorology. Boston, : Kluwer Academic Publishers, cap. l, p.2-26, 1991.

TEIXEIRA, J. R. Impacto do Aterro Controlado Morro do Céu na Atmosfera. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

TUKEY, J. W. *Exploratory data analysis***:** Addison-Wesley, Reading, MA. 1977.

ULKE, A. G.; ANDRADE, M. F. Modeling urban air pollution in São Paulo sensitivity of model predicted concentrations to different turbulence parameterizations. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 1747-1763, 2001.

U.S.EPA. User's guide for the Urban Airshed Model. Vol. II: User's manual for the UAM (CB-IV) Modeling System, EPA-450/4-90-007B, 1990.

U.S.E.P.A., 1998a. Handbook for air toxics emission inventory development, vol. 1: stationary source. Office of air quality planning and standards.EPA - 454/B - 98 - 002. Research Triangle Park, N.C.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY COMPENDIUM METHOD TO-11. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]. Jan., 1999. (EPA/625/R-96/010b).

U.S.EPA. Compendium Method TO-14 "Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH 45268.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY COMPENDIUM United States Environmental Protection Agency Compendium Method TO-15. Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Jan., 1999. (EPA/625/R-96/010b).

VIDAL, C. M. C. Descrição da metodologia do cálculo de dispersão de plumas aplicada a um complexo industrial. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

WARDLE, D. A. Global sale of green air travel supported using biodiesel. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 7, p. 1–64, 2003.

YANOWITZ, J.; MCCORMICK, R. L. Effect of biodiesel blends on North American heavy-duty diesel engine emissions. *European Journal Lipid ScienceTechnology,* v. 111 p. 763-772, 2009.

ANEXO- Dados de entrada para o ozipr

Entrada.inp

```
! Arquivo principal de entrada dos dados
! Dados para a UERJ Maracanã RJ
!

!ISOP >
!VOCMAX = 2.0,
!NOXMAX = 0.4,
!CO = 0.88,
!<
TITLE > UERJ RJ < {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       = Rio de Janeiro RJ; {ate 24 caracteres}
  LATITUDE   = -22.9103, {latidude em graus norte}
  LONGITUDE  = 43.2353, {longitude em graus oeste}
TZone      = 2.4, {fuso de Greenwich}
  YEAR       = 2012,
  MONTH      = 01,
DIA        = 18;
<
TIME> 0600, 1800  {inicio e fim da simulacao}
<
CALCULATE>
  VOC = 1.12;  {conc inicial de VOC em ppmC}
  NOX = 0.09;  {conc inicial de NOx em ppm}
  CO  = 0.49;  {conc inicial de CO em ppm}
  FILE[4] = O3, NO, NO2, CO;
!existem diversos outros comandos que podem ser obtidos no manual
!<
!ISOP >
!VOCMAX = 2.0,
!NOXMAX = 0.2,
!CO = 2.04,
<
END.
```

Emissões.dat

Arquivo com as emissões

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

  VOC [14.50] =   1.12, {usando uma relacao VOC/CO de 0.6 - estimativa RJ}
      1, 0.9, 0.8, 0.9, 1, 1, 1.1, 1, 0.8, 0.8, 1.1, 1.1, 1.1,
  NOX [46.00] =   0.09, {usando uma relacao NOX/CO de 0.15 - media do Brasil}
      22, 28, 28, 22, 11, 11, 11, 14, 15, 16, 17, 20, 17,
  CO  [28.00] =  0.49,
     65, 85, 65, 10, 5, 5, 10, 10, 5, 5, 10, 60, 80,
!podem ser colocadas atá 10 especies emissoras. [massa molecular] opcional para VOC,
NOX e CO
<
```

Boundary.rea

Arquivo com as especiações

```
BOUNDARY REACTIVITY =
!  especiesougrupofracao (soma=1)  aloft VOC       transported VOC
!   ALK1    =         0.0000,          0.000,         0.016853,
!   ALK2    =         0.0000,          0.000,         0.023871,
    ALK3    =         0.1042,          0.000,         0.026410,
    ALK4    =         0.2715,          0.000,         0.033844,
    ALK5    =         0.0707,          0.000,         0.017935,
    OLE1    =         0.0418,          0.000,         0.010832,
    OLE2    =         0.1306,          0.000,         0.011956,
    ARO1    =         0.1401,          0.000,         0.012992,
    ARO2    =         0.1574,          0.000,         0.016424,
    RCHO    =         0.0079,          0.000,         0.002811,
    BALD    =         0.0042,          0.000,         0.000000,
    MEK     =         0.0000,          0.000,         0.001097,
    TERP    =         0.0000,          0.000,         0.000697,
    CH4     =         0.0000,          0.000,         0.000163,
    HCHO    =         0.0163,          0.000,         0.007923,
    MEOH    =         0.0144,          0.000,         0.000000,
    CCHO    =         0.0162,          0.000,         0.004773,
    ETHENE  =         0.0000,          0.000,         0.013463,
    ACET    =         0.0091,          0.000,         0.003086,
    PROD2   =         0.0041,          0.000,         0.001097,
ISOP    =           0.0115,          0.000,         0.001299,
    ETOH    =         0.0000,          0.000,         0.002811;
```

Deposita.dat

Arquivos com as deposições e transporte

```
BOUNDARY >
DEPOSITION [13] =   {Deposition Rate Profile em cm/s, no maximo 10 especies}

 NO2  = 0.3, 0.8, 0.8, 0.5, 0.6, 0.7, 0.7, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8, 0.8,
 NO   = 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2, 0.2,
O3   = 2, 2.1, 2.1, 2.1, 2.1, 1.8, 1.7, 2, 2.1, 2.1, 2.1, 2, 2,
 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 = 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0,
 PAN  = 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,
 CO   = 0.2, 0.2, 0.2, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4, 2, 2, 2, 2, 2;
!
!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 = 0.38;   {razao NO2/NOx no nício 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

Arquivo com a meteorologia

```
! Meteorologia
! Dados Estação meteorologica UERJ em janeiro de 2012

METEOROLOGY>
  DILUTION =
    MHINIT  = 400, {altura inicial da camada de mistura, m}
    MHFINAL = 1750, {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] = 25.3,26.7,28.2,29.3,30.4,31.5,32.1,32.2,32.3,31.8,31.8,30.1,29.0;
  PRESSURE [ATM] =  1.00;
! WATER = 20000; {concentracao horaria da agua em ppm, ou valor medio}
  RH[13] = 78,72,66,60,56,52,50,50,50,52,54,56,60; {umidade}
  MIXING [13] = 200,250,300,650,1000,1000,1450,1600,1700,1750,1050,800,400;{camada
de mistura}
<
```

SAPRAC.ZEN

Arquivo para calcular as constantes fotoquímicas

```
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
!
!zenithangles          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}: 53.4333, 52.8496, 51.1108, 48.1359, 43.5396, 36.6435, 26.5777, 13.7544, 4.1935, 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;
<

SAPRC.MEC

Arquivo com o mecanismo

MECH [CM] {CMS units} >
! SAPRC-99 Fixed Parameter Mechanism
! ATUALIZADO POR SERGIO MACHADO CORREA EM JUNHO DE 2009
! 204 reacoes

```
! 83 especies
! 9 espécies constantes
! 12 espécies inorganicas reativas
! 23 operadores e radicais reativos
! 23 espécies explicitas
! 5 espécies pouco reativas
! 12 agrupamentos

CNUM =

!ALK1 = 2.000,
!ALK2 = 3.000,
ALK3 = 4.910,
ALK4 = 5.653,
ALK5 = 7.031,
OLE1 = 5.263,
OLE2 = 4.941,
ARO1 = 6.925,
ARO2 = 8.465,
RCHO = 3.829,
BALD = 7.000,
CH4 = 1.000,
MEK = 4.000,
TERP = 10.000,
PROD2 = 3.000,
HCHO = 1.000,
MEOH = 1.000,
CCHO = 2.000,
ETOH = 2.000,
ETHENE = 2.000,
ACET = 3.000,
ISOP = 5.000;
!BDIE = 4.000;

!colocar as demais expécies explicitas presentes na especiação

!ESPÉCIES CONSTANTES
!O2             Oxigênio
!M              Ar
!H2O            Água
!H2             Molécula de Hidrogênio
!HV             Luz
!ESPÉCIES INORGÂNICAS REATIVAS
!O3             Ozonio
!NO             Oxido nitrico
!NO2            Dióxido de nitrogenio
!NO3            Radical nitrato
!N2O5           Pentóxido de nitrogênio
!HONO                   Acido nitroso
!HNO3                   Acido nitrico
```

!HNO4 Acido peroxido nitrico
!HO2H Peróxido de hidrogênio
!CO Monóxido de carbono
!SO2 Dioxido de enxofre
!OPERADORES E RADICIAIS ATIVOS
!HO. Radical Hidroxil
!HO2. Radical hidroperoxido
!C_O2. Radical metil peroxido
!RO2_R. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> com HO2)
!R2O2. Operador metil peroxido (NO a NO2 --> sem HO2)
!RO2_N. Operador radical peroxi (consumo do NO --> nitrato organico)
!CCO_O2. Radicais acetilperoxi
!RCO_O2. Radicais propionilperoxi e maiores que acilperoxi
!BZCO_O2. Radical Peroxiacil a partir de aldeidosaromaticos
!MA_RCO3. Radical peroxiacil a partir de methacroleina e outras acroleinas
!SteadyState Radical Species
!O3P Atomo de oxigenio no estado fundamental
!O1D2 Atomo de oxigenio excitado
!TBU_O. Radical t-butoxi
!BZ_O. Radical fenoxi
!BZNO2_O. Radical fenoxi nitro-substituído
!HOCOO. Radical formado pelo HCHO com HO2
!PAN Nitrato de peroxi acetila
!PAN2 PPN - PAN alquilas
!PBZN PAN analgos formados de aldeidosaromaticos
!MA_PAN PAN analogos formados da metacroleina
!ESPECIES ORGANICAS REATIVAS E MOLECULAS AGRUPADAS
!HCHO Formaldeido
!CCHO Acetaldeido
!RCHO Aldeidos> C3
!ACET Acetona
!MEK Cetonas e outros não aldeídos oxigenados que regaem com OH < 5x10-12 cm3.molec-2.sec-1
!MEOH Metanol
!ETOH Etanol
!COOH Metil hidroperoxido
!ROOH Hidroperoxidosorganicos superiores agrupados
!GLY Glioxal
!MGLY Metilglioxal
!BACL Biacetil
!PHEN Fenol
!CRES Cresol
!NPHE Nitrofenois
!BALD Aldeídos aromáticos
!ACRO Acroleina
!METHACRO Metacroleina
!MVK Metil vinil cetona
!ISOPROD Produtos do isopreno agrupados
!PRODUTOS AGRUPADOS

!PROD2 Cetonas e outros produtos não-aldeidos oxigenados que regae com OH > 5x10-12.cm3.molec-2.sec-1
!RNO3 Nitratos organicos agrupados
!PRODUTOS DE FRAGMENTACAO AROMATICA REATIVOS NAO CARACTERIZADOS
!DCB1 Produtos de fragmentação aromática reativos que não sofrem fotodecomposicao significante em radicais
!DCB2 Produtos de fragmentação aromatica reativos que fotolizam com alfa-dicarbonil-similares
!DCB3 Produtos de framentacaoarometica reativos que fotolizam com acroleina
!ESPÉCIES NÃO REATIVAS
!CO2 Dioxido de carbono
!XC Carbono solto
!XN Nitrogenio solto
!SULF Sulfatos (SO3 ou H2SO4)
!ESPECIES POUCO REATIVAS OU PRODUTOS DESCONHECIDOS
!H2 Hidrogenio
!HCOOH Acido formico
!CCO_OH Acido acetico
!RCO_OH Acidos orgânicos superiores
!CCO_OOH Acido peroxiacetico
!RCO_OOH Acidosperoxiaceticos superiores
!C2O3 ???
!NROG Carbono nao reativo não especificado
!ORGANICOS PRIMARIOS REPRESENTADOS EXPLICITAMENTE
!CH4 Metano
!ETHENE Eteno
!ISOP Isopreno
!BDIE 1,3 butadieno
!HIDROCARBONETOS AGRUPADOS
!ALK1 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH< 5x102 ppm-1.min-1
!ALK2 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 5.0x102 e 2.5x103 ppm-1.min-1
!ALK3 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 2.5x103 e 5.0x103 ppm-1.min-1
!ALK4 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH entre 5.0x103 e 1 x 104 ppm-1.min-1
!ALK5 Alcanos e outros não-aromaticos com kOH> 1 x 104 ppm-1.min-1
!ARO1 Aromaticos com kOH< 2x104 ppm-1 min-1.
!ARO2 Aromaticos com kOH> 2x104 ppm-1 min-1.
!OLE1 Alquenos com kOH< 7x104 ppm-1 min-1.
!OLE2 Alquenos com kOH> 7x104 ppm-1 min-1.
!TERP Terpenos

REACTIONS =

[R1] NO2 = NO + O3P # 1.0 /L1;

[R2] O3P + O2 + M = O3 # 5.68e-34^-2.80;
[R3] O3P + O3 = # 8.00e-12@2060;
[R4] O3P + NO + M = NO2 # 1.00e-31^-1.60;
[R5] O3P + NO2 = NO # 6.50e-12@-120;
[R6] O3P + NO2 = NO3 # 9.00e-32^-2.00 & 2.20e-11 & 0.80 & 1.0;
[R8] O3 + NO = NO2 # 1.80e-12@1370;
[R9] O3 + NO2 = NO3 # 1.40e-13@2470;
[R10] NO + NO3 = 2*NO2 # 1.80e-11@-110;
[R11] NO + NO + O2 = 2*NO2 # 3.30e-39@-530;
[R12] NO2 + NO3 = N2O5 # 2.80e-30^-3.50 & 2.00e-12^0.20 & 0.45 & 1.0;
[R13] N2O5 = NO2 + NO3 # 1.00e-03^-3.50@11000 & 9.70e+14^0.10@11080 & 0.45 & 1.0;
[R14] N2O5 + H2O = 2*HNO3 # 2.60e-22;
[R17] NO2 + NO3 = NO + NO2 # 4.50e-14@1260;
[R18] NO3 = NO # 1.0 /L2;
[R19] NO3 = NO2 + O3P # 1.0 /L3;
[R20] O3 = O3P # 1.0E-03/L7;
[R21] O3 = O1D2 # 1.0E-03/L6;
[R22] O1D2 + H2O = 2*HO # 2.20e-10;
[R23] O1D2 + M = O3P # 2.09e-11@-95;
[R24] HO + NO = HONO # 7.00e-31^-2.60 & 3.60e-11^-0.10 & 0.60 & 1.0;
[R25] HONO = HO + NO # 1.0 /L4; {HONO-NO}
[R26] HONO = HO2 + NO2# 1.0 /L5; {HONO-NO2}
[R27] HO + HONO = NO2 # 2.70e-12@-260;
[R28] HO + NO2 = HNO3 # 2.43e-30^-3.10 & 1.67e-11^-2.10 & 0.60 & 1.0;
[R29] HO + NO3 = HO2 + NO2 # 2.00e-11;
[R30] HO + HNO3 = NO3 %2 # 7.20e-15@-785 & 4.10e-16@-1440 & 1.90e-33@-725;
[R31] HNO3 = HO + NO2 # 1.0e-03 /L21; {HNO3}
[R32] HO + CO = HO2 %1 # 1.50e-13; {JPL rate}
[R33] HO + O3 = HO2 # 1.90e-12@1000;
[R34] HO2 + NO = HO + NO2 # 3.40e-12@-270;
[R35] HO2 + NO2 = HNO4 # 1.80e-31^-3.20&4.70e-12&0.60&1.0;
[R36] HNO4 = HO2 + NO2 # 4.10e-05@10650&5.70e+15@11170&0.50&1.0;
[R37] HNO4 = 0.61*HO2 + 0.61*NO2 + 0.39*HO + 0.39*NO3 # 1.0e-03 /L22; {HO2NO2}
[R38] HNO4 + HO = NO2 # 1.50e-12@-360;
[R39] HO2 + O3 = HO # 1.40e-14@600;
[R40A] HO2 + HO2 = HO2H %3 # 2.20e-13 @ -600 & 1.7E-33 @ -1000;
[R40B] HO2 + HO2 + H2O = HO2H %3 #3.22E-34 @-2800. & 2.38E-54 @-3200.;
[R41] NO3 + HO2 = 0.8*HO + 0.8*NO2 + 0.2*HNO3 # 4.00e-12;
[R42] NO3 + NO3 = 2*NO2 # 8.50e-13@2450;
[R43] HO2H = 2*HO # 1.0E-03/L8; {H2O2}
[R44] HO2H + HO = HO2 # 2.90e-12@160;
[R45] HO + HO2 = # 4.80e-11@-250;
[S2OH] HO + SO2 = HO2 + SULF # 4.00e-31^-3.30&2.00e-12&0.45&1.0;
[H2OH] HO + H2 = HO2 # 7.70e-12@2100;
[MER1] C_O2 + NO = NO2 + HCHO + HO2 # 2.80e-12@-285;
[MER4] C_O2 + HO2 = COOH # 3.80e-13@-780;
[MEN3] C_O2 + NO3 = HCHO + HO2 + NO2 # 1.30e-12;

[MER5] C_O2 + C_O2 = MEOH + HCHO # 2.45e-14@-710;
[MER6] C_O2 + C_O2 = 2*HCHO + 2*HO2 # 5.90e-13@509;
[RRNO] RO2_R + NO = NO2 + HO2 # 2.70e-12@-360;
[RRH2] RO2_R + HO2 = ROOH # 1.90e-13@-1300;
[RRN3] RO2_R + NO3 = NO2 + HO2 # 2.30e-12;
[RRME] RO2_R + C_O2 = HO2 + 0.75*HCHO + 0.25*MEOH # 2.00e-13;
[RRR2] RO2_R + RO2_R = HO2 # 3.50e-14;
[R2NO] R2O2 + NO = NO2 # 1.0*K[RRNO];
[R2H2] R2O2 + HO2 = HO2 # 1.0*K[RRH2];
[R2N3] R2O2 + NO3 = NO2 # 1.0*K[RRN3];
[R2ME] R2O2 + C_O2 = C_O2 # 1.0*K[RRME];
[R2RR] R2O2 + RO2_R = RO2_R # 1.0*K[RRR2];
[R2R3] R2O2 + R2O2 = # 1.0*K[RRR2];
[RNNO] RO2_N + NO = RNO3 # 1.0*K[RRNO];
[RNH2] RO2_N + HO2 = ROOH # 1.0*K[RRH2];
[RNME] RO2_N + C_O2 = HO2 + 0.25*MEOH + 0.5*MEK + 0.5*PROD2 + 0.75*HCHO
1.0*K[RRME];
[RNN3] RO2_N + NO3 = NO2 + HO2 + MEK # 1.0*K[RRN3];
[RNRR] RO2_N + RO2_R = HO2 + 0.5*MEK + 0.5*PROD2 # 1.0*K[RRR2];
[RNR2] RO2_N + R2O2 = RO2_N # 1.0*K[RRR2];
[RNRN] RO2_N + RO2_N = MEK + HO2 + PROD2 # 1.0*K[RRR2];
[APN2] C2O3 + NO2 = PAN # 2.7E-28^-7.1 & 1.2E-11^-0.9 & 0.3 & 1;
[DPAN] PAN = C2O3 + NO2 # 9.0E-29@-14000 *E [APN2];
[APNO] CCO_O2 + NO = C_O2 + NO2 # 7.80e-12@-300;
[APH2] CCO_O2 + HO2 = 0.75*CCO_OOH {+ 0.25*CCO_OH} + 0.25*O3 # 4.30e-13@-1040;
[APN3] CCO_O2 + NO3 = C_O2 + NO2 # 4.00e-12;
[APME] CCO_O2 + C_O2 = {CCO_OH +} HCHO # 1.80e-12@-500;
[APRR] CCO_O2 + RO2_R = {CCO_OH} # 7.50e-12;
[APR2] CCO_O2 + R2O2 = CCO_O2 # 1.0*K[APRR];
[APRN] CCO_O2 + RO2_N = {CCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];
[APAP] CCO_O2 + CCO_O2 = 2*C_O2 # 2.90e-12@-500;
[PPN2] RCO_O2 + NO2 = PAN2 # 1.20e-11^-0.90;
[PAN2] PAN2 = RCO_O2 + NO2 # 2.00e+15@12800;
[PPNO] RCO_O2 + NO = NO2 + CCHO + RO2_R # 1.25e-11@-240;
[PPH2] RCO_O2 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];
[PPN3] RCO_O2 + NO3 = NO2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APN3];
[PPME] RCO_O2 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];
[PPRR] RCO_O2 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[PPR2] RCO_O2 + R2O2 = RCO_O2 # 1.0*K[APRR];
[PPRN] RCO_O2 + RO2_N = {RCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];
[PPAP] RCO_O2 + CCO_O2 = C_O2 + CCHO + RO2_R # 1.0*K[APAP];
[PPPP] RCO_O2 + RCO_O2 = 2*CCHO + 2*RO2_R # 1.0*K[APAP];
[BPN2] BZCO_O2 + NO2 = PBZN # 1.37e-11;
[BPAN] PBZN = BZCO_O2 + NO2 # 7.90e+16@14000;
[BPNO] BZCO_O2 + NO = NO2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[PPNO];
[BPH2] BZCO_O2 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 # 1.0*K[APH2];

```
[BPN3] BZCO_O2 + NO3 = NO2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APN3];
[BPME] BZCO_O2 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];
[BPRR] BZCO_O2 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[BPR2] BZCO_O2 + R2O2 = BZCO_O2 # 1.0*K[APRR];
[BPRN] BZCO_O2 + RO2_N = {RCO_OH +} PROD2 # 1.0*K[APRR];
[BPAP] BZCO_O2 + CCO_O2 = C_O2 + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];
[BPPP] BZCO_O2 + RCO_O2 = CCHO + RO2_R + BZ_O + R2O2 # 1.0*K[APAP];
[BPBP] BZCO_O2 + BZCO_O2 = 2*BZ_O + 2*R2O2 # 1.0*K[APAP];
[MPN2] MA_RCO3 + NO2 = MA_PAN # 1.0*K[PPN2];
[MPPN] MA_PAN = MA_RCO3 + NO2 # 1.60e+16@13486;
[MPNO] MA_RCO3 + NO = NO2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[PPNO];
[MPH2] MA_RCO3 + HO2 = 0.75*RCO_OOH + {0.25*RCO_OH +} 0.25*O3 #
1.0*K[APH2];
[MPN3] MA_RCO3 + NO3 = NO2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[APN3];
[MPME] MA_RCO3 + C_O2 = {RCO_OH +} HCHO # 1.0*K[APME];
[MPRR] MA_RCO3 + RO2_R = {RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[MPR2] MA_RCO3 + R2O2 = MA_RCO3 # 1.0*K[APRR];
[MPRN] MA_RCO3 + RO2_N = {2*RCO_OH} # 1.0*K[APRR];
[MPAP] MA_RCO3 + CCO_O2 = C_O2 + HCHO + CCO_O2 # 1.0*K[APAP];
[MPPP] MA_RCO3 + RCO_O2 = HCHO + CCO_O2 + CCHO + RO2_R #
1.0*K[APAP];
[MPBP] MA_RCO3 + BZCO_O2 = HCHO + CCO_O2 + BZ_O + R2O2 #
1.0*K[APAP];
[MPMP] MA_RCO3 + MA_RCO3 = 2*HCHO + 2*CCO_O2 # 1.0*K[APAP];
[TBON] TBU_O + NO2 = RNO3 # 2.40e-11;
[TBOD] TBU_O = ACET + C_O2 # 7.50e+14@8152;
[BRN2] BZ_O + NO2 = NPHE # 2.30e-11@-150;
[BRH2] BZ_O + HO2 = PHEN # 1.0*K[RRH2];
[BRXX] BZ_O = PHEN # 1.00e-03;
[BNN2] BZNO2_O + NO2 =  # 1.0*K[BRN2];
[BNH2] BZNO2_O + HO2 = NPHE # 1.0*K[RRH2];
[BNXX] BZNO2_O = NPHE # 1.0*K[BRXX];
[FAHV] HCHO = 2*HO2 + CO # 1.0E-03/L11;
[FAVS] HCHO = CO # 1.0E-03/L12;
[FAOH] HCHO + HO = HO2 + CO # 8.60e-12@-20;
[FAH2] HCHO + HO2 = HOCOO # 9.70e-15@-625;
[FAHR] HOCOO = HO2 + HCHO # 2.40e+12@7000;
[FAHN] HOCOO + NO = {HCOOH +} NO2 + HO2 # 1.0*K[MER1];
[FAN3] HCHO + NO3 = HNO3 + HO2 + CO # 2.00e-12@2431;
[AAOH] CCHO + HO = CCO_O2 # 5.60e-12@-310;
[AAHV] CCHO = CO + HO2 + C_O2 # 1.0E-03/L13;
[AAN3] CCHO + NO3 = HNO3 + CCO_O2 # 1.40e-12@1860;
[PAOH] RCHO + HO = 0.034*RO2_R + 0.001*RO2_N + 0.965*RCO_O2 + 0.034*CO
+
        0.034*CCHO # 2.00e-11;
[PAHV] RCHO = CCHO + RO2_R + CO + HO2 # 1.0E-03 /L10;    {C2CHO}
[PAN3] RCHO + NO3 = HNO3 + RCO_O2 # 1.40e-12@1771;
[K3OH] ACET + HO = HCHO + CCO_O2 + R2O2 # 1.10e-12@520;
[K3HV] ACET = CCO_O2 + C_O2 # 1.0E-03 /L15;
```

```
[K4OH] MEK + HO = 0.37*RO2_R + 0.042*RO2_N + 0.616*R2O2 + 0.492*CCO_O2
+
      0.096*RCO_O2 + 0.115*HCHO + 0.482*CCHO + 0.37*RCHO # 1.30e-
12^2.00@25;
[K4HV] MEK = CCO_O2 + CCHO + RO2_R # 1.5E-04 /L23;    {1.50e-1*J[KETONE]}
[MeOH] MEOH + HO = HCHO + HO2 # 3.10e-12^2.00@360;
[EtOH] ETOH + OH = CCHO + HO2 # 3.24e-12;
![BDI1] BDIE + OH = ACRO # 1.48e-11@448;
![BDI2] BDIE + O3 = ACRO # 3.30e-14@-2500;
[MER9] COOH + HO = 0.35*HCHO + 0.35*HO + 0.65*C_O2 # 2.90e-12@-190;
[MERA] COOH = HCHO + HO2 + HO # 1.0e-03 /L9;   {COOH}
[LPR9] ROOH + HO = RCHO + 0.34*RO2_R + 0.66*HO # 1.10e-11;
[LPRA] ROOH = RCHO + HO2 + HO # 1.0e-03 /L9;   {COOH}
[GLHV] GLY = 2*CO + 2*HO2   #1.0E-03 /L17;                {# 1.0/[GLY_R];}
[GLVM] GLY = HCHO + CO     # 6.00e-3 /L16; {why 6e-3 ??}{# 6.00e-3/[GLY_ABS];}
[GLOH] GLY + HO = 0.63*HO2 + 1.26*CO + 0.37*RCO_O2 # 1.10e-11;
[GLN3] GLY + NO3 = HNO3 + 0.63*HO2 + 1.26*CO + 0.37*RCO_O2 # 2.80e-
12@2376;
[MGHV] MGLY = HO2 + CO + CCO_O2 # 1.0E-03 /L25 ;    {1.0/[MGLY_ADJ]}
[MGOH] MGLY + HO = CO + CCO_O2 # 1.50e-11;
[MGN3] MGLY + NO3 = HNO3 + CO + CCO_O2 # 1.40e-12@1895;
[BAHV] BACL = 2*CCO_O2 # 1.0e-3 /L18;         {BACL_ADJ}
[PHOH] PHEN + HO = 0.24*BZ_O + 0.76*RO2_R + 0.23*GLY # 2.63e-11;
[PHN3] PHEN + NO3 = HNO3 + BZ_O # 3.78e-12;
[CROH] CRES + HO = 0.24*BZ_O + 0.76*RO2_R + 0.23*MGLY # 4.20e-11;
[CRN3] CRES + NO3 = HNO3 + BZ_O # 1.37e-11;
[NPN3] NPHE + NO3 = HNO3 + BZNO2_O # 1.0*K[PHN3];
[BZOH] BALD + HO = BZCO_O2 # 1.29e-11;
[BZHV] BALD =  # 5.00e-5 /L14;      {BZCHO}
[BZNT] BALD + NO3 = HNO3 + BZCO_O2 # 1.40e-12@1872;
[MAOH] METHACRO + HO = 0.5*RO2_R + 0.416*CO + 0.084*HCHO + 0.416*MEK
+
      0.084*MGLY + 0.5*MA_RCO3 # 1.86e-11@-176;
[MAO3] METHACRO + O3 = 0.008*HO2 + 0.1*RO2_R + 0.208*HO + 0.1*RCO_O2 +
0.45*CO +
      0.2*HCHO + 0.9*MGLY {+ 0.333*HCOOH} # 1.36e-15@2114;
[MAN3] METHACRO + NO3 = 0.5*HNO3 + 0.5*RO2_R + 0.5*CO + 0.5*MA_RCO3
      # 1.50e-12@1726;
[MAOP] METHACRO + O3P = RCHO # 6.34e-12;
[MAHV] METHACRO = 0.34*HO2 + 0.33*RO2_R + 0.33*HO + 0.67*CCO_O2 +
0.67*CO +
       0.67*HCHO + 0.33*MA_RCO3                # 4.10e-6 /L19; {ACROLEIN}
[MVOH] MVK + HO = 0.3*RO2_R + 0.025*RO2_N + 0.675*R2O2 + 0.675*CCO_O2
+
       0.3*HCHO + 0.675*RCHO + 0.3*MGLY # 4.14e-12@-453;
[MVO3] MVK + O3 = 0.064*HO2 + 0.05*RO2_R + 0.164*HO + 0.05*RCO_O2 +
0.475*CO +
       0.1*HCHO + 0.95*MGLY {+ 0.351*HCOOH} # 7.51e-16@1520;
[MVOP] MVK + O3P = 0.45*RCHO + 0.55*MEK # 4.32e-12;
```

```
[MVHV] MVK = 0.3*C_O2 + 0.7*CO + 0.7*PROD2 + 0.3*MA_RCO3 # 2.10e-6/L19;
{ACROLEIN}
[IPOH] ISOPROD + HO = 0.705*RO2_R + 0.006*RO2_N + 0.289*MA_RCO3 +
0.357*CO +
      0.056*HCHO + 0.134*CCHO + 0.015*RCHO + 0.158*MEK + 0.352*PROD2 +
      0.158*GLY + 0.179*MGLY # 6.19e-11;
[IPO3] ISOPROD + O3 = 0.4*HO2 + 0.048*RO2_R + 0.048*RCO_O2 + 0.285*HO +
0.498*CO + 0.125*HCHO + 0.047*CCHO + 0.21*MEK + 0.023*GLY +
0.742*MGLY {+ 0.1*HCOOH + 0.372*RCO_OH} # 4.18e-18;
[IPN3] ISOPROD + NO3 = 0.85*RO2_R + 0.15*MA_RCO3 + 0.609*CO + 0.15*HNO3
+
      0.241*HCHO + 0.233*RCHO + 0.008*MGLY + 0.609*RNO3 # 1.00e-13;
[IPHV] ISOPROD = 1.233*HO2 + 0.467*CCO_O2 + 0.3*RCO_O2 + 1.233*CO +
0.3*HCHO +
      0.467*CCHO + 0.233*MEK                  # 4.10e-6/L19; {ACROLEIN}
[K6OH] PROD2 + HO = 0.379*HO2 + 0.473*RO2_R + 0.07*RO2_N +
0.029*CCO_O2 +
      0.049*RCO_O2 + 0.213*HCHO + 0.085*CCHO + 0.559*RCHO + 0.116*MEK +
      0.329*PROD2 # 1.50e-11;
[K6HV] PROD2 = 0.915*RO2_R + 0.085*RO2_N + 0.677*R2O2 + 0.4*CCO_O2 +
      0.6*RCO_O2 + 0.304*HCHO + 0.163*CCHO + 0.782*RCHO      # 2.00e-2 /L23;
{KETONE}
[RNOH] RNO3 + HO = 0.339*NO2 + 0.113*HO2 + 0.376*RO2_R + 0.172*RO2_N +
      0.597*R2O2 + 0.01*HCHO + 0.44*CCHO + 0.214*RCHO + 0.006*ACET +
      0.177*MEK + 0.048*PROD2 + 0.31*RNO3 # 7.80e-12;
[RNHV] RNO3 = NO2 + 0.341*HO2 + 0.565*RO2_R + 0.094*RO2_N + 0.152*R2O2
+
      0.134*HCHO + 0.431*CCHO + 0.147*RCHO + 0.02*ACET + 0.243*MEK +
      0.436*PROD2                          # 1.0E-03 /L20;       {IC3ONO2}
[D1OH] DCB1 + HO = RCHO + RO2_R + CO # 5.00e-11;
[D1O3] DCB1 + O3 = 1.5*HO2 + 0.5*HO + 1.5*CO + GLY # 2.00e-18;
[D2OH] DCB2 + HO = R2O2 + RCHO + CCO_O2 # 5.00e-11;
[D2HV] DCB2 = RO2_R + 0.5*CCO_O2 + 0.5*HO2 + CO + R2O2 + 0.5*GLY +
0.5*MGLY
# 3.65e-1 /L24;  {MGLY_ABS}   {should this be 3.65E-04 ???}
[D3OH] DCB3 + HO = R2O2 + RCHO + CCO_O2 # 5.00e-11;
[D3HV] DCB3 = RO2_R + 0.5*CCO_O2 + 0.5*HO2 + CO + R2O2 + 0.5*GLY +
0.5*MGLY
      # 7.28e-3/L19; {ACROLEIN}
[c1OH] CH4 + HO = C_O2 # 2.15e-12@1735;
[etOH] ETHENE + HO = RO2_R + 1.611*HCHO + 0.195*CCHO # 1.96e-12@-438;
[etO3] ETHENE + O3 = 0.12*HO + 0.12*HO2 + 0.5*CO + HCHO {+ 0.37*HCOOH}
      # 9.14e-15@2580;
[etN3] ETHENE + NO3 = RO2_R + RCHO # 4.39e-13^2.00@2282;
[etOA] ETHENE + O3P = 0.5*HO2 + 0.2*RO2_R + 0.3*C_O2 + 0.491*CO +
0.191*HCHO +
      0.25*CCHO + 0.009*GLY # 1.04e-11@792;
[isOH] ISOP + HO = 0.907*RO2_R + 0.093*RO2_N + 0.079*R2O2 + 0.624*HCHO +
      0.23*METHACRO + 0.32*MVK + 0.357*ISOPROD # 2.50e-11@-408;
[isO3] ISOP + O3 = 0.266*HO + 0.066*RO2_R + 0.008*RO2_N + 0.126*R2O2 +
```

0.192*MA_RCO3 + 0.275*CO + 0.592*HCHO + 0.1*PROD2 + 0.39*METHACRO +
0.16*MVK {+ 0.204*HCOOH + 0.15*RCO_OH} # 7.86e-15@1912;
[isN3] ISOP + NO3 = 0.187*NO2 + 0.749*RO2_R + 0.064*RO2_N + 0.187*R2O2 +
0.936*ISOPROD # 3.03e-12@448;
[isOP] ISOP + O3P = 0.01*RO2_N + 0.24*R2O2 + 0.25*C_O2 + 0.24*MA_RCO3 +
0.24*HCHO + 0.75*PROD2 # 3.60e-11;
[A1OH] ALK1 + HO = RO2_R + CCHO # 1.002E-11@1093.;
[A2OH] ALK2 + HO = 0.246*HO + 0.121*HO2 + 0.612*RO2_R + 0.021*RO2_N +
0.16*CO +
0.039*HCHO + 0.155*RCHO + 0.417*ACET + 0.248*GLY {+ 0.121*HCOOH}
9.872E-12@671.;
[A3OH] ALK3 + HO = 0.695*RO2_R + 0.069*RO2_N + 0.559*R2O2 + 0.236*TBU_O
+
0.026*HCHO + 0.446*CCHO + 0.122*RCHO + 0.024*ACET + 0.333*MEK
1.019E-11@434.;
[A4OH] ALK4 + HO = 0.836*RO2_R + 0.142*RO2_N + 0.937*R2O2 + 0.011*C_O2 +
0.011*CCO_O2 + 0.002*CO + 0.024*HCHO + 0.455*CCHO + 0.244*RCHO +
0.452*ACET + 0.11*MEK + 0.125*PROD2 # 5.946E-12@91.;
[A5OH] ALK5 + HO = 0.655*RO2_R + 0.345*RO2_N + 0.95*R2O2 + 0.026*HCHO +
0.099*CCHO + 0.204*RCHO + 0.072*ACET + 0.089*MEK + 0.418*PROD2
1.112E-11@52.;
[B1OH] ARO1 + HO = 0.224*HO2 + 0.765*RO2_R + 0.011*RO2_N + 0.057*PROD2
+
0.116*GLY + 0.122*MGLY + 0.013*PHEN + 0.211*CRES + 0.06*BALD +
0.485*DCB1 + 0.111*DCB2 + 0.052*DCB3 # 5.910E-12;
[B2OH] ARO2 + HO = 0.187*HO2 + 0.804*RO2_R + 0.009*RO2_N + 0.097*GLY +
0.287*MGLY + 0.087*BACL + 0.187*CRES + 0.05*BALD + 0.561*DCB1 +
0.099*DCB2 + 0.093*DCB3 # 2.640E-11;
[O1OH] OLE1 + HO = 0.91*RO2_R + 0.09*RO2_N + 0.206*R2O2 + 0.732*HCHO +
0.294*CCHO + 0.497*RCHO + 0.005*ACET + 0.119*PROD2 # 7.095E-12@-
451.;
[O1O3] OLE1 + O3 = 0.155*HO + 0.056*HO2 + 0.022*RO2_R + 0.001*RO2_N +
0.076*C_O2 + 0.345*CO + 0.5*HCHO + 0.154*CCHO + 0.363*RCHO +
0.001*ACET {+ 0.185*HCOOH + 0.05*CCO_OH + 0.335*RCO_OH}
2.617E-15@1640.;
[O1N3] OLE1 + NO3 = 0.826*RO2_R + 0.174*RO2_N + 0.489*R2O2 + 0.009*CCHO
+
0.038*RCHO + 0.024*ACET + 0.512*RNO3 # 4.453E-14@376.;
[O1OA] OLE1 + O3P = 0.45*RCHO + 0.437*MEK + 0.113*PROD2 # 1.074E-
11@234.;
[O2OH] OLE2 + HO = 0.919*RO2_R + 0.081*RO2_N + 0.001*R2O2 + 0.244*HCHO
+
0.733*CCHO + 0.512*RCHO + 0.127*ACET + 0.072*MEK + 0.061*BALD +
0.025*METHACRO + 0.025*ISOPROD # 1.743E-11@-384.;
[O2O3] OLE2 + O3 = 0.378*HO + 0.003*HO2 {+ 0.033*RO2_R + 0.002*RO2_N} +
0.137*R2O2 + 0.197*C_O2 + 0.137*CCO_O2 {+ 0.006*RCO_O2 + 0.265*CO}
+
0.269*HCHO + 0.456*CCHO + 0.305*RCHO + 0.045*ACET + 0.026*MEK +
{0.006*PROD2 +} 0.042*BALD + 0.026*METHACRO {+ 0.073*HCOOH +
0.129*CCO_OH + 0.303*RCO_OH} # 5.022E-16@461.;

```
[O2N3] OLE2 + NO3 = 0.392*NO2 + 0.443*RO2_R + 0.135*RO2_N + 0.712*R2O2 +
      0.03*C_O2 + 0.079*HCHO + 0.508*CCHO + 0.151*RCHO + 0.102*ACET +
      {0.001*MEK +} 0.015*BALD + 0.048*MVK + 0.321*RNO3 # 7.265E-13;
[O2OA] OLE2 + O3P = 0.013*HO2 + 0.012*RO2_R + 0.001*RO2_N + 0.012*CO +
      0.069*RCHO + 0.659*MEK + 0.259*PROD2 + 0.012*METHACRO # 2.085E-11;
[t1OH] TERP + HO = 0.75*RO2_R + 0.25*RO2_N + 0.5*R2O2 + 0.276*HCHO +
      0.474*RCHO + 0.276*PROD2 # 1.83e-11@-449;
[t1O3] TERP + O3 = 0.567*HO + 0.033*HO2 + 0.031*RO2_R + 0.18*RO2_N +
      0.729*R2O2 + 0.123*CCO_O2 + 0.201*RCO_O2 {+ 0.157*CO} + 0.235*HCHO
+
0.205*RCHO + 0.13*ACET + 0.276*PROD2 {+ 0.001*GLY} + 0.031*BACL +
{0.103*HCOOH + 0.189*RCO_OH} # 1.08e-15@821;
[t1N3] TERP + NO3 = 0.474*NO2 + 0.276*RO2_R + 0.25*RO2_N + 0.75*R2O2 +
      0.474*RCHO + 0.276*RNO3 # 3.66e-12@-175;
[t1OP] TERP + O3P = 0.147*RCHO + 0.853*PROD2 # 3.27e-11;
|
```

COV presentes na cidade do Rio de Janeiro

ESPECIAÇÃO
DE COV
ESTAÇÃO MÓVEL
SMAC
CAMPUS DA UERJ -
MARACANÃ

Amostras coletadas entre 6 as 9 horas segundo TO-15

mg/m3

COV	03/01/2012	04/01/2012	09/01/2012	16/01/2012	27/01/2012	02/02/2012	média
1,1-dimetilciclopropano	20,78	41,99	22,88	40,43	37,65	38,90	33,77
tolueno	27,70	36,21	24,89	34,88	37,30	39,94	33,49
benzeno	18,77	39,44	19,96	34,40	36,61	40,13	31,55
hexano	24,66	34,61	29,09	27,78	33,28	30,22	29,94
2-metil pentano	28,88	32,00	24,44	30,26	28,85	29,99	29,07
isopentano	27,93	27,08	22,31	26,51	27,79	29,68	26,88
3-metil pentano	22,78	30,06	16,66	30,64	34,04	24,48	26,44
p-xileno	14,48	22,59	13,27	22,10	24,12	26,36	20,49
metilciclopentano	16,61	27,88	11,99	19,80	22,35	23,34	20,33
formaldeído	14,11	21,85	16,80	21,16	23,11	24,54	20,26
pentano	19,52	19,88	21,66	19,89	18,48	20,06	19,92
trans-2-penteno	19,96	20,55	14,56	16,73	21,03	24,61	19,57
butano	17,81	19,97	15,56	18,88	20,01	22,34	19,10
m-xileno	12,21	20,64	15,21	19,04	22,02	23,31	18,74
ciclopentano	12,28	20,07	16,88	24,12	22,81	15,48	18,61
2,3-dimetilbutano	12,26	21,22	10,78	20,13	19,75	19,09	17,21
o-xileno	13,34	19,66	12,42	16,61	17,47	18,88	16,40
acetaldeido	7,83	18,92	9,14	18,94	20,70	22,48	16,34
cis-2-penteno	14,90	17,78	9,80	16,32	18,64	18,40	15,97
2,2-dimetilbutano	5,73	19,03	7,68	14,38	17,07	19,48	13,90
2-metil-2-buteno	14,59	14,69	11,88	9,44	11,43	16,11	13,02
etil benzeno	7,75	16,06	8,85	11,32	14,66	17,31	12,66
ciclohexano	5,66	12,21	8,41	16,11	13,27	14,84	11,75
acetona	6,10	9,22	6,46	8,23	8,45	9,71	8,03
ciclopenteno	8,87	9,49	3,38	6,77	6,43	10,12	7,51
2-metil hexano	4,38	8,73	5,01	7,87	8,58	9,09	7,28
estireno	5,85	7,59	4,41	7,67	8,80	9,10	7,24
isopreno	3,39	9,78	3,55	6,63	9,67	10,04	7,18
3-hexeno	2,54	9,47	4,56	8,07	8,13	9,09	6,98
trans-2-buteno	6,78	7,69	4,89	5,76	7,17	7,92	6,70
penteno	8,92	6,58	4,12	5,81	5,42	7,04	6,32
3-metil hexano	3,97	7,15	4,40	6,79	7,04	7,65	6,17
1-metil-3-propil benzeno	2,01	7,01	4,89	6,73	7,17	7,75	5,93
cis-2-buteno	4,14	6,94	5,11	3,31	6,65	7,76	5,65
butanal	3,11	6,99	3,15	5,48	6,20	7,42	5,39

1,3,5 trimetil benzeno	3,41	5,90	3,55	5,17	5,63	6,33	5,00
1,2,4 trimetil benzeno	3,27	5,14	4,70	5,02	5,54	5,79	4,91
1,2,3-trimetil benzeno	3,27	5,49	4,05	5,76	4,52	4,92	4,67
3-metil-1-buteno	3,98	4,70	4,04	4,74	4,80	5,70	4,66
metil ciclohexano	3,27	4,95	2,44	4,68	5,34	5,83	4,42
1-buteno	4,04	4,41	3,76	4,17	4,67	5,42	4,41
2-metil-1-penteno	2,49	5,19	3,33	4,76	4,95	5,29	4,34
3-metil-2-penteno	2,15	3,12	2,47	5,76	6,36	4,85	4,12
naftaleno	2,89	3,41	3,03	6,11	6,14	3,09	4,11
4-metil-2-penteno	2,08	5,01	2,87	3,74	4,69	5,53	3,99
1,3-butadieno	3,12	4,87	3,09	3,52	3,76	4,50	3,81
propanal	2,34	4,38	2,16	3,76	4,09	5,08	3,64
isopropil benzeno	3,03	4,17	3,18	3,87	3,88	3,65	3,63
hexeno	3,94	4,30	0,00	2,34	4,77	4,87	3,37
2,3-dimetilpentano	1,55	4,31	2,06	3,65	3,80	4,58	3,33
2-metil-heptano	1,92	3,37	2,33	3,83	3,35	4,04	3,14
heptano	2,01	3,66	2,59	3,09	3,41	3,07	2,97
benzaldeído	2,07	3,75	1,56	3,07	3,28	3,71	2,91
1-etil-4-metil benzeno	1,06	3,16	1,55	1,38	3,03	3,47	2,28
1-etil-3-metil benzeno	1,95	2,74	1,32	1,69	2,79	3,05	2,26
propil benzeno	2,81	2,36	1,26	1,64	1,97	2,76	2,13
cis-1,3-dimetilpentano	1,87	1,71	2,21	1,98	2,53	2,29	2,10
decano	0,00	1,76	2,22	2,64	2,10	2,43	1,86
3-metil-heptano	1,64	2,17	0,91	1,67	1,89	2,65	1,82
1-etil-2-metil benzeno	1,77	1,08	1,88	1,42	1,67	2,88	1,78
4-etil 1,2 dimetil benzeno	1,77	1,50	2,41	1,39	1,65	1,84	1,76
isobutano	0,00	1,81	0,00	1,47	1,77	2,04	1,18
nonano	0,00	2,11	0,00	0,00	1,12	1,65	0,81
TOTAL	**504,30**	**751,56**	**484,02**	**681,31**	**735,65**	**773,97**	**10,40**